2 ej



Universidad Nacional Autónoma de México

FABRICACION DE PARAFORMALDEHIDO EN MEXICO

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el título de Ingeniero Químico presentan: Sergio Rubén Martínez Guerrero Rafael Gamboa Tirado





UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

FABRICACION DE PARAFORMALDEHIDO EN MEXICO

INDICE

ı.	GEN	ERALIDADES		PAG.		
	a) b) c) d) e)	Historia Descripción Propiedades Físicas Propiedades Químicas Toxicidad		I - 1 I - 2 I - 4 I - 7 I - 22		
11.	USO	S Y APLICACIONES				
		Petroquímica Especialidades Químicas Otras Industrias		II - 2 II - 22 II - 24		
III.	ESTUDIO DE MERCADO					
	c)	Importaciones Fabricación Nacional Demanda Nacional Exportaciones Conclusiones		III - 1 III - 3 III - 3 III - 8 III - 10		
ıv.	TECNOLOGIA Y PROCESO					
	a)	Método de Obtención Programa de Fabricación Diagrama de Bloques Diagrama de Distribución de Plan Diagrama de Flujo Isométrico Seguridad	nta	IV - 1 IV - 13 IV - 18 IV - 45 IV - 46 IV - 47		
v.	PREMISAS PARA EVALUACION DE FACTIBILIDAD					
	a) b) c)	Inversión en activos fijos Costos y gastos Capital de trabajo		V - 1 V - 3 V - 7		

		PAG.		
	 d) Volúmenes y precios de ventas e) Escenario de variables macroeconómicas 	V - 7 V - 8		
VI.	EVALUACION DE FACTIBILIDAD			
	 a) Elementos de evaluación b) Estados de resultados proforma c) Flujo de efectivo d) Evaluación de resultados y análisis de sensibi e) Conclusiones 	VI - 1 VI - 2 VI - 3 VI - 4 VI - 5		
VII	BIBLIOGRAFIA			
	 a) Folletos b) Artículos y Revistas Especializadas c) Patentes d) Libros de Consulta c) Tesis Profesional 	VII - 1 VII - 1 VII - 2 VII - 3 VII - 3		
VIII	APENDICE			
	Simbología utilizada	VIII - 1		

CAPITULO I

GENERALIDADES

a) HISTORIA

En 1850 Buterov lo preparó por primera vez, destilando al vacío una solución de formaldehído, sin embargo, debido a un error en la determinación de la den sidad de vapor, llegó a la conclusión de que se trataba de dioximetileno.

En 1869 Hoffman descubrió que cuando se evaporaba el polímero obtenido por -Buterov, se lograba la obtención de formaldehído y supuso que se trataba de un trimero llamado trioximetileno, como resultado de esta incorrecta suposición el término trioximetileno ha sido usado en numerosas ocasiones para describir al paraformaldehído.

En 1888 Tollens y Mayer aplican por primera vez el término paraformaldehído al residuo polimérico que resulta cuando una solución de formaldehído es eva porada. En 1890 Losekan descubrió que este polímero contenía agua en combinación y concluyó que se trataba de un polímero hidratado cuya fórmula era - $(CH_2O)_6H_2O$.

Es Depipén en 1897 quien a través de un estudio exhaustivo de los polímeros del formaldehído concluyó que el paraformaldehído era una mezcla de hidratos poliméricos cuya fórmula promedio podría expresarse $(\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}_2\text{O}$ y que se formaba por condensación del metilenglicol.

Proponiendo la siguiente reacción:

$$n \text{ CH}_2 \text{ (OH)}_2 \longrightarrow \text{(CH}_2 \text{O)} _{n} \text{H}_2 \text{O} + n-1 \text{ (H}_2 \text{O)}$$

Esta teoría fue aceptada durante muchos años hasta que en un artículo recien te que resume algunos avances de la década 1960-1970, realizados por Kern, Cherdron y Jaacks, derivados de los estudios de Rayos X, demostraron una es tructura cristalina, cuya unidad estructural era (CH₂0)₄ y reportaron muestras de polímeros que contienen 8 unidades, o sea, 32 (CH₂0) grupos por molécula.

En estudios más recientes podemos encontrar evidencia de una descripción más detallada que nos lleva a pensar que lo que Tollens y Mayer describieron como un polímero y que llamaron paraformaldehído, es en realidad una mezcla de polímeros, cuya composición depende de la forma de obtención.

b) DESCRIPCION

Para poder dar una descripción razonablemente clara del paraformaldehído, par tiremos de las características de polimerización del formaldehído.

Fundamentalmente existen 2 tipos de polímeros derivados del formaldehído;

Aún cuando estos tipos son conocidos como polímeros de formaldehído, el término sólo se emplea a los del primer tipo, los cuales son conocidos generalmente como polioximetilenos, son polímeros reversibles (es decir, capaces de volver a la forma de monómero), y reaccionan químicamente como una forma sólida del formaldeído.

Representativos del segundo prupo son los polihidroxialdebídos, son polímeros prácticamente irreversibles y generalmente las reacciones que producen son del tipo aldol.

Los polioximetilenos se dividen en dos grandes grupos, lineales y cíclicos - (incluyen trioxano y tetraoxano). Para fines prácticos, los polímeros lineales del formaldehído pueden ser divididos en:

- De bajo peso molecular, los cuales son obtenidos de soluciones acuosas de formaldehído, mediante reacciones de condensación o de adición de metilenglicol.
- De alto peso molecular, los cuales se obtienen por la polimerización del monómero anhidro.

Los polímeros de bajo peso molecular son sólidos quebradizos, cuyo principal valor es que depolímerizan rápidamente y son útiles, cuando se requiere un producto libre de agua.

En cambio los polímeros de alto peso molecular son caracterizados por sus - propiedades plásticas, de hecho, las investigaciones flevadas a cabo durante más de 25 años culminaron en el desarrollo de polioximetilenos estables que dieron origen a la familia de resinas llamadas acetales, las cuales han tenido un gran desarrollo hasta nuestros días.

Dentro de los polímeros lineales del formaldehido se encuentran los polixi metilenglicoles y sus derivados que quimicamente son polímeros hidratados y estructuralmente similares al metilenglicol. Esta similitud se muestra a continuación:

NOMBRE

FORMULA ESTRUCTURAL

Metilenglicol	но-сн ₂ -он
Dioximetilenglicol	HO-CH ₂ -O-CH ₂ -OH
Trioximetilenglicol	HO-CH ₂ -O-CH ₂ -O-CH ₂ -OH
Tetraoximetilenglicol	но-си ₂ -о-си ₂ -о-си ₂ -о-си ₂ -он
Polioximetilenglicol	но (СН ₂)n-ОН

Aún cuando algunos de los polioximetilenglicoles han sido aislados en estado prácticamente puro, generalmente se encuentran en mezclas y el contenido de formaldehído de las mismas es una medida del grado de polimerización.

Partiendo del peso molecular, propiedades físicas y métodos de obtención, los polioximetilenglicoles son clasificados en tres grupos:

- 1. Inferiores u oligooximetilenglicoles
- 2. Paraformaldehido
- 3. Alfa polioximetilenos

Esta clasificación es usada en realidad para fines de estudio general, yaque no hay una división clara y precisa entre los diferentes grupos.

En general los polioximetilenglicoles tienen la apariencia de polvos blancos con fuerte olor a formaldehído y sus propiedades tales como puntos de fusión solubilidad, reactividad química, etc., varían de acuerdo a su peso molecular. Conforme su grado de polimerización aumenta, es decir aumenta el valor de n en la fórmula $HO-(CH_2-O)n-H$, se incrementa el contenido de formalde hído, aproximándose a 100% y las propiedades físicas y químicas se asemejan a las de los polioximetilenos.

Concluyendo, desde el punto de vista químico, el paraformaldehído, ese "residuo polimérico resultado de la evaporación de una solución de formaldehído" de la que nos reportan Tollens y Mayer en 1888, es una mezcla de polioximetil englicoles, con un alto contenido de formaldehído (90-99%) donde su complemento es agua en cualquiera de sus formas libre y combinada.

Para fines prácticos y desde el punto de vista comercial, el paraformaldehído se presenta en hojuelas que contienen un mínimo de 91% de formaldehído o en polvo con un contenido mínimo de 95%, y existen también en muy pequeña es cala grados especiales con un contenido superior al 98% de formaldehído.

c) PROPIEDADES FISICAS

APARIENCIA.- El paraformaldehído es un sólido incoloro que puede ser presentado como trozo, escamas o polvo fino de olor punzante característico del formaldehído gaseoso o en solución.

RANGO DE FUSION. - Cuando se calienta en un tubo sellado el paraformaldehído funde en un rango de 120° C a 170° C. El punto de fusión es un indicador - del grado de polimerización. El límite inferior de este rango (120° C) es ligeramente más alto que el de el paraoctooximetilenglicol HO-(CH₂O)₈-H. Asimismo el límite superior se aproxima al del alfapolioximetileno HO-(CH₂O)₁₀₀-H, de hecho el grado de polimerización de diferentes polímeros de paraformalde hído puede ser estimado a "grosso modo" por el rango en el cual funde.

SOLUBILIDAD. - El paraformaldehído se disuelve lentamente en agua fría y más rápidamente en agua caliente, las soluciones de paraformaldehído obtenidas -

por éstos métodos, son idénticas a las obtenidas disolviendo formaldebido ga seoso en agua.

Una solución que contenga 28% de formaldehído se obtiene agitando con agua a 18° C durante 5 semanas, pero se requieren sólo una a dos horas a la tempera tura de reflujo a cualquier concentración, sin embargo éstas soluciones pre sentan turbiedad debido a impurezas (alumina y posiblemente fracciones de al to peso molecular) por lo que hay que filtrarlas.

El efecto de la temperatura y otras variables en la disolución de paraformal hído en agua ha sido estudiada en detalle por Lobering y de acuerdo a sus in vestigaciones el coeficiente de temperatura para la velocidad de disolución entre 12° C y 28° C es de 2.53 por cada 10° de aumento de temperatura. Este coeficiente se incrementa rápidamente con el aumento de temperatura, por ejem plo en el rango de 32° C a 37° C es de 8.39. El calor de formación calcula do para el rango de 21° C a 28° C, es de 14.5 kcal/mol (de CH₂O), y para el rango de 32.2° C a 37° C es de 54.2 kcal/mol (de CH₂O).

Los alcalis y los ácidos diluídos aceleran marcadamente la velecidad de disolución, la cual tiene un límite inferior entre los valores de $_{p}$ H 2 a 5 incrementándose rápidamente al rebasar estos límites.

Las mediciones de la rapidez de disolución de paraformaldehído en agua indican que a bajas concentraciones las reacciones involucradas son monomoleculares, lo cual es lógico para reacciones de depolimerización, sin embargo conforme la concentración de formaldehído se incrementa, se complica debido a reacciones reversibles de alto orden, en general condensaciones de polioximetil engliceles disueltos a homólogos más altos.

Para fines prácticos se supone que la cinética de soluciones de paraformalde hído es aquella que se presenta cuando las soluciones son diluídas. Bajo es ta premisa, el mecanismo de la depolimerización hidrolítica difiere para medios ácidos y medios alcalinos.

En condiciones alcalinas los grupos hidroxilos terminales son degradados paso a paso con fraccionamiento sucesivo en unidades de formaldehído de los -

grupos terminales de las moléculas lineales.

En condiciones ácidas las ligaduras de oxígeno de las cadenas son atacadas - con fraccionamiento de las meléculas en partes más pequeñas. Esta teoría se basa en el hecho de que los esteres de polioximetilenglicoles no son disuel tos por alcalis acuosos, mientras que ellos son fácilmente atacados por áci dos diluídos.

Así como el rango de fusión puede ser una medida del grado de polimerización, bajo condiciones iguales la velocidad de disolución del paraformaldehído - puede ser otra manera de medir el grado de polimerización.

PUNTO DE INFLAMACION Y DE IGNICION. - El paraformaldehído es un combustible sólido, cuyo punto de inflamación se reporta en 71° C (160° F) por el método de copa cerrada y de 93° C (199° F) por el método de copa abierta. En cuan to al punto de ignición los estudios reportan un valor de 410° C (770° F) en paraformaldehído sólido con una energía mínima de ignición de 20 joules y una concentración explosiva mínima de 0.04 onzas/pié cúbico.

En la literatura comercial de Celanese Chemical Company se reporta una temperatura de autoignición (sin describir el método) de 300° C.(1)

Para concluir, después de la descripción de las propiedades físicas más im portantes, reproducimos la tabla resumen de propiedades del paraformaldehído publicadas por la M.C.A. (Manufacturing Chemist Association) en su manual - SD-6. (4)

PARAFORMALDEHIDO

Nombre químico:

Paraformaldehído Paraformaldehído

Nombre común: Fórmula:

но (сн₂о)_пн

PROPIEDADES

Apariencia:

Polvo suave y fino como talco/hojuelas sólidas fuertemente pulverizadas.

(1) (4) Bibliografía.

1 - 6

Color:

Blanco

Densidad:

1.46 gm/ml

Calor de combustión:

120.05 Kcal/molequivalente (CH₂0), 98%

formaldehido.

Temperatura de ignición:

410° C (770° F) nube de polvo

Rango de fusión:

120 a 180° C (248 a 356° F) tubo sella

do, sublima a 150° C (302° F)

Olor:

Punzante e irritante, a monómero de for

maldehido:

Presión de vapor:

Seco. Punto de rocio.

mm de Hg a 30° C mm de Hg a 60° C 1 3 5 15

Límite de explosividad (gas)

7%-73% por volumen en aire

Punto de inflamación:

80° C (175° F) copa cerrada 93° C (199° F) copa abierta

Temperatura de autoignición

300° C (572° F)

d) PROPIEDADES QUIMICAS

El paraformaldehído es sumamente activo y se combina químicamente con casitodos los tipos de compuestos orgánicos, con excepción de las parafinas. Pue
de emplearse en forma de monómero anhidro, solución o polímero con resultados
equivalentes. En general la forma usada tiene importancia por su efecto so
bre la rapidez de la reacción. Las formas monómeras y polímeras tienen valor
especial cuando no conviene la presencia de agua. Las soluciones y los polímeros son menos activos que el monómero, ya que representan potenciales de energía más bajos por haber reaccionado el aldehído consigo mismo o con el agua.

Para simplificar este capítulo, todas las reacciones las consideramos de for maldehído (Formol) independientemente de que se trate de monómero anhidro, - solución o polímero, dado que los resultados son equivalentes.

El paraformaldehído difiere en su reactividad y otros aspectos a compuestos que contienen el grupo carbonilo.



Estas diferencias se deben a su naturaleza única de estructura química; en - las cetonas el grupo carbonilo está unido a dos átomos de carbono; en otros aldehídos está unido a un átomo de carbono y a uno de hidrógeno; en el formal dehído está unido a dos átomos de hidrógeno y como resultado las propiedades del grupo carbonilo en el formaldehído no están modificadas por la presencia de otros radicales.

ESTABILIDAD QUIMICA Y DESCOMPOSICION:

A pesar de su tendencia a formar polímeros reversibles, el formaldehído posee un sorprendente grado de estabilidad química.

Steacie y Calvert han encontrado que, monóxido de carbono y metanol son los principales productos en una reacción de descomposición lenta que ocurre en el rango de 150° C a 350° C.

A temperaturas más altas el formaldehído se descompone casi exclusivamente en monóxido de carbono e hidrógeno.

La luz ultravioleta descompone el formaldehído en monóxido de carbono e hidro geno a temperaturas ordinarias. La investigación sobre los subproductos de la fotólisis a temperaturas entre 20° C y 300° C indican las siguientes reacciones:

Las energías de activación para las reacciones (2) y (3) son 5 y 13 Kcal respectivamente. Una longitud de onda de 3650 A es suficiente para romper la primera ligadura carbono-hidrógeno.

REACCIONES DE OXIDACION Y REDUCCION

El paraformaldehído por oxidación controlada se transforma en dióxido de carbono y agua, en condiciones menos severas se convierte en ácido fórmico, apareciendo también como productos de la oxidación monóxido de carbono y algunos derivados peroxigenados.

La oxidación térmicamente activa produce las siguientes reacciones:

$$CH_2O + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2 O \dots (1)$$

$$CH_2O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO + H_2O \dots (2)$$

Las reacciones en el rango de temperatura de 325° C a 370° C son homogéneas y ocurren al mismo tiempo con tendencia a favorecerse la (2). La energía de activación para estas reacciones es de 21 Kcal.

La oxidación fotoquímica fue demostrada por Patat y ha sido corroborada por otros investigadores, llegando a la conclusión de que los productos finales en este tipo de reacciones son óxidos de carbono, ácido fórmico, hidrógeno y agua. Las reacciones fotoquímicas se convierten en reacciones térmicas a tem peraturas superiores a 275° C.

En reacción de reducción el formaldehído se convierte a metanol:

$$CH_2O + H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Los resultados óptimos de esta reacción se logran bajo las siguientes condiciones: pH 6 a 9, temperatura 50° C - 150° C, presión de 200 a 600 atmósferas y concentración de catalizador (Niquel Raney, cobalto finamente dividido y cobre cromito) entre 1 y 10%.

REACCIONES DE FORMALDEHIDO CON FORMALDEHIDO

Este tipo de reacciones incluyen la de Canizzaro, la de Tischenko, las de t<u>i</u>

po aldol y la de polimerización. Analizaremos las tres primeras, ya que la última será tratada exhaustivamente en el Capítulo IV.

REACCION DE CANIZZARO. - Esta reacción involucra la reducción de una molécula y la oxidación de otra.

$$2 \text{ CH}_2\text{O (AQ)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCOOH}$$

Si bien esta reacción es normalmente catalizada por álcalis también toma $l\underline{u}$ gar cuando el formaldehído es calentado en presencia de ácidos.

El formaldehído, como no posee átomos de alfa-hidrógenos, normalmente no - puede efectuar condensaciones ordinarias del tipo aldol, pero se puede lo grar una reacción casi cuantitativa catalizándola.

El mecanismo de reacción, al menos en condiciones alcalinas, ha sido reporta do que implica la liberación de hidrógeno, el cual reduce el formaldehído no reaccionado a metanol.

$$\operatorname{CH}_2$$
O (AQ) + Na OH \longrightarrow HCOOONa + H $_2$
H $_2$ + CH $_2$ O (AQ) \longrightarrow CH $_3$ OH

Es interesante hacer notar que el Niquel finamente dividido acelera la reacción. Las investigaciones de Pajunen y Martin indican que la reacción de Ca nizzaro puede ser interpretada como la suma de tercer y cuarto orden.

REACCION DE TISCHENKO. - Polímeros del formaldehído reaccionan con metilato de aluminio o magnesio para formar formato de metilo.

El formato de metilo puede ser obtenido también calentando para formaldehído sólo o en presencia de ácido sulfúrico.

CONDENSACIONES DEL TIPO ALDOL:

Si bien el formaldehido no posee átomos de alfa-hidrógeno y consecuentemente no puede dar condensaciones tipo aldol, hidroxialdehidos, hidroxicetonas --

y azúcares son formados por reacciones análogas bajo ciertas condiciones. En formaldehído acuoso esta reacción es favorecida por agentes alcalinos; solución de formaldehído anhidro en alcoholes, glicoles o glicerol también dan este tipo de reacciones pero en presencia de ácidos orgánicos débiles; también existe evidencia de que la luz ultravioleta transformará el dióxido de carbono y agua en formaldehído, y a su vez éstas moléculas son convertidas - a carbohido atos.

Si bien los azúcares son el producto predominante en esta condensación el al dehído glicólico (que ha sido aislado) es aparentemente el producto primario de la condensación.

$$2CH_20 \longrightarrow CH_2 - CHO$$

El hecho de que productos parecidos al azúcar pueden ser producidos por con densación del formaldehído fue observado primeramente por Buterov en 1861. Loew posteriormente aisló una miel dulce que reduce el licor de Fehling pero es ópticamente inactiva; esta miel que Loew obtuvo al 75% de rendimiento la identificó como una mezela de azúcares de hexosa (Formosa) y tiene la fórmula empírica ${\rm C_6H_{10}O_5}$.

REACCIONES DEL FORMALDEHIDO CON AGENTES INORGANICOS

REACCIONES CON ALCALIS. — Como ya hemos visto anteriormente, los álcalis tie nen una acción preponderante cuando son usados como catalizadores con el formaldehído y nos pueden dar las siguientes reacciones:

Polimerización y depolimerización Reacción de Canizzaro Condensación tipo Aldol

SALES METALICAS.- La utilización de formaldehído como un agente reductor en la producción de recubrimientos metálicos (como los espejos de plata) en la cual el metal es precipitado como un recubrimiento terso sobre una superficie no metálica es bien conocida.

CON AMONIACO. - El formaldehído y el amoniaco reaccionan para formar hexame tilentetramina en rendimientos cuantitativos:

CON CIANURO DE HIDROGENO Y CIANURO .-

$${\rm CH_2O}$$
 (AQ) + HCN \longrightarrow HO-CH $_2$ -CN Clicolonitrilo

CON MONOXIDO DE CARBONO.- A presiones de 300 atmósferas el monóxido de carbono - reacciona con el formaldehído acuoso en la presencia de un catalizador ácido para producir ácido glicólico en un alto rendimiento.

$$CH_2O$$
 (AQ) + CO + H_2O \longrightarrow CH_2OH - $COOH$

CON PEROXIDOS.- Bajo condiciones alcalinas, el formaldehído se oxida rápido y continuamente con el peróxido de hidrógeno para producir formato de sodio y evolución de hidrógeno.

$$2CH_2O$$
 (AQ) + H_2O_2 + $2NaOH$ \longrightarrow $2HCOONa$ + $2H_2O$ + H_2

CON SULFURO DE HIDROGENO Y SULFUROS se obtiene polisulfuro de metileno por - la reacción de formaldehído y sulfuro de sodio dando un polvo amorfo e incoloro que se vuelve plástico y ahulado cuando se calienta.

CON DIOXIDO DE ASUFRE Y SULFITOS. - El dióxido de azufre se disuelve rápida mente en formaldehído acuoso con desprendimiento considerable de calor.

$$\text{CH}_2\text{O} \text{ (AQ)} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{HO-CH}_2\text{SO}_3\text{H}$$

Aún cuando este ácido es inestable, su sal de sodio es estable para producir bisulfito de sodio y formaldehido.

$$\mathsf{HOCH}_2\mathsf{Na}\ \mathsf{SO}_3\mathsf{H}_2\mathsf{O}$$

CON ACIDOS.- Con ácido sulfúrico: Cuando se adiciona ácido sulfúrico a so luciones concentradas de formaldehído funciona como catalizador para polime rización rápidamente. Los polioximetilenos son precipitados sobre formalde hído caliente, actúa como un catalizador de la reacción de Canizzaro.

Paraformaldehído reacciona con ácido sulfúrico fumante a 60-70° C para producir sulfato de metileno a 65% de conversión.

CON ACIDO MITRICO. - A temperaturas ordinarias el ácido nítrico reacciona - violentamente con el formaldehido oxidándolo a bióxido de carbono y agua.

Se han desarrollado métodos seguros para la descomposición de ácido nítrico con formaldehído para usarlo en el tratamiento químico de combustibles de — energía atómica.

CON HIDRACIDOS HALOGENOS.- Reacciona con el ácido clorhídrico para formar dicloro-metileter.

$$2 \text{CH}_2 \text{O (AQ)} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{Cl-CH}_2 \text{-OCH}_2 \text{-Cl} + \text{H}_2 \text{O}$$

También la adición de pequeñas cantidades de ácido clorhídrico a soluciones concentradas de formaldehído resultan en la formación y precipitación de paraformaldehído.

CON HALOCENOS.-En la luz el paraformaldehído reacciona con el cloro para formar fosgeno.

$$3Cl_2 + 2 CH_2O (P) \longrightarrow COCl_2 + CO + 4HC1$$

REACCIONES DEL FORMALDEHIDO CON COMPUESTOS HIDROXIALIFATICOS:

CON ALCOHOLES. — Forma hemiformales, con desprendimiento de calor y metanol se desprenden 15 Kcal cuando un gramo de Mol de formaldehído gaseoso—se—di suelve. Hemiformales y polioximetilen-hemiformales están presentes en las soluciones de paraformaldehído alcohólico; tal como sucede con metilenglicol y polioximetilenglicoles en las soluciones de formaldehído en agua, las reacciones de equilibrio son las siguientes:

La existencia de los hemiformales explica las dificultades que siempre se en cuentran en separar el formaldehído de alcoholes u otros hidroxicompuestos - por puros métodos físicos, bajo condiciones neutras o alcalinas; los hemiace tales son el único producto de reacción entre formaldehído y alcoholes, sin embargo bajo condiciones ácidas se producen acetales de formaldehído (o formales) con liberación de agua según la reacción:

$$\text{CH}_3\text{-OCH}_2\text{-OH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{-OCH}_2\text{-OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

El paraformaldehído es una excelente materia prima para preparación de forma les.

PUNTOS DE EBULLICION DE FORMALES

Dimetil	42°	C
Metiletil	67°	С
Dietil	890	C
Diisopropil	1190	C
Dipropil	1410	C
Diisobutil	164°	C
Dibencil	280°	C
Dioctil	360°	С

GLICOLES Y GLICEROL. - Las reacciones de glicoles con formaldehído son similares a aquellas de alcoholes simples excepto que se obtienen formales poliméricos y cíclicos.

COMPUESTOS POLIHIDROXILICOS.— Se obtienen usando alcoholes polihidroxílicos (o compuestos que contengan éstos) de la misma manera que los formales monocíclicos simples. En general, éstos compuestos son sólidos cristalinos:

Pentaeritritol. manitol, sorbitol. alcohol polivinílico, almidones y celulosa - son ejemplos de estas reacciones.

MERCAPTANOS. Las reacciones del formaldehído con thicalcoholes o mercapta nos son similares en muchos aspectos a aquellas tratadas con los alcoholes. Mercaptales o metilenditiol son formados en la reacción.

REACCIONES DEL FORMALDEHIDO CON ALDEHIDOS Y CETONAS:

Reacciones de formaldehido con acetaldehido:

Reacciones en solución acuosa. - Cuando se adiciona hidróxido de calcio a una solución acuosa que contenga una mol de acetaldehído y al menos 4 moles de formaldehído se forma el alcohol tetrahídrico pentaeritritol, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$\text{CH}_3\text{-CHO} + 4 \text{ CH}_2\text{O} \text{ (AQ)} + \frac{1}{2} \text{ Ca } \text{ (CH)}_2 \longrightarrow \text{C(CH}_2\text{CH)}_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \text{ Ca } \text{ (CCCH)}_2$$
 (Formato de calcio)

Reacciones en fase gaseosa.- En estado gaseoso y a 800° C el formaldehí do, el acetaldehído y en presencia de alumina activada reaccionan para dar acroelina según la siguiente ecuación:

$$\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{CH}_2\text{O} \text{ (G)} \longrightarrow \text{CH}_2\text{: } \text{CH-CHO} + \text{H}_2\text{O}$$

- Reacciones de copolimerización.- El acetaldehído y el formaldehído reaccionan en presencia de un catalizador a base de aminas terciarias y como medio de reacción tetrahidrofurano para dar resinas de acetal, de acuer do a una de patente de Chambonnages de Francia.

Reacciones de formaldehído con acetona.— El formaldehído reacciona con acetona para producir metil-vinil-cetona, la cual rápidamente polimeriza para dar resinas termoplásticas transparentes.

REACCIONES DE FORMALDEHIDO CON FENOLES

En general los fenoles reaccionan rápidamente con formaldehído en la presencia de catalizadores alcalinos y ácidos, produciendo una gran variedad de substancias desde los simples derivados metiloles y metilénicos hasta las complejas resinas.

En ausencia de catalizadores , el formaldehído anhidro y el paraformaldehído se disuelven en fenol fundido sin reacción aparente para dar soluciones incoloras.

En estas soluciones es probable la formación de hemiformales del tipo:

$$c_6^{\rm H}{}_5^{\rm }$$
 о $ch_2^{\rm }$ он у $c_6^{\rm H}{}_5^{\rm }$ ос $h_2^{\rm }{}$ -о- $ch_2^{\rm }$ он

Las reacciones más importantes de fenol y formaldehído son:

- (a) La formación de fenoles metilolados o fenol alcoholes, y
- (b) La formación de derivados metilénicos polinucleares.

Ejemplo de (b):

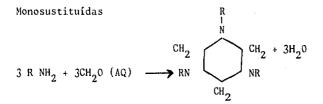
El cual con calentamiento y en presencia de catalizador da:

Metilen Fenol

REACCIONES DE FORMALDEHIDO CON ANINAS Y AMIDAS

Los compuestos orgánicos nitrogenados tales como aminas, amidas ureidos, aminoácidos y proteínas que contengan hidrógenos unidos al nitrógeno, reaccionan con el formaldehído para dar una gran variedad de productos químicos que van desde simples compuestos orgánicos de bajo peso molecular hasta resinas com plejas.

- Reacción con aminas alifáticas



Disustituídas:

2 RR ' NH + CH₂ 0 (AQ)
$$\xrightarrow{R}$$
 R | R | N - CH₂ N + H₂0 | R | R

Con aminas aromàticas:

En soluciones ácidas las aminas aromáticas forman resinas con el formaldehí do, esta reacción involucra la formación de núcleos de ligaduras metiléni cas similares a aquellas que ocurren en las resinas fenol-formaldehído.

Esta reacción es típica por las características de los núcleos aromáticos y lo activo de los grupos amínicos. Como resultado se obtienen resinas con grupos terciarios amínicos como la dimetilanilina. Un ejemplo es la reacción que aquí se expresa:

$$^{2\mathsf{C}_{6}\mathsf{N}_{5}\mathsf{NH}_{2}} + ^{\mathsf{CH}_{2}\mathsf{O}} \longrightarrow ^{\mathsf{C}_{6}\mathsf{H}_{5}\mathsf{NHCH}_{2}\mathsf{NHC}_{6}\mathsf{H}_{5}} + ^{\mathsf{H}_{2}\mathsf{O}}$$

Reacciones con Amidas:

Formaldehido reacciona bajo condiciones neutras o alcalinas con amidas no substituídas para dar mono o dimetitol amidas. En la mayoría de los casos estos compuestos se comportan como donadores de formaldehido.

Donde R es igual a H o alkilo

Reacciones con Urea:

La reacción primaria del formaldehído y la urea es la formación de metilol ureas. Sin embargo, sólo el mono y dimetilol han sido aislados en estado pu ro.

La aplicación fundamental de esta reacción es la obtención de resinas ureaformaldehído, por lo que a continuación haremos una breve descripción de la formación de estas resinas.

La formación de resinas en general se hace con una relación formaldehído-urea de 1.5 y dentro de un rango de pH de 4 a 8. La condensación primaria es lle vada a cabo en condiciones neutras o ligeramente ácidas (pH-6.5), lo cual fa vorece la formación de derivados metilólicos, mientras que la resinificación y el endurecimiento final es llevado a cabo en condiciones fuertemente ácidas. El agua es removida por destilación a condiciones atmosféricas o de presión - reducida, conforme la reacción avanza, la viscosidad se incrementa.

Los mecanismos de reacción son los siguientes:

Monometilol urea

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NC-NH-CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} & \longrightarrow & \text{HOCH}_2\text{-NH-C-NH-CH}_2\text{OH} \\ \parallel & \parallel & \parallel & \parallel \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$$

Dimetilol urea

I - 19

- Reacciones con aminoácidos y esteres.

Las reacciones del formaldehído con aminoácidos o esteres son esencialmen te reacciones del grupo amino.

Es importante señalar el hecho de que la basicidad del grupo amino es reducida por la combinación con el formaldehído. Schiff encontró que los aminoácidos de bajo peso molecular tales como la glicina y analina que son prácticamente neutros en solución acuosa, reaccionan como ácidos - fuertes en presencia de formaldehído que es la base del método Sorensen para titular aminoácidos.

$$\mathbf{H_2N-CH_2-COOH} + \mathbf{CH_20} \longrightarrow \mathbf{CH_2NCH_2-COOH} + \mathbf{H_2O}$$

REACCIONES DE FORMALDEHIDO CON PROTEINAS

Es factible que el origen de las primeras proteínas necesarias para la vida involucren la reacción de amoniaco, formaldehído y cianuro de hidrógeno, para dar aminoacetonitrilo que después polimeriza y se hidroliza para dar poliglicinas, en general la reacción de formaldehído endurece la proteína, la cual baja su sensitividad al agua e incrementa su resistencia a la acción de los agentes químicos y las enzimas.

Ha sido demostrado en recientes estudios que el efecto de curtido es debido en gran parte a la reticulación de las cadenas y unidades miceláreas de la proteína por ligaduras metilénicas conectadas a los grupos reactivos. Las reacciones involucradas son aparentemente similares a aquellas observadas con aminas simples, amidas y otros compuestos que contienen unidades estructura les polares del tipo que contienen las proteínas. La formación de metilolicos toman lugar como podría esperarse pero no producen el incremento de esta bilidad hidrotérmica característica del curtido.

P es igual a proteína

REACCIONES DE FORMALDEHIDO CON HIDROCARBUROS

Bajo condiciones aprepiadas de catalizador, temperatura, etc.. el formaldehí de reacciona con una gran variedad de hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

- Reacciones con hidrocarburos alfáticos saturados.

$$\mathsf{CH}_3\mathsf{-}(\mathsf{CH}_2)_{\mathfrak{n}}\mathsf{CH}_3 + \mathsf{CH}_2 \mathfrak{0} \longrightarrow \mathsf{CH}_3\mathsf{-}(\mathsf{CH}_2)_{\mathfrak{n}-1} \stackrel{\mathsf{CH}\mathsf{-}\mathsf{CH}_3}{\overset{\mathsf{CH}}{\circ}\mathsf{CH}_2\mathsf{OH}}$$

- Reacciones con olefinas o cicloelefinas.

- Reacciones con hidrocarburos acetilénicos:

5 Diclorometil 1, 3 dioxano

Reacciones de halometilación

La reacción de hidrocarburos aromáticos con formaldehído y sus polímeros y haluro de hidrógeno, encabezando éste la introducción de grupos halometilos en el núcleo aromático, esta reacción se conoce como reacción de halometilación.

El mecanismo exacto se desconoce pero probablemente involucra la formación del ion carbonium como se explica a continuación:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C1} & \text{CH}_2\text{C1} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C1} \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C1} \\$$

- Reacciones con resinas hidrocarbonadas:

La producción de resinas hidrocarbonadas, tratando destilados del petro leo crudo con formaldehído y ácido sulfúrico ha sido demostrado por Nastyukov, quien encentró que los mejores rendimientos de resinas fueron obtenidos usando naftas de alto punto de ebullición. Recientes estudios hechos por Fulton y Gleason han demostrado que se pueden obtener resinas muy claras usando destilados aromáticos ligeros del petróleo, reaccionando con paraformaldehído en presencia de cloruro de zinc y ácido acético.

- Reacciones con compuestos heterocíclicos:

Furano y alcohol furfurílico, condensan con formaldehído acuoso en presencia de ácido clorhídrico para dar resinas insolubles, infusibles y opacas que tienen una excelente resistencia al agua hirviente, los ácidos y los alcalis.

e) TOXICIDAD

EXPOSICION OCASIONAL.- A temperatura ambiente, el paraformaldehído es - un sólido, pero al calentarse desprende lentamente formaldehído gaseoso. La inhalación en estado gaseoso es la ruta más común de exposición y el aparato respiratorio superior (nariz, garganta y parte de los pulmones) es la principal parte del cuerpo afectada por exposición ocasional.

El polvo de formaldehído constituye un peligro potencial de inhalación y contacto, por su estado en forma de partículas. Los efectos de la exposición - son básicamente los mismos que aquellos observados en el formaldehído.

Un pequeño porcentaje de la gente es hipersensible al formaldehído, estas per sonas pueden presentar irritaciones agudas que en la mayoría de la gente no se presentan aún estando bajo el mismo tiempo de exposición y con las mismas concentraciones.

INHALACION.- La gente que normalmente no está expuesta al formaldehído pue de detectar concentraciones de éste en el ambiente, de alrededor de 0.5 par tes por millón. Esta concentración normalmente no es irritante, pero a con centraciones de 1.0 p.p.m. el olor es más penetrante y la gente puede presen tar alguna irritación ligera en ojos, nariz y garganta; a 3.0 p.p.m. mucha - gente siente ya una irritación que va de moderada a fuerte; y a 5.0 p.p.m. - la mayoría de la gente se encuentra en un medio extremadamente incómodo y se guramente abandonaría el área. Una vez que la exposición termina la irritación y el malestar desaparece.

CONTACTO CON LOS OJOS.— El formaldehído gaseoso y el polvo de paraformalde hído en el aire son extremadamente irritantes al contacto con los ojos y cau san lagrimeo y sensación de ardor, el contacto con polvo de paraformaldehído causa visión borrosa y una probable lesión de seriedad en los ojos.

CONTACTO CON LA PIEL.— Los efectos más comunes vistos con el contínuo contacto con la piel son básicamente: piel seca, piel cuarteada y despelleja miento. El contacto repetido y prolongado puede causar endurecimiento y obscurecimiento en la piel. El paraformaldehído es un fuerte sensibilizador de la piel, es decir, que el contacto prolongado puede sensibilizar a una persona de tal manera que posteriormente ante la presencia de cantidades extrema damente pequeñas de paraformaldehído experimenta una reacción alérgica cutá nea.

INGESTION.- La ingestión de paraformaldehído o solución de formaldehído (aún cuando es muy poco probable que suceda en un centro de trabajo), causa irri

tación e inflamación de la boca, garganta y al recubrimiento del estómago. Dependiendo de la cantidad ingerida, puede causar náusea, vómito, agudos do lores abdominales, pérdida de la conciencia y finalmente la muerte.

No se conocen casos que hayan sucedido en un centro de trabajo, pero sí se han presentado algunos casos de suicidio.

EXPOSICION CRONICA.— A pesar de que no existe información disponible específica sobre paraformaldehído, hay un cierto número de estudios sobre los efectos de exposición crónica del formaldehído, a la fecha el resultado de estos estudios elaborados fundamentalmente en U.S.A. y Alemania, no han podido de mostrar ningún efecto importante a la salud y específicamente no se han presentado muertes por cáncer en trabajadores que han estado expuestos por lar gos períodos de trabajo al formaldehído.

CAPITULO II

USOS Y APLICACIONES

El propósito de este capítulo es exponer algunos de los usos principales del paraformaldehído, donde el criterio utilizado como en el capítulo anterior, no es de especificar los usos actuales y específicos, sino los usos extensi vos y potenciales que tiene al considerarlo como un substituto del formalde hído.

Por lo anterior, deberá entenderse que cuando usamos la palabra formaldehído en realidad nos estamos refiriendo a los productos del formaldehído en sus formas comerciales, es decir formaldehído en diferentes concentraciones (37, 40 ó 50%) paraformaldehído en sus diferentes formas (polvo, cristales, etc.) y algunos componentes o derivados directos como metioles, trioxano, hexametil entetramina, etc.

Para su mejor comprensión, hemos dividido este capítulo en tres grandes áreas que en orden de importancia son: Petroquímica, Especialidades Químicas y - Otras Industrias. Estas áreas se subdividen a su vez de la siguiente manera:

a) PETROQUIMICA

- 1. Producción de hidrocarburos
- 2. Purificadores y modificadores de fracciones del petróleo.
- 3. Combustibles
- 4. Fabricación de resinas sintéticas

b) ESPECIALIDADES QUIMICAS

- 1. Análisis químicos
- Catalizadores
- 3. Deodorizantes
- 4. Embalsamantes
- 5. Retardantes de flama
- 6. Antioxidantes y aditivos

- 7. Solventes y plastificantes
- 8. Estabilizadores
- 9. Agentes tensoactivos

c) OTRAS INDUSTRIAS

- 1. Cuero y curtiduría
- 2. Medicina y farmacos
- 3. Industrias metálicas
- 4. Papel
- 5. Fotografía
- 6. Hulera
- 7. Textil
- 8. Construcción
- 9. Agricultura

a) PETROQUIMICA

PRODUCCION DE HIDROCARBUROS

El formaldehído es usado en fuertes cantidades en la industria petrolera, en la perforación y operación de mantos petrolíferos. En esta aplicación, el - formaldehído actua como preservativo para el almidón y las arcillas que son usadas en los lodos de perforación y ayudan a reducir las pérdidas de agua , por degradación de microorganismos.

2. PURIFICADORES Y MODIFICADORES DE FRACCIONES DEL PETROLEO

La reactividad del formaldehído con algunos hidrocarburos no saturados, ya - sean derivados, azufrados o hidrocarburos aromáticos, ha sido aprovechada para su uso intensivo, en los procesos de refinación del petróleo.

Algunos de sus usos más generalizados son: Eliminación del tiofeno en la purificación del benceno, separación del metaxileno, de sus isómeros orto y para, purificación del naftaleno, tratamiento y purificación del aceite mineral, eliminación de azufre en la purificación de las gasolinas, etc.

COMBUSTIBLES

Básicamente el hecho de que los polímeros del formaldehído se quemen rápida mente sin evolución de humos, se ha aprovechado para la preparación de pastilas combustibles. Un ejemplo de estas mezclas de paraformaldehído con nitrocelulosa y las de tioxano con hexametilentetramina y nitrocelulosa; para mejorar los combustibles de motores, aprovechando sus propiedades antidetonantes y de reducción de la incrustación.

4. FABRICACION DE RESINAS SINTETICAS

Debido a que el principal uso del formaldehído se encuentra actualmente en ésta área, para su mejor comprensión lo hemos subvividido en 3 grandes grupos: a) Resinas amínicas, b) Resinas fenólicas y c) Resinas de acetales:

a) Resinas amínicas:

En 1894 Holzer fue de los primeros que estudiaron los productos de la reac ción entre la urea y el formaldehído. Henry, en el mismo año publicó informes sobre la formación de compuestos de metilol por adición de formaldehído a aminas alifáticas, y casi diez años después, Einhorn separó el monometilol derivado y dimetilolderivado de la urea.

En 1898, Goldschmidt hizo estudios sobre la reacción de urea y formaldehído y separó un producto de condensación de dos moléculas de urea con tres moléculas de formaldehído, cuya estructura ha sido muy discutida. Dixon y después Walter estudiaron la estructura de dicho compuesto.

El desenvolvimiento comercial de resinas de urea-formaldehído comenzó aproximadamente en 1920, año en el que se expidió la primera patente a John. Aun que habían sido muy extensas las primeras indicaciones acerca de los usos de materiales plásticos, John propuso su utilización como adhesivos, que continúan siendo una aplicación importante. John sin embargo, no regulaba la acidez de la mezcla de reacción, sino que usaba la formalina tal y como la recibía. Pollak comprobó el efecto que producen los alcalis en la reacción y por medio de ellos logró regular la reacción. Se dió a conocer el empleo de resinas de urea-formaldehído como plásticos transparentes y la producción de un vidrio orgánico". Aunque a la sazón se hicieron muchos esfuerzos para pro

ducir resinas claras y estables, no se había logrado producir plásticos trans parentes satisfactorios de urea-formaldehído. En 1928 empezó en los Estados Unidos la producción de resinas de urea y en 1935 se produjo por primera vez en este país la urea cristalina. En la última década aumentó rápidamente la fabricación de resinas de urea-formaldehído. Actualmente ha aumentado la de manda para aplicaciones reconocidas y constantemente se les están encontrando nuevos usos.

Aunque las resinas de melamina habían sido producidas en Europa desde algunos años antes, hasta 1940 no comenzó en los Estados Unidos la producción de melamina y materiales plásticos de ella derivados. Desde 1920 se han hecho en este país materiales plásticos de la sulfonanida, pero nunca en gran escala. — Tampoco ha sido grande la producción de resinas de anilina formaldehído y tiourea.

En años recientes ha ido en aumento el número de aplicaciones de las aminoresinas, en particular de las resinas de urea-formaldehído. Durante la guerra reemplazaron a los moldeados fenólicos en la industria civil; pero como creció considerablemente su uso en materiales de guerra, se redujo mucho su empleo en la fabricación de artículos civiles.

Las aplicaciones se pueden clasificar de manera aproximada en: fabricación - de papel, textiles, adhesivos, moldeados, esmaltes y lacas.

Las resinas de urea-formaldehído y de melamina-formaldehído están teniendo r $\underline{\acute{a}}$ pido desenvolvimiento en la industria textil.

Las resinas son solubles o dispersables en agua y se pueden aplicar fácil y económicamente. Por lo general, las resinas de aminoformaldehído se depositan dentro de las fibras y de ahí que las telas tratadas parezcan a menudo como si no hubiesen sido modificadas por el tratamiento. Como las resinas curadas son duras y quebradizas, sí formarán una película en la superficie de las telas serían estas duras y rígidas. La cantidad de resina que pueden absorber las fibras antes de la saturación y el consiguiente endurecimiento superficial varía según la clase de resina, el método de aplicación y la naturaleza de la fibra.

ducir resinas claras y estables, no se había logrado producir plásticos trans parentes satisfactorios de urea-formaldehído. En 1928 empezó en los Estados Unidos la producción de resinas de urea y en 1935 se produjo por primera vez en este país la urea cristalina. En la última década aumentó rápidamente la fabricación de resinas de urea-formaldehído. Actualmente ha aumentado la de manda para aplicaciones reconocidas y constantemente se les están encontrando nuevos usos.

Aunque las resinas de melamina habían sido producidas en Europa desde algunos años antes, hasta 1940 no comenzó en los Estados Unidos la producción de melamina y materiales plásticos de ella derivados. Desde 1920 se han hecho en este país materiales plásticos de la sulfonanida, pero nunca en gran escala. — Tampoco ha sido grande la producción de resinas de anilina formaldehído y tiourea.

En años recientes ha ido en aumento el número de aplicaciones de las aminoresinas, en particular de las resinas de urea-formaldehído. Durante la guerra reemplazaron a los moldeados fenólicos en la industria civil; pero como creció considerablemente su uso en materiales de guerra, se redujo mucho su empleo en la fabricación de artículos civiles.

Las aplicaciones se pueden clasificar de manera aproximada en: fabricación - de papel, textiles, adhesivos, moldeados, esmaltes y lacas.

Las resinas de urea-formaldehído y de melamina-formaldehído están teniendo rá pido desenvolvimiento en la industria textil.

Las resinas son solubles o dispersables en agua y se pueden aplicar fácil y económicamente. Por lo general, las resinas de aminoformaldehído se depositan dentro de las fibras y de ahí que las telas tratadas parezcan a menudo como si no hubiesen sido modificadas por el tratamiento. Como las resinas curadas - son duras y quebradizas, sí formarán una película en la superficie de las telas serían estas duras y rígidas. La cantidad de resina que pueden absorber las fibras antes de la saturación y el consiguiente endurecimiento superficial varía según la clase de resina, el método de aplicación y la naturaleza de la fibra.

Para muchas aplicaciones se usa la metilolurea o la metilolmelamina, y también los éteres de los alcoholes inferiores o de glicol. A menudo se agrega algún humectante para humedecer bien el tejido, y un catalizador para acelerar el curado de la resina.

Para este fin se puede usar cloruro de amonio. Sucede con frecuencia que las resinas más polimerizadas son menos eficaces para mejorar la resistencia con tra la abrasión.

Los derivados de metilol de bajo peso molecular mejoran más la resistencía a la contracción del algodón, la lana y el rayón, al formar un polímero termofijo, a través de la trama de las fibras. El tratamiento con metilolmelamina - redujo en 80% la contracción de muchos tejidos, incluso los de algodón, rayón y lana.

Cuando se aplican la metilolurea y la metilolmelamina a telas de algodón y se curan se pueden quitar luego sin destruir el tejido.

Las metilolureas y metilolmelaminas son solubles en agua cuando se calientan y son estables en gran dilución; también sus éteres con los alcoholes inferio res son hidrosolubles. Las telas se impregnan con solución de 12% en agua. El fosfato diamónico puede servir de catalizador. Para curar resinas se requieren 30 minutos a 107° C, pero el curado no es total a esta temperatura. A 121° C se requieren 10 minutos y a 135° se necesitan 4 ó 5 minutos. Las telas tratadas absorben ciertos colorantes con más lentitud que los tejidos no tratados, circunstancia que puede servir de indicación de si la resina está totalmente curada. El tratamiento no modifica perceptiblemente el aspecto ni la textura del tejido y se reduce notablemente el encogimiento con lavado.

También se tratan las telas con aminorresinas en combinación con otras resinas para mejorar su propiedad hidrorrepelente. Para ello se aplica al tejido una capa de resina. Se han usado resinas de urea y melamina modificadas con alcoholes, junto con otras resinas, para endurecerlas y reducir su rigidez a altas temperaturas. Es muy usual el polivinil-butiral para impermeabilizar tejidos, y las resinas de urea y melamina modificadas con alcohol han incrementado mu cho la termorresistencia de los revestimientos.

Una de las aplicaciones de las resinas de urea y melamina, algo parecida a su aplicación a textiles, es el tratamiento de pulpa para papel. Como la resina debe ser totalmente absobida por la pulpa para que la operación sea económica ha sido necesario fabricar resinas especiales para el tratamiento del papel, merced a lo cual se han podido fabricar papeles mucho más resistentes contra la humedad. Para tales aplicaciones se suministra la resina de urea en forma de polvo seco o de líquido siruposo con gran proporción de sólidos.

Es mejor aplicar la resina en la tina de batir. El ácido clorhídrico, el cloruro de aluminio y el alumbre pueden servir de catalizadores; el alumbre es eficaz y se puede aplicar junto con ácido clorhídrico. Con la resina de urea se puede usar apresto de colofonia para aumentar la impermeabilidad, y para la fabricación de lámina de fibra se han empleado emulsiones de asfalto con resinas de urea.

Se puede poner 2 ó 3% de resina para que surta buen efecto; las proporciones mayores no aumentan de manera notable la impermeabilidad. La solución de — apresto de resina de urea (5%) con catalizador (sulfato de amonio o cloruro de aluminio) es estable por varios días a 49° C pero se cura en uno o dos minutos al secarse el papel.

Se han elaborado resinas especiales que se pueden agregar directamente a la batidora y cuya mayor parte es absorbida por la pulpa de papel. De esta manera se aumenta mucho la impermeabilidad del papel y también se aumenta su resistencia en seco. El papel para mapas del ejército suele ser tratado con resinas.

También se ha aplicado este tratamiento al papel para bolsas, para heliografías, para gráficas y para envolturas de comestibles, a efecto de aumentar su resistencia a la humedad.

Se ha estudiado muy bien la preparación de resinas de melamina para papel, y se han elaborado resinas de melamina y formaldehído que se pueden aplicar en la batidora o en la caja de alimentación y que son absorbidas por la pulpa — de papel.

Las primeras resinas tenían que ser tratadas toda la noche en solución ácida pero hoy éste período de envejecimiento se ha reducido a tres horas. La resina se vende en forma de polvo fino que contiene no más de 3% de humedad.

Este polvo es muy soluble en agua hasta la concentración de 20% de sólidos. Se añade 0.8 mol de ácido clorhídrico por mol de resina y se deja envejecer - tres horas la solución a temperatura de 27 a 38° C. La resina es más eficaz si se agrega inmediatamente antes de formar la hoja. Se debe ajustar al pH a 4. El tratamiento de envejecimiento hace que las partículas adquieran carga positiva, que son absorbidas fácilmente por el papel. Por varios días después del tratamiento continúan mejorando las propiedades del papel, sobre todo - - cuando se enrolla caliente y se guarda en rollo. La mayor parte de la resina es absorbida por las fibras más finas de la pulpa. El papel tratado mejora mu cho su resistencia a la tracción, tanto en seco como en húmedo. En un caso - de resistencia en húmedo se elevó al cuádruplo de la del papel no sometido al tratamiento. También mejoran mucho la resistencia al doblez y a la rotura.

Se han usado mucho las aminorresinas como adhesivos y, al igual que muchas - otras aplicaciones, ésta ha alcanzado gran desarrollo; las resinas de melamina se emplean cuando conviene utilizar sus propiedades extraordinarias. Una señalada ventaja de los adhesivos de ureaformaldehído, es la rapidez con que se pueden curar y el poder hacerse el curado a la temperatura ordinaria. Como se aplican en solución acuosa y se pueden extender con rellenos de poco costo, son adhesivos relativamente baratos.

En el comercio hay diversos adhesivos de urea y formaldehído, la mayor parte de ellos en forma de polvos secos; pero también se pueden adquirir las soluciones. Para curar las resinas se emplean catalizadores; a menudo se puede ha cer la selección entre varios aceleradores, según sea la temperatura a que de ba efectuarse el curado. Algunas resinas pulverizadas que se venden en el comercio contienen el catalizador, y para activarlas se disuelven en agua. Tam bién se suministra por separado el catalizador, ya sea en polvo seco o en solución, y antes de usar la resina se le añade una pequeña cantidad de aquel. A menudo ésto es ventajoso, ya que con frecuencia la solución de resina cata lizada solo dura unas cuantas horas. Los catalizadores constan de sales de

amonio (es usual el cloruro), ácido o sales que con la hidrólisis o el calor desprenden ácidos.

Las resinas de urea son bastante resistentes contra el agua, incluso cuando - se cargan con almidón y aún lo son más las de melamina, que suelen preferirse donde se requiere aquella propiedad.

Para madera laminada se cubren las chapas con una solución que contiene aproximadamente 60% de resina hidrosoluble de urea y formaldehído con 2% de catalizador.

A cada 100 Kg de resina se pueden añadir 50 Kg de harina de trigo sin que re duzca notablemente la hidrorresistencia del adhesivo. La solución de pegamen to es utilizable por unas 24 horas. Se extiende el adhesivo sobre las chapas con rodillos estriados de caucho, poco más o menos en proporción de 146 a 195 gramos de adhesivo por metro cuadrado.

Las chapas se deben pegar antes que transcurran 30 minutos desde el momento en que se les pone el adhesivo. Para curar éste se calienta en una prensa a tem peratura de 104 a 116° C. Para pegar partes gruesas se puede aplicar tempera tura hasta de 150° C y de ordinario se requiere presión relativamente fuerte $(14-21 \text{ Kg/cm}^2)$.

Hay asimismo resinas de urea y melamina con formaldehído en las que se combina el curado relativamente rápido de las resinas de urea con la mayor hidrorre sistencia de las resinas de melamina. También se emplean mezclas de resinas de melaminaformaldehído para fines un tanto similares. Hay adhesivos de melamina y formaldehído en forma de polvos secos, que se aplican como las resinas de urea-formaldehído. Valiéndose de catalizadores especiales, se han fabrica do adhesivos que fraguan a 60° C y resisten el agua hirviendo una vez curados. Los condensados hidrosolubles de melaminaformaldehído son útiles para volver insolubles en agua los éteres de celulosa; se requiere entre 5 y 15% de resina. Las resinas de melamina-formaldehído son más eficace que las de ureafor maldehído.

Se han usado mucho las resinas formálicas para hacer laminados de papel y telas.

En esta rama se emplean las aminorresinas principalmente en aplicaciones en que se requiere un buen colorido. Las resinas de melaminaformaldehído tienen buena resistencia al arco eléctrico, por lo que se usan en algunas aplicaciones eléctricas.

Por lo general, se usan resinas hidrosolubles, pero las resinas modificadas - con alcohol tienen también alguna aplicación. Se remoja el tejido o papel en la solución de resina y después de expulsar el exceso por presión o raspadu ra se seca en condiciones reguladas hasta que frague parcialmente la resina. Se cortan las hojas del tamaño que se desee, se aplican hasta obtener el espe sor conveniente y se consolida el laminado con calor y presión. Los tableros de mesas y mostradores son ejemplos conocidos de tales laminados. Para artículos de iluminación se emplean laminados translúcidos de resinas de ureafor maldehído. Ciertas calidades se pueden moldear calentándolas a 120-150° C para darles formas curvas.

Para artículos laminados se han usado recientemente resinas de melamina que - tienen más resistencia al calor y mayor dureza de superficie. Se ha podido obtener una capa superficial fuerte de resina que tiene alta resistencia con tra la abrasión y la humedad.

Las láminas se curan a 60-74° C con presión de 70 Kg/cm² por espacio de unos cuantos minutos a varias horas, según el espesor de la pieza. El uso de telas de vidrio con resinas de melamina ha permitido la fabricación de laminados — con excelente resistencia contra la electricidad y el calor. Para impregnar telas de vidrio se usa una resina hidrosoluble de melamina y formaldehído, pero se añade al agua 5% de alcohol butílico para aumentar la humectación de las fibras de vidrio. A las fibras se añade aproximadamente 40% de resina. Si se aumenta la proporción de resina, se agrieta el producto, y si se reduce, tiene mucha menos resistencia.

Los aminoplásticos deben su nombre a su uso en operaciones de moldeado. Según se ha podido ver por lo que va dicho, hoy tienen diversas aplicaciones, todas ellas muy afines a las de los plásticos, pero no exactamente iguales. Su aplicación como materiales para moldear sigue siendo una de las importantes ramas

en que se usan. Los primeros plásticos de urea se hicieron en forma de vacia dos claros y transparentes; pero los sólidos vaciados nunca tuvieron mucha es tabilidad y actualmente se suministran los aminoplásticos con materiales de relleno, por lo general celulosa. Aunque se ha usadola harina de madera, con ello no se logró obtener buena estabilidad. La pulpa para papel es muy usual como material de relleno de resinas de urea y de melamina.

Entre los aminoplásticos, los de urea son los más importantes. Se usan plás ticos de melamina cuando se desea mayor resistencia contra el calor o el agua. Las resinas de anilina-formaldehído y de anilina-fenol-formaldehído se usan en aplicaciones especiales, sobre todo para moldear artículos eléctricos.

Los plásticos de urea se venden en gránulos o en polvo fino. Los granulados contienen aproximadamente 50% de resina de urea con relleno de celulosa. Se incluyen también pigmentos y catalizadores. Se pueden adquirir en diversos grados de plasticidad según se desee fluencia lenta o fácil. Los granulados menos plásticos se pueden moldear a temperaturas algo mayores que los más blandos. Para piezas de gran longitud se fabrica un material de fluencia larga.

Los moldes de urea se usan para botones, cajas de relojes de mesa, cajas de - exhibición, tapas de frascos, reflectores de luz, artículos de mesa de come dor, etc.

Cuando se requieren buenas propiedades eléctricas, se emplea un compuesto de melamina con relleno mineral. Son rellenos minerales típicos la mica, el as besto y hasta cierto punto el talco.

Los materiales de anilina formaldehído para moldear son termoplásticos, pero no tienen suficiente plasticidad para ser moldeados por inyección. Los moldeados son translúcidos y tienen color pardo rojizo. Las resinas de anilina-formaldehído son notables por sus buenas propiedades eléctricas, y de ordinario no disminuyen mucho sus propiedades de pérdida baja cuando se ponen por mucho tiempo en contacto con la humedad.

Rara vez se aplican aminorresinas solas para revestimiento, pues son demasia do quebradizas para la mayoría de las aplicaciones. Se usan principalmente para endurecer materiales más blandos y flexibles de revestimiento, sobre to do las resinas alquídicas, tanto plastificantes como secantes. El color es - más claro con alquidos no secantes y los tipos de alquidos que secan más rápi damente dan más color.

De las aminorresinas, las que se usan comúnmente son las de urea-formaldehído, modificadas con alcohol butílico o caprílico.

Cuando se modifican las resinas de melamina-formaldehído con alcohol butílico o caprílico se aplican como las de urea. Dan mayor dureza con la misma proporción de alquidos que las de aminorresinas, y pueden servir para dar igual dureza con menor proporción de melaminorresinas.

Los acabados que contienen aminorresinas se caracterizan por su gran dureza, su resistencia contra el deterioro y su estabilidad en la intemperie. Con fre cuencia se aplica a automóviles, refrigeradores, máquinas lavadoras, escapara tes, muebles de cocina y muchos artículos domésticos e industriales.

Se han publicado informes sobre el uso de resinas de maelamina-formaldehído y de otras resinas aminoformaldehídicas para tratar el agua a efecto de suprimir aniones; se forman resinas que se vuelven hidroinsolubles y contienen grupos NH_2 libres que se combinan con los radicales ácidos del agua.

De esta manera, valiéndose de resinas permutadoras de aniones junto con resinas permutadoras de cationes, es posible obtener una agua libre de iones, para lo cual se filtra esta por estratos de las resinas. Estas se reactivan tratándolas con un alcali, que a menudo es hidróxido de sodio, el cual extrae los componentes ácidos de la resina. Si el agua contiene sulfatos, son absorbidos por la resina y se forma sulfato de sodio al regenerarse la resina.

Para estas operaciones se han fabricado resinas de melamina - formalde hído.

Se han mezclado resinas hidrosolubles de urea-formaldehído (50) con yeso para mejorar el fraguado de éste; se pueden moldear piezas a presión con mezclas - de resina de urea y yeso. Recientemente se observó que los núcleos para el - moldeo de piezas de metal mejoran con resinas hidrosolubles de urea - formalde

hído; se mezela la resina con arena y se cuece; cuando se vacía en el molde - el metal caliente, se destruye gran parte de la resina y queda una superficie delesnable que permite sacar sin dificultad la pieza moldeada.

Se han recomendado las resinas espumosas de urea para materiales aisladores. Se baten resinas hidrosolubles hasta formar una espuma de la densidad que se desee, que se cura añadiéndole un catalizador, para hacerla más resistente - se le han añadido harina de madera y otros materiales de relleno.

b) Resinas fenólicas

Las resinas fenólicas llamadas también fenoplásticos y resinas del alquitrán de hulla, comprenden las resinas y plásticos fabricados con fenoles y aldehídos. Los fenoles sintéticos o derivados del alquitrán de hulla, son principalmente el propio fenol, cresoles, xilenoles y resorcinol. Las resinas defenol-formaldehído son, con mucha diferencia, las más abundantes en el grupo, pero también se incluyen en el las resinas de fenol-furfural, resorcinol-formaldehído y otros similares. Además de las resinas fenólicas sin modificar, este grupo comprende también las modificadas, en particular las que contienen resinas naturales como colofonia y sus éteres. Las resinas resultantes se usan como productos de moldeo, vaciado y en la manufactura de laminados, adhesivos y revestimiento de superficies.

La condensación de fenoles con aldehídos en medio ácido fue descrita por primera vez como reacción general por Bayer en 1872, Michael encontró que también los catalizadores alcalinos activaban esta condensación. La producción industrial de formaldehído en 1890 motivó nuevas investigaciones de las reacciones de condensación fenol-formaldehído. En 1849 Lederer y Manasse habían preparado alcohol o-hidroxibencílico (saligenina) y alcohol p-hidroxibencílico por reacción de fenol con formaldehído en presencia de catalizadores alcalinos a la temperatura ordinaria y con ello demostraron que esos alcoholes - eran los productos más sencillos de la condensación fenol-formaldehído.

Aunque estos investigadores no ampliaron su estudio a la obtención de resinas de estos productos, otros realizaron su resinificación en presencia de amonia

co o de otros catalizadores alcalinos o ácidos. El producto resinoso de la -condensación de saligenina fue llamado "saliretina", pero no se dieron concluciones claras acerca de su estructura, probablemente por variantes en los métodos de prepararlo.

Hacia 1900 los investigadores dirigieron su atención a la posible explotación industrial de las resinas resultantes de condensaciones fenol-formaldehído. - Los trabajos principales del período 1890-1910 se encaminaron al hallazgo de sustitutos de la laca.

El trabajo de Baekeland durante 1905-1909 fue la base para el rápido desarro llo de la industria de resinas fenólicas, al introducir nuevas técnicas, par ticularmente para moldearlas.

Gracias al uso de la harina de madera como relleno, se eliminó la fragilidad de las resinas. El uso de elevadas temperaturas y altas presiones en el proceso de moldeo y la aplicación de catalizadores apropiados, redujeron de modo importante el ciclo de curado. Esta resina termoendurecible fue llamada - "bakelita" (su primer nombre registrado fue "Bakelite").

En 1910 se formó la General Bakelite Company y se empezó la fabricación indus trial de bakelita. Pronto se formaron dos compañías: la Condensite y la Red manol. Estas dos firmas se unieron e 1922 con la General Bakelite Company, - bajo el nombre de Bakelite Corporation, que mantuvo su posición predominante en la industria de resinas fenólicas hasta 1926, en que expiraron las llamadas patentes de presión y calor de Baekeland.

Una gran proporción de resinas fenólicas se destina a la manufactura de productos de moldeo, pues este proceso es el que se adapta mejor a la fabricación en gran escala de artículos plásticos termoestables de distintas formas y diferentes diseños.

La manufactura de resinas fenólicas se efectúa por el proceso "húmedo" o "se co". El proceso seco hace uso de paraformaldehído, hexametilentetramina ("hexa") o similares productos sólidos, como fuente de aldehído, mientras que en el proceso húmedo se opera con soluciones acuosas de formaldehído. Por su cos

to más alto, el proceso seco solo se utiliza cuando se desean resinas transparentes o de colores claros.

El proceso húmedo se realiza en una o dos etapas. En el proceso de una etapa se agrega a la mezcla de reacción inicial todo el formaldehído necesario para la resinificación y el endurecimiento. En el proceso en dos etapas, se agrega el formaldehído en dos pasos separados. Primero se forma una resina perma nentemente fusible (novolaca), que se cura luego por adición de suficiente cantidad del agente de endurecimiento hexa. En general, el proceso en dos etapas da productos más uniformes y se controla más fácilmente.

Las condiciones de reacción en el proceso de una etapa son similares a las -del de dos etapas; pero ha de tenerse más cuidado en el control de la resini
ficación, particularmente en el paso de deshidratación, para asegurar la uni
formidad del producto. Los catalizadores más comunes para este proceso son -los hidróxidos de sodio, calcio y bario, carbonato sódico y amoniaco.

Se han descrito varios métodos contínuos para la producción de resinas de fenol-formaldehído, con el fin de mejorar la uniformidad de las resinas y reducir los costos del proceso.

Otro uso muy importante en las resinas fenólicas es con el fin de preparar - los polvos de moldeo, se mezcla la composición de resina con rellenos, pigmen tos o colorantes y se agregan nuevos lubricantes en una mezcladora de cinta. Se mezcla todo íntimamente en rodillos diferenciales calentados a vapor y se corta en hojas mediante un aparato de cuchillas. El calor suministrado por - los rodillos adelanta más la resinificación, pero el producto es aún fusible bajo calor y presión. Las hojas enfriadas se muelen y el polvo se tamiza has ta obtener un tamaño de partícula deseado. En vez de rodillos, se usan mezcladoras del tipo Banbury para conseguir la mezcla íntima de la resina y el - relleno y el grado de resinificación deseado de la mezcla.

Los polvos fenólicos de moldeo rara vez se usan sólos en forma de 100%, sino que usualmente se mezclan con diversos rellenos.

Los polvos de moldeo sin rellenos se aplican cuando se desean artículos trans parentes de color claro. Estos productos no son fáciles de moldear, pero po

seen bucha resistencia térmica y buena estabilidad dimensional. Aunque los - rellenos son más baratos que las resinas y por elle disminuyen los costos de los artículos moldeados, también cumplen otras funciones en las propiedades - mecánicas y físicas de los artículos moldeados. En particular, con el uso de rellenos mejora la resistencia mecánica y en menor grado las propiedades eléctricas y la resistencia al calor. Además por elección cuidadosa del relleno se beneficia el artículo con otras buenas propiedades. En general, el uso de todo relleno depende del uso último del moldeado acabado.

Las resinas fenólicas se moldean principalmente por compresión y en moldes por transferencia. El moldeo por inyección (a chorro) y la extrusión se usan en diversas aplicaciones.

Las aplicaciones de las resinas fenólicas moldeadas dependen de las resinas - usadas.

Entre sus usos figuran piezas eléctricas de uso general, como interruptores, tapones, casquillos, paneles de control, aparatos eléctricos del hegar, cajas de radio y televisión, piezas de aviones y automóviles, equipo telefónico y - artículos de fantasía.

Se abren nuevos campos de aplicación para las modernas fórmulas de moldeo for madas por caucho de nitrilo y resinas fenólicas, que tienen excepcional resistencia al choque, a la fatiga y a la vibración, con alta resistencia al impacto, para herramientas, piezas de maquinaria y otros muchos usos.

Los fenólicos de vaciado se fabrican en forma de barras, hojas y tubos. Por su color claro, las resinas de vaciado permiten una amplia gama de colores para bisutería y objetos de arte. El uso de estas resinas está indicado par ticularmente cuando se necesita una cantidad relativamente pequeña de artícu los de formas diversas. Se emplean mucho en la manufactura de botones y hebi llas. Se usan en el campo de la decoración y en la industria para el diseño de herramientas.

Uno de los principales usos de las resinas fenólicas es la fabricación de la minados plásticos.

Los laminados están formados por impregnación de capas de una hoja del relle no llamada base de refuerzo, con un aglutinante de resina y por moldeo del material con calor y baja presión en la forma descada, generalmente en láminas. Como base de refuerzo pueden usarse papel, tejidos y fibras orientadas; la función de la base es semejante a la del relleno en las fórmulas de moldeo. Entre los tejidos se usan algodón, tela de asbesto, nylon y fibras de vidrio tejidas, éstas cuando se desca gran resistencia.

La madera contrachapada unida con resina se puede considerar también como un laminado sintético, pues las capas de madera se unen con resinas fenólicas en hojas alternativas a través y a lo largo del grano, para obtener mejor resistencia en todas las direcciones.

Es costumbre distinguir entre laminación a presión alta y laminación a presión baja, con 35 Kg/cm², tomados arbitrariamente como cifra divisora. Presiones más altas dan resistencias algo mejores; pero la laminación a presión baja resulta particularmente grata cuando se necesitan moldeados grandes (como en la manufactura aeronáutica).

Además los laminados a baja Presión se hacen en matrices más baratas y requieren prensas menos caras.

Las resinas usadas para laminados son similares a las de las fórmulas de mol deo. Sin embargo, casi invariablemente las resinas de laminados se fabrican en una etapa con catalizadores básicos, como alcalis o aminas. En casos en que se necesitan propiedades eléctricas muy buenas, se usan ácidos cresílicos en vez de fenol. La solución de resina se hace con una resina termoestable de una etapa, que después de la deshidratación se corta directamente con al cohol para que cuaje en la caldera de reacción con una consistencia que permita la impregnación fácil.

Las hojas impregnadas de resina, una vez secas, se enrollan en un rodillo y se cortan en láminas del tamaño normalizado. El número de hojas usadas en las - prensas de laminación depende del grueso deseado en el producto acabado. En muchos casos, particularmente para fines decorativos, se usan láminas, con la superficie tratada especialmente, de diversos dibujos y diseños formados por

hojas impregnadas de resina de melamina.

La compresión de las hojas se hace en las prensas de laminación entre plan chas de acero pulimentado.

La laminación por contacto o moldeo de laminados sin presión (es decir, solo con la presión de contacto), se hace con sacos de caucho inflados con vapor, que actúan como fuente de presión y posiblemente de calor. Este tipo de laminación se usa principalmente en la manufactura de piezas de aviones no estructurales y en ciertos artefactos militares como revestimientos interiores de cascos.

Los usos principales de los laminados fenólicos son como laminados de engrane, de aislamiento eléctrico, estructurales y decorativos, como tableros de mesa y decorados de interior, puertas interiores de refrigeradores, piezas de auto móviles y aviones, equipo textil y en muchas aplicaciones, algunas en substitución de los metales. Tipos especiales de laminados, como los de forma de panal, que tienen una excepcional razón de resistencia/peso y plásticos laminados con caucho, en que se coloca el caucho natural o sintético entre hojas de plásticos laminados, encuentran muchas aplicaciones en equipo de transporte eléctrico

Los adhesivos fenólicos alcanzaron importancia en 1934 y 1935, al ser introducidos en la industria de la madera contrachapada. Antes la mala resistencia de las colas industriales al agua y a los hongos se habían restringido mucho las aplicaciones de la madera contrachapada para exteriores.

Los adhesivos fenólicos se fabrican principalmente de fenol, cresoles mezcla dos, resorcinol, cardinol (del aceite de cáscara de nuez de anacardo) y 3, -5-xilenol. Entre los aldehídos usados se cuentan el formaldehído, paraformal dehído y furfural. El mayor volumen de adhesivos fenólicos corresponde a las resinas de fenol-formaldehído. Las resinas para aglutinantes se preparan con 1.1-2.0 moles de formaldehído y 1 mol de fenol en presencia de catalizadores - alcalinos.

las resinas se obtienen usualmente en forma de emulsión, polvo, película y solución.

Los adhesivos de fenol-formaldehído se usan también en forma de dispersión - acuosa, con aceites sulfonados saponificados o trietanolamina como emulsivos.

A estas dispersiones se agregan con frecuencia cola o caseína como estabiliza dores. A veces también se agregan rellenos como harina de cáscaras de nueces para regular la penetración del adhesivo.

Las resinas de fenol-formaldehído se pueden medificar con aceite de colofonía o aceites no secantes y por otros componentes de resinas como resorcinol, fur fural o cardanol. Además, también se mezclan con otros tipos de resinas, co mo las de urea-formaldehído, de ésteres acrílicos o vinílicos y anhídrido bó rico, alquídicas y otras muchas. Son también de interés los adhesivos fenólicos modificados con caucho sintético o con metales en diversas formas.

LaS resinas de fenol-furfural y las de aceite de anacardo y aldehído se usan también como adhesivos, generalmente en combinación con resinas de fenol-formaldehído o resorcinol-formaldehído.

Es creciente la demanda de adhesivos de baja temperatura, especialmente para ingeniería aeronáutica. Esta demanda se satisface en particular con los adhe sivos de resorcinol-formaldehído, que se curan rápidamente a un pH de 7.2. - Las soluciones de resinas de fenol-formaldehído necesitan catalizadores bastante más fuertes para fraguar a la temperatura ambiente.

El curado de resinas de fenol-formaldehído a baja temperatura mejora con la - incorporación de un componente más reactivo como resorcinol o m-cresol, o por adición de gran exceso de un activador, como hexametilentetramina o paraformal dehído.

Los adhesivos fenólicos se usan extensamente en la unión de la madera contra chapada por su notable resistencia a los agentes atmosféricos y a los hongos, y el agua en la Línea de cola. La resistencia de unión de estas resinas sue le exceder de 210 kg/cm².

Un uso importante de la madera contrachapada plana es la construcción de for mas para hormigón y de paneles para paredes de interiores. Además de su aplicación en estos paneles planos, se usan adhesivos fenólicos en materiales de

madera contrachapada curvos o moldeados, como en botes y aviones. Otros usos de estos adhesivos en la tecnología de la madera comprenden piezas estructura les y laminados en que todos los granos son paralelos, en ebanistería y en la madera impregnada de resina con aglutinante. La aglutinación de "Compreg", - una madera impregnada de resina es un ejemplo de este tipo.

Se usan también muchos adhesivos fenólicos en laminados de maderas compuestos, en los que se combinan las propiedades de la madera con las de otros componentes, como papel impregnado de resina, metal y laminados decorativos. Los la minados de madera compuestos se hacen generalmente de madera contrachapada -- con un recubrimiento de papel impregnados de resina. Estos laminados son muy útiles, en particular cuando se desean propiedades superiores de adherencia - de la pintura y de resistencia a los agentes atmosféricos.

Los primeros ensayos en el uso de resinas fenólicas como revestimientos pretendían substituir a la laca y no tuvieron mucho éxito. Este fracaso se debió principalmente a la dificultad de disolver las resinas de fenol - formalde hído en aceites secantes.

En 1910, Albert y Berend descubrieron que la adición de colofonia producía so lubilidad en los aceites secantes. Estos productos "Albertoles" que aparecie ron hacia 1913 se preparaban por reacción de colofonia con fenol y formaldehí do, seguida de esterificación con glicerol para reducir la acidez. Estas re sinas fueron introducidas en los Estados Unidos en 1924 y pronto (1926) se ha lló que con aceite de tung se obtenían barnices que dejaban de ser pegajosos a las cuatro horas, por lo que podían competir con las lacas de nitrcelulosa. En 1928 se introdujeron en la industria resinas fenólicas solubles en aceite, sin modificar con resinas naturales. La solubilidad en aceite se conseguía usando fenoles substituídos como el p-terbutilfenol y el p-fenilfenol. Desde entonces ha sido muy rápido el desarrollo de las resinas fenólicas en la producción de pinturas, barnices, esmaltes.

Se fabrican lacas termoendurecibles con resinas fenólicas, usando como disol ventes alcoholes o acetonas y sin aceites secantes. Estos laqueados tienen - buenas propiedades de resistencia mecánica y aislamiento y resisten bien el - agua, aceites y disolventes. El uso principal de estas resinas es el revesti miento de equipo químico y eléctrico.

Existe un grupo de resinas fenólicas que frecuentemente se llaman "resinas in dustriales" incluyen variedad de resinas fabricadas por diferentes métodos y que encuentran usos muy diversos. Este grupo de resinas, que en un tiempo era relativamente pequeño, ha crecido hasta presentar quizá el consumo mayor de resinas fenólicas en cuanto a la resina neta usada.

Entre sus aplicaciones se cuentan las resinas para aislamiento e impregnación, aglutinantes, cementos, pegamentos y otros muchos usos. Las resinas de impregnación son algo similares a las de laminación y se usan para impregnar los tubos de papel empleados en la industria textil para enrollar hilo para subsiguientes blanqueo y teñido. Las resinas fenólicas se emplean también para impregnar madera y aumentar así su resistencia al agua y a los agentes atmosféricos. La madera impregnada con una solución de resina y calentada para curarla se llama Impreg. La madera impregnada con resina y curada a presión has ta que adquiera gran densidad recibe el nombre de Compreg.

Los discos de papeles abrasivos se fabrican con papel, tela o fibra vulcaniza da impregnados de resina fenólica y unidos a las partículas del abrasivo por curado de la resina aglutinante fenólica. Las ruedas de pulir abrasivas se fabrican con una mezcla de resina fenólica líquida y partículas del abrasivo que ser mezclan con una resina de dos etapas en polvo y un relleno; la mezcla se comprime y cura en el tamaño de una rueda.

Las guarniciones de frenos, de discos de embragues y otros materiales de fricción se obtienen con las resinas fenólicas líquidas, barnices y fórmulas de resinas de los tipos modificado por aceite y sin modificar.

Las resinas fenólicas son muy importantes en uniones aislantes. Filamentos de lana mineral, de escoria o de vidrio obtenidos por fusión se tratan con una solución acuosa de una resina fenólica. Los materiales se prensan, se curan en horno y se cortan en bloques del tamaño deseado.

La espuma fenólica, de estructura celular rígida y ligera, se obtiene con resinas líquidas y un espumante para provocar la dilatación de la resina hasta 150 tantos su volumen original. Las espumas fenólicas se usan para aislamien to térmico y acústico.

Una aplicación que promete aumentar hasta un gran volumen, es la producción de moldes de arena para fundiciones, en los cuales se combinan mezclas de arean y de la resina fenólica aglutinante en el colado de metal. Las resinas líquidas se usan a satisfacción en lugar de los aceites para núcleos, pues secuecen con más rapidez.

Recientemente se ha ideado un nuevo proceso de fundición, el proceso Croning, que hace uso de delgados moldes de arena aglutinada con resinas fenólicas en polvo. Este proceso da revestimientos más lisos y tolerancias más estrechas. También se pueden aglutinar con resinas fenólicas, polvos de hierro magnético para uso en bobinas eléctricas en aplicaciones de alta frecuencia e instala ciones de radio.

Se usan también resinas fenólicas con resinas de intercambio iónico para la purificación o alteración de soluciones.

c) Resinas de Acetales:

La comercialización de polioximetilenos o resinas de poliformaldehído se inició en 1958 con el lanzamiento de la resina "delrin" por E.I. Dupont de Nemours.

El término de resinas acetales o acetales, es aceptado hoy en día como nomen clatura para describir las resinas de polioximetilenos. El término es genérico para productos derivados de la polimerización de adición de aldehídos a — través de la unión del grupo carbonilo.

Este tipo de resinas poseen excelentes propiedades mecánicas y de estabilidad química y son los comunmente llamados "plásticos de ingeniería".

Su uso que aún cuando incipiente, se preve que será de grandes proporciones en el futuro, está orientado básicamente a la fabricación de poleas, engranes, tuberías, componentes de plomería, zippers, peines, botellas, etc., en general, productos substitutos de piezas mecánicas donde se aprovechan sus características de resistencia mecánica, a la corrosión, al intemperismo, etc.

b) ESPECIALIDADES QUIMICAS

1. ANALISIS QUINICOS

Pequeñas cantidades de formaldehído son empleadas para una variedad de análisis tanto cualitativos como cuantitativos, como ejemplo podemos tomar el procedimiento Sorenson para titulación de aminoácidos, la determinación cuantitativa del nitrato de amonio, ácidos halógenos, haluros inorgánicos, etc.

CATALIZADORES

Lake and Snearingen descubrieron la utilidad del formaldehído para mejorar la selectividad de catalizadores para síntesis de hidrocarburos en medio alcalino, por hidrogenación del monóxido de carbono.

Hampel usa formaldehído para acelerar el blanqueo de las resinas de gomalaca con soluciones acuosas de cloritos alcalinotérreos. Lehn usa hexametilentetra mina para activar los baños de cloritos en el blanqueo de materiales celulós cos.

La hexametilentetramina tiene numerosos usos catalíticos, algunos de los más importantes son: endurecimiento en resinas fenol-formaldehído, vulcanizante para hules, halogenación de cadenas laterales con hidrocarburos aromáticos para resinas epóxicas, etc.

DEODORIZANTES

Muy usado en este campo, básicamente aprovechando la propiedad del formaldehí do de reaccionar con amoniaco, aminas, sulfuros, mercaptanos, etc., formando productos menos volátiles, además se aprovecha su acción germicida que minimiza los procesos orgánicos de descomposición y putrefacción.

4. EMBALSAMANTES

El uso de formaldehído para embalsamar es una aplicación importante de su acción preservativa y de endurecimiento sobre los tejidos animales. Para este propósito el formaldehído raramente es usado solo y se emplea en combinación

con agentes que faciliten la penetración, mantienen la humedad y proporcionan efectos cosméticos.

RETARDANTE DE FLAMA

El formaldehído ha sido usado en la preparación de compuestos retardantes a - la flama. Existen numerosas composiciones, como ejemplo está la producción de metilol-fosfonium como compuesto básico para dar a las telas propiedades de - retardancia o a prueba de flama.

ANTIOXIDANTES Y ADITIVOS

Derivados de aminofenol en combinación con formaldehído actúan como antioxidantes en aceites lubricantesy mejoran la vida de los rodamientos por la prevención de productos corrosivos. Como aditivo en la gasolina, el formaldehído se combina con el isoctano y octano para dar efectos antidetonantes y pequeñas cantidades de dimetilolamida reduce la característica de incrustación en las gasolinas.

SOLVENTES Y PLASTIFICANTES

El formaldehído sirve como materia prima para la síntesis de compuestos polihidroxílicos, formales y otros derivados metilénicos que tienen valor como solventes y plastificantes. Un importante uso está en la obtención del etilenglicol, esteres monomelíticos (cellosolves) y compuestos polihidroxílicos comoglicol, glicerol, eritritol. Dentro de los plastificantes más usados está el dietilenglicol-formalftalato.

8. ESTABILIZADORES

El formaldehído, trioxano, hexametilentetramina y numerosos derivados formálicos son empleados como agentes estabilizadores en una gran variedad de materiales, destacando su uso en combustibles de petróleo, butirolactona y copolímeros de acrilonitrilo.

9. AGENTES TENSOACTIVOS

En este uso se aprovecha la propiedad del formaldehido para introducir grupos solubilizantes en compuestos insolubles en agua que contienen radicales hidro

carbonados de cadenas largas. Compuestos que tienen propiedades humectantes, espumantes y emulsificantes, son preparados reaccionando aminas alifáticas de por lo menos ocho átomos de carbono con paraformaldehído, dióxido de azufre y aminas terciarias. Un producto típico sería ${\rm C_{17}H_{32}CONDL_{2}SO_{3}Na}$ (15).

C) OTRAS INDUSTRIAS

1. CUERO Y CURTIDURIA

La aplicación más importante del formaldehído en la industria del cuero es en el proceso de curtido y es empleado directamente como solución e indirectamente en forma de derivados. Su uso principal es en la producción de cueros claros y lavables, los cuales son utilizados en guantes, ropa deportiva y aplicaciones militares. La principal virtud del formaldehído en este uso es el color desarrollado y el alto grado de resistencia al agua. Su principal desventaja es que se vuelve rígido y quebradizo si no se hace el curtido correcto.

Los derivados juegan un papel importante en la producción de agentes de curti do, como ejemplo de estos mencionaremos productos de condensación, solubles - al agua de fenolformaldehído y compuestos que contengan grupos ácidos sulfónicos.

2. MEDICINA Y FARMACOS

El formaldehído es raramente empleado en forma directa, para propósitos medicinales salvo en compuestos antiperspirantes y para curación del pié de atleta.

Sin embargo el uso como reactivo en la preparación de síntesis es muy importante, su utilidad parte del hecho de su gran habilidad para modificar propiedades fisiológicas de una gran variedad de substancias por reacción con infinidad de radicales químicos.

Vacunas

El uso del formaldehído en la conversión de toxinas a toxoides, los cuales no son tóxicos ha sido conocido por muchos años, sus aplicaciones más cono

(15) Bibliografía

cidas son en vacunas poliomielíticas, antiresfriados, antileucemia y anticincer, estas últimas en etapas experimentales.

- Detoxificante

La acción detoxificante del formaldehido ha sido usada en el tratamiento - de antibióticos tales como la tirotricina, framidicina y tiricidina, en los cuales se ha encontrado que los derivados formálicos son menos tóxicos, he molíticos y más solubles en agua.

- Drogas

Se usa en la síntesis de drogas y modificación de éstas, como ejemplo tene mos los derivados de insulina de acción prolongada, la preparación de áci do pantoténico y la síntesis de cloromicetín, analgésicos, antiestamínicos, antimalarios y antireumáticos.

También como hexametilentetramina tiene aplicación como antiséptico urinario y para el tratamiento de pielitis, cistitis y otras enfermedades urinarias.

- Proteinas

El principal valor del formaldehído como modificante de las proteínas, se debe a su acción reticulante, para la insolubilización y resinificación de proteínas, también puede ser usado para mejorar la solubilidad y la estabilidad en forma de solución, pequeñas cantidades de formaldehído se emplean como bacteriostático en las proteínas, sin grandes modificaciones de ésta. Los derivados metilólicos formados primeramente y en ausencia de cataliza dores reticulantes, son generalmente más solubles y estables que la proteína original. La química de este comportamiento fue tratada previamente en el primer capítulo en el renglón de propiedades químicas.

- Almidones

Los almidones pueden ser modificados a través de su reacción con formalde hído, dando fundamentalmente dos tipos de almidones modificados, dependien do del pH en que se lleve a cabo la reacción.

En medio neutro o alcalino se obtienen almidones solubles en frío del tipo hemiacetal y en medio ácido del tipo metileneteres. Ambos productos son usados como cargas en fórmulas para adhesivos y recubrimientos y como polvos quirúrgicos, biológicamente absorbibles.

Cosméticos

El formaldehído tiene aplicaciones en este campo en preparaciones que locontienen usando fundamentalmente sus propiedades antisépticas, por ejemplo para la prevención de sudoración excesiva en los pies, en forma de lociones y polvos, dentríficos, enjuagues bucales, jabones germicidas y bases para rizar o alaciar el pelo.

3. INDUSTRIAS METALICAS

La aplicación de formaldehído en este campo incluyen su acción como inhibidor de ácidos, agente reductor, agente en "electro plating" y una aplicación muy importante en reducir la acción corrosiva del sulfuro de halógeno en el equi po de explotación del petróleo. Otra aplicación importante en este campo es la producción de agentes secuestrantes tales como el ácido nitrilotriacético, ácido etilendiamintetraacético y productos derivados.

Su aplicación en forma de resina para el ramo de fundición se detalla en es te capítulo en la sección de petroquímicos.

PAPEL

El formaldehído se usa en la industria del papel para mejorar resistencia al agua, al encogimiento y a las grasas en papeles recubiertos y productos relacionados (cartón). Para estos propósitos el formaldehído es usado directamen te y en forma de derivados, además el formaldehído sirve como desinfectante y preservativo en muchas de las fases de la manufactura del papel y en la preparación de acabados y agentes encolantes.

FOTOGRAFIA

Las superficies fotosensibles de mayor uso en las películas y papeles fotográficos consisten en recubrimientos gelatinosos que contienen sales de plata --

sensibles a la luz. El formaldehído y los compuestos que lo liberan encuentran una amplia y variada aplicación en la fotografía debido a su acción endu recedora e insolubilizadora sobre la gelatina, su acción reductora sobre las sales de plata y su virtud radica en el hecho de que estas acciones pueden --ser controladas con un considerable rango de intensidad por variaciones en el grado de acidez o alcalinidad.

Los métodos de aplicación del formaldehído y sus productos en fotografía van desde su uso como aditivo en elementos fotográficos hasta baños de proceso, en resumen, sus principales aplicaciones son: revelador y acelerador de revelado, películas resistentes a la niebla (uso tropical), películas altamente – contrastantes como "Litro films", endurecimiento controlado de película reveladora y todo es aplicable tanto en películas de blanco y negro como en películas de color.

6. HULE

El formaldehído es usado con propósitos especiales en el manejo de latex de - hule, al cual preserva y le da ciertas propiedades de resistencia al agua en el hule coagulado. En la vulcanización actúa como agente reticulante y en -- forma de resinas con fenol o resorcinol mejora propiedades tales como la resistencia a la cohesión y adhesión.

Funciona también como agente para expander el hule y dar compuestos tipo espon ja.

La síntesis de aceleradores para hule emplea formaldehído en su obtención en numerosas patentes industriales, como ejemplo mencionaremos los productos de condensación de formaldehído con las aminas aromáticas. Otro de sus usos en esta industria es la obtención de antioxidantes, por reacción del formaldehído con fenilaminas, naftilaminas y bisfenoles.

7. TEXTIL

En la industria textil el formaldehído es empleado para la modificación de telas, producidas con fibras sintéticas y naturales con el objeto de lograr resistencia a la flama, al encogimiento, etc.

Para estos propósitos el formaldehído es usado en solución, combinado con -otros agentes y en su forma de derivados metilólicos reactivos.

También se usa como desinfectante para prevenir la acción perjudicial del moho y hongos.

Es empleado también para la fijación de pigmentos y en una gran variedad de - otras aplicaciones.

Dentro de las aplicaciones indirectas, cabe destacar su uso en forma de resinas fenol, urea y melamina formaldehído y otros productos sintetizados con formaldehído que sirven como agentes de encolado, acabados, surfactantes, au xiliares, colorantes y agentes para dar repelencia al agua.

Otro campo de aplicación es el uso del formaldehído como un modificador y agen te resinificante e insolubilizante, en la preparación de fibras sintéticas, - especiales, como es el caso de fibras proteínicas y derivados del alcohol polivinílico.

El formaldehído se emplea para la modificación de la lana y sus productos, -cuando se desea que el encogimiento e hinchamiento se reduzca, ésto se logra
a través de impregnación de la lana con resinas que lo contienen, que han si
do usadas comercialmente en altos volúmenes y de las cuales podemos encontrar
en el mundo un gran número de patentes.

pesde 1980 el formaldehído ha sido muy usado en la fabricación de colorantes y productos para tintorería, desde la fabricación de rosa anilina, índigo, -- etc., hasta nuestros días en la producción entre otros de colorantes solubles de azobenceno, preparación de colorantes a la tina por condensación con antra quinonas azinas, en la conversión de ftalocianina a colorante a la tina, sín tesis decolorantes nitrosos, etc.

CONSTRUCCION

De acuerdo a algunas patentes, el formaldehído y sus derivados son usados en la preparación de diferentes tipos de concreto y selladores, para aplicaciones específicas. Algunos ejemplos de estos usos son: selladores impermeables a líquidos y grasas, cemento celular, recubrimientos plásticos, especialmente para uso en qui rófanos, en la formulación de estabilizadores para suelos en caminos pavimentados, etc.

Otro uso que indirectamente se puede relacionar con la industria de la construcción, es la función que tiene el formaldehído como materia prima clave en la sintesis de numerosos explosivos.

Entre otros, los más comunmente usados son: el pentaeritritoltetranitrato, - ciclotrimetilentrinitramina, metilennitrato, nitrometoxymetilnitrato y el ni troisobutilglicerintrinitrato.

También ha sido usado en la preparación de propelentes sólidos.

AGRICULTURA

Antes de descubrir el uso de formaldehído en la agricultura, vamos a analizar en una forma genérica su uso en la desinfección y fumigación.

El formaldehído destruye bacterias, mohos y fermentaciones, y su importancia comercial es mayor como bactericida que como germicida. En estas aplicaciones se incluye el uso como desinfectante en la industria de fermentación, en la manufactura de antibióticos tales como la penicilina y estreptomicina.

Se han hecho mediciones cuantitativas de la eficiencia desinfectante del for maldèhído demostrando grandes variaciones, dependiendo de las condiciones de uso y los microorganismos involucrades. Como ejemplo podemos mencionar que - una solución de 50 p.p.m. actúa como un antiséptico para prevenir el crecimien to de bacterias y una solución de 4% es suficientemente fuerte para destruir todos los organismos vegetativos y la mayoría de las bacterias artheogenous - en menos de 30 minutos, ésto ha sido usado para desinfección de cuartos de - enfermos, esterilización de instrumental médico, destrucción de bacterias - - anthax en el pelo de los cerdos, destrucción de microorganismos patógenos en la industria cervecera, etc.

El principal valor del formaldehído en la agricultura recae en su utilidad pa

ra la formulación de fertilizantes de lento desprendimiento de nitrógeno y en su habilidad para destruir o controlar los microorganismos responsables de las enfermedades en las plantas.

En algunos casos se emplea para evitar que productos agrícolas se pudran o -- marchiten durante su almacenaje o embarque.

Se pueden preparar fertilizantes sólidos, haciendo reaccionar una solución de urea amoniacal y formaldehído con un fertilizante ácido como por ejemplo un -superfosfato.

Es usado con mucha frecuencia para la desinfección de semillas y raíces, ésta se lleva a cabo sumergiendo espolvoreando o reciando formaldehído diluído so bre los productos.

El procedimiento es muy efectivo si se planta la semilla o raíz inmediatamen te después del tratamiento.

Bewley establece que el formaldehído es el mejor agente químico que conoce para desinfectar suelos, destruye hongos y bacterias, restaurando la fertilidad.

Sin embargo no es muy efectivo como desinfectante para insectos y animales con tenidos en los suelos.

CAPITULO III

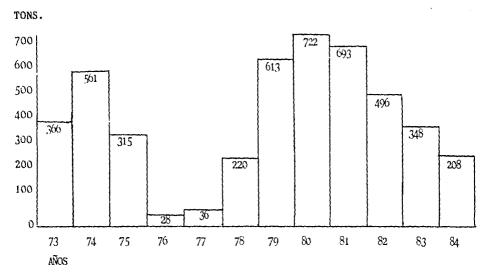
ESTUDIO DE MERCADO

a) IMPORTACIONES

El paraformaldehído se importa a nuestro país a través de la fracción arance laria 2911B004, se requiere permiso de importación, el cual vence el 31 de oc tubre de 1985 y paga un arancel del 40%. No se tiene precio oficial establecido.

A continuación se presenta una gráfica de barras con la historia de importaciones en toneladas de 1973 a 1984:

IMPORTACIONES DE PARAFORMALDEHIDO



Las importaciones realizadas en los últimos dos años (1983-1984) se detallan a continuación por comprador.

EMPRESA	TONFLADAS	IMPORTADAS 1984	TOTAL	<u>G 1 R 0</u>
Petrolite	12	6	18	Prod. Petroquímicos
Sociedad Mexicana de Quím. Ind.	60	20	80	Pignentos
Dupont	45	27	72	Resinas/Pinturas
3M de México	12	. 2	14	Resinas/Adhesivos
Bayer	7	0	7	Farmcéutica
Synres	36	66	102	Resinas
Adhesivos Especiales, S. A.	3	0	3	Resinas/Adhesivos
Resinas Sintéticas	10	10	20	Resinas
Tecniquímia	2	7	9	Prod. Químicos
Fordath	120	0	120	Resinas
Guadiana	5	3	8	Resinas/Triplay
Pigmentos y Oxidos	4	0	4	Pignentos
Fylmex	4	2	6	Fotografía
Sydney Ross	8	31	39	Farmacéutica
Cyanamid	8	16	14	resinas/Lam. Plástico
Albos Mexicana	3	0	3	Prod. Químicos
Inmont	4	1	5	Pinturas/Tintas
Mobil Atlas	5	0	5	Resinas/Pinturas
Pinturas Monterrey	0	5	5	Resimas/Pinturas
Poliresinas	0	3	3	Resinas
Namex	0	1	1	Resinas/Adhesivos
Barnices Aislantes	0	1	1	Resinas/Pinturas
Corchera Mexicana	0	2	2	Corcho
Ingsam	0	2	2	Surfactantes
Fibrotub	0	3	3	Tubo Sintético
TOTAL	348	208	556	

b) FABRICACION NACIONAL

Con fecha 2 de diciembre de 1982 fue otorgado a la compañía Adhesivos, S. A. un permiso petroquímico para la fabricación de paraformaldehído hasta por una capacidad de 1500 Ton./año con una inversión total de 19.9 millones de pesos localizándose la planta en terrenos de la empresa situados en Ixtlacuixtla, Tlaxcala.

Le acuerdo al permiso, la iniciación de la construcción sería en el mes de febrero de 1983 y el arranque de la planta debería efectuarse en septiembre de 1983.

La planta en realidad inició sus operaciones hasta principios de 1984 y su producción es de paraformaldehído comercial en una sola presentación, la de menor grado de pureza, es decir, escamas con un contenido mínimo de 91% de - formaldehído.

La empresa Adhesivos, S. A. es una empresa paraestatal dedicada fundamentalmente a la fabricación de formaldehído, dende cuenta cen una capacidad instalada de 19400 Ten./año, medidas como formaldehído al 37% en solución acuesa y fabrica también resinas urea-formaldehído y fenel-formaldehído.

Su producción básicamente está dirigida a satisfacer las necesidades de otras empresas paraestatales como Fertimex en el caso del formaldehído y algunos - fabricantes de triplay, es por ello que participa en forma marginal en el mercado libre.

Se estima que durante 1984 fabricó 315 toncladas de paraformaldehído, de las cuales autoconsumió alrededor de 15 y comercializó en el mercado libre alrededor de 300 toncladas.

c) DEMANDA NACIONAL

Para poder hacer un adecuado análisis de la demanda nacional, dividimos esta en dos grande capítulos que son: El análisis histórico de las importaciones sucedaneidad y nuevas aplicaciones.

- Análisis Histórico de las Importaciones

En el análisis de doce años de historia de importaciones podemos reconocer 3 períodos cíclicos muy claros: alta demanda, baja demanda y año de recuperación o enlace.

Tenemos 3 años de alta demanda 1973, 1974 y 1975, donde el promedio anual de importaciones es de 414 Ton./año; un período de baja demanda 1976-1977 donde el promedio baja a 32 Ton./año; y un año de enlace o recuperación - 1978, donde la demanda sube a 220 Ton./año. Se repite nuevamente el ciclo con 3 años de alta demanda 1979, 1980 y 1981, donde el promedio asciende a 676 Tons./año y dos años de caída de la demanda 1982 y 1983, donde el promedio baja a 422 Ton./año y nuevamente un año de enlace o recuperación 1984 donde la demanda calculada como la suma de la producción nacional más importaciones asciende a 523 Ton./año.

Es evidente que la baja en la economía en los cambios de sexenio, la incer tidumbre y sobre todo la fuerte devaluación del peso afecta el movimiento histórico de las importaciones, ya que no sólo la baja de mercado sino la sucedaneidad con el formaldehído, que es de fabricación nacional al existir una devaluación. genera una gran desventaja entre el precio en dólares del paraformaldehído y el precio en pesos, aún con mayor inflación de formaldehído en solución.

Sin embargo, si analizamos cuidadosamente los números veremos que el merca do ha crecido en forma importante, si comparamos los promedios en las épo cas de alta demanda veremos que la de los años ochenta supera en un 63% a la de los setentas y que la caída de los ochentas prácticamente coincide - con la época de alta demanda de los setentas.

Si dividiéramos en dos períodos de 6 años (1973-1978) y (1979-1984) y com paráramos los promedios de demanda, veríamos que hemos tenido un incremento de 123% es decir, en forma promedio aproximadamente un crecimiento anual de 14%.

Sin un análisis estadístico profundo, porque como se verá más adelante no se requiere, y en una forma simple, tomando en cuenta la información histó

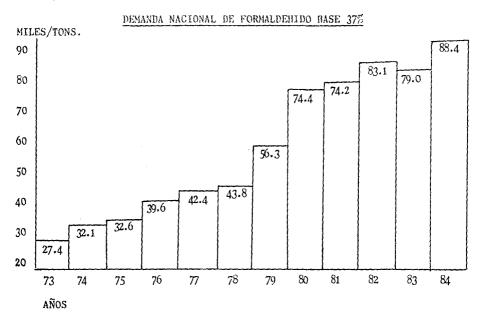
rica el mercado se podría dimensionar como un mercado actual de 500 Ton./año promedio y una perspectiva de crecimiento de 10% anual.

- Sucedaneidad y Nuevas Aplicaciones

La premisa de la que parte este análisis es la de que el paraformaldehído funcionalmente puede substituir prácticamente en todos sus usos al formal dehído, con las ventajas de almacenaje, al no requerirse tanques ni instalaciones especiales, costo de flete al no requerirse el transporte en pipa o tambor de grandes cantidades de agua, ya que comercialmente el formalde hído se maneja en ferma de solución al 37%, así como costos financieros — por tamaño de inventario requerido en el formaldehído.

Analizamos ahora la oferta y demanda del formaldehido.

A continuación se presenta una gráfica de demanda del formaldehído de 1973 a 1984 (base formaldehído 37%):



Como puede observarse claramente, a pesar de los períodos de baja económica del país y de las fuertes devaluaciones, el formaldehído ha tenido siempre - (excepto 1983) una demanda creciente de 11.2% promedio anual en el período - (1973-1984) y en 1984 es un mercado de gran tamaño 88,400 Tons./año.

Teóricamente todo este mercado puede ser substituído por paraformaldehído, el equivalente de este mercado en toneladas de paraformaldehído 95% sería de -- 34,400 Tons./año. Sin embargo, varios de los productores de formaldehído lo autoconsumen en la fabricación de resinas, por lo que se debe evaluar con mu cho cuidado el potencial mercado del paraformaldehído como substituto del -- formaldehído.

A continuación se presenta una tabla de los productores de formol, capacida des y niveles estimados de integración.

PRODUCTORES DE FORMALDEHIDO EN MEXICO 1984

Productor	Capacidad Instalada	Integración Vertica	a.l.
De mayor a menor	Ton/año Formol 37%	% Autoconsumo/%Mercado Libr	e
Química Borden	33,000	3 0 7 0	
Industrias Resistol, S.A.	32,000	50 50	
Formo-Pentaderivados	20,000	No produce	
Adhesivos, S. A.	19,400	20 80	
Catálisis, S. A.	16,960	=.= 100	
Priha Guadiana	15,000	100 =.=	
Soquimex	15,000	70 30	
Procesos Químicos del Noreste	10,000	No produce	
Formoquímia	9,900	100 =.=	
Alfa Industrias, S. A.	7,900	No produce	
Petroderivados	7,380	100 =.=	
Némesis, S. A.	6,600	50 50	
Aldehidos, S.A. de C.V.	4,950	No produce	
Becco Industrial	4,500	=.= 100	
Industrias Químicas Delgar	3,000	50 50	
Salco, S. A.	2,700	100 =.=	
Hexálisis, S. A.	1,650	100 =.=	
Ingsam, S. A.	600	100 =.=	
тотац	210,540		

Con esta información vamos a tratar de llegar a algunas conclusiones:

Vía permisos petroquímicos concedidos y publicados, hay una capacidad instalada de 210.5 M Ton/año de formaldehído 37%, eliminando aquellas compañías que no están produciendo, podemos llegar a la cifra de 167.8 M Ton/año.

Vía anuario de ANIQ-1984, página 201, se reporta para 1983 una capacidad instalada de 173.2 M Ton/año.

Podemos afirmar con un grado de error razonable, que la capacidad instalada en México de formaldehido 37% en 1984 es de 170 M Ton/año.

Si por otro lado ANIQ reporta una producción en 1984 de 88.4 M Ton., ésto nos lleva a la conclusión de que la capacidad está siendo usada en un 52.0%

De la encuesta directa con fabricantes (ver tabla anterior) donde estimaron un porcentaje de producción dedicada al autoconsumo y otra dirigida al merca do libre, suponiendo que todos trabajaron al 52% de su capacidad instalada, podríamos dimensionar esta segmentación en 49% (43.4 M Ton/año) de autoconsu mo y 51% (45 M Ton/año) mercado libre.

Es decir, el mercado libre al que el paraformaldehído podría tener acceso en México es el equivalente a 45 M Ton/año de formaldehído 37%, o sea 16.7 M Ton/año de paraformaldehído.

TABLA DE USO FINAL DEL FORMALDEHIDO M TON/AÑO 1984

	M Ton.	<u>%</u>
Resinas urea-formaldchido	53	60.2
Resinas fenol-formaldehido	18	20.5
Resinas melamina-formaldehido	8	9.1
Hexametilentetramina	5	5.7
Otros usos	4	4.5
TOTAL	88	100.0

La mayoría de los fabricantes de resinas urea-formaldehído están integrados a formol, así como los fabricantes de hexametilentetramina, por lo dificilmente se daría la sucedancidad en estas áreas.

Por otro lado, de los fabricantes de resinas fenólicas y melaminas, sólo dos están integrados (Química Borden e Industrias Resistol, S. A.), los cuales se estima que tienen un 30% del mercado nacional.

De esta manera la sucedaneidad del paraformaldehído sólo se podría dar en el 9% correspondiente a resinas fenólicas y melaminas, y en el 45% de otros - usos, es decir, en el 13 ó 14% del mercado total de formol 37% que equivale a 11.4 M Ton/año d paraformaldehído.

En resumen, en 1984 tenemos un mercado real de paraformaldehído de 500 Ton/año y un mercado potencial de 11,400 Ton/año, este último dependerá basicamente de que el precio final del paraformaldehído ofrezca una ventaja sobre el formaldehído diluído al 37%.

d) EXPORTACIONES

Existen en el mundo occidental, aproximadamente 30 fabricantes de paraformal dehido, de los cuales a continuación presentamos la concentración geográfica de los 20 principales:

América del Norte

Merck Sharp and Dohlme	(Canadá)
Celanese Chemical	(U.S.A.)
Tenneco Chemical Works Inc.	(U.S.A.)
Adhesivos, S. A.	(México)

América Central y Sudamérica

Atanor, S. A. (A	Argentina)
------------------	------------

Europa

Bayer A. G. (Alemania)

Degussa	(Alemania)
Kopec Chemische Fabrik	(Alemania)
E. Merck	(Alemania)
Usines Lambiotte	(Francia)
Joseph Crosfiel and Sons	(Inglaterra
The Chemical Supply Company	(Inglaterra
Imperial Chemical Industries	(Inglaterra
Synthite LTD	(Inglaterra
Industrie Chemiche and Forestal	(Italia)
Dyno Industrier	(Noruega)
Derivados Forestales	(España)
Asia	
Mitsubishi Gas Chemical	(Japón)
Mitsui Toatsu Chemical	(Japón)
Seitetsu Kagaku Co.	(Japón)
Sumitomo Chemical	(Japón)

Como puede notarse claramente, la concentración de fabricantes está en Euro pa y Japón, cabe resaltar que prácticamente en América Latina sólo existen - la planta de México y la de Atanor en Argentina, esta última reporta una ca pacidad instalada de 480 Ton/año y prácticamente esta dedicada a satisfacer las necesidades del mercado argentino.

Las importaciones totales en 1984 en los países de mayor consumo fueron los siguientes:

signicites.		
PAIS	Ton/año Importadas 1984	
Brasil	1399	
Venzuela	500	
Colombia	350	
Perú	120	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1
Ecuador	85	and the second
Uruguay	40	
Chile	32	
Panamá	25	
Costa Rica	<u> 15</u>	
TOTAL	2566	III - 9

En el resto de los países no había información disponible.

Esta zona geográfica representa un potencial real de mercado natural para un producto nacional con una planta de tamaño y tecnología de nivel competitivo internacional, que ofreciera ventajas contra el uso de formaldehído.

e) CONCLUSIONES

Tamaño del Mercado	<u>Ton/año (1984)</u>
Real Nacional	500
Potencial nacional	11,400
Real exportación *	300
Potencial exportación	6,000
TOTAL	20,900

Crecimiento del mercado nacional:

Crecimiento histórico formaldehído 11.2% anual promedio 1973-1984 Crecimiento esperado 1984-1989 8.0% anual promedio.

Crecimiento esperado 1989-1993 7.0% anual promedio.

Centro y Sudamérica:

No se dispone de información histórica.

Se espera un crecimiento 1984-1993 de 4.0% anual promedio conservadoramente.

PROYECCION DE LA DEMANDA										
	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Real Nacional	500	540	583	630	680	735	786	849	917	990
Real Exportación	3000	3120	3245	3375	3510	3650	3796	3948	4106	4270
Total Real	3500	3660	3828	4005	4190	4385	4582	4797	5023	5260
Potencial Nacional	11400	12313	13297	14361	15509	16750	17922	19177	20711	22161
Potencial Exp.	6000	6240	6490	6750	7020	7300	7592	7896	8212	8540
Total Potencial	17400	18552	19787	21111	22529	24050	25514	27073	28923	30701
Cran Total	20900	22212	23615	25116	26719	28435	30096	31870	33946	35961

^{*} Se estima como un 10% en las importaciones de los países de Centro y Sudamérica.

Consideraciones para la proyección de la participación de mercado:

Con una planta de tamaño y tecnología de nivel competitivo internacional co mo se pretende en este estudio, el captar la demanda nacional en forma acele rada hasta satisfacer un 80% del total se ve realista.

Asimismo, con las ventajas de flete y relaciones con los países latinoamericanos, podemos considerar que se puede lograr la captación de la demanda has ta un 60% en un período de 7 años, esto podría parecer pesimista, pero podría mos enfrentarnos a precios dumping, sobre todo de países europeos.

En el aspecto de captación de participación, contra un producto sucedáneo como es el formaldehído, hemos sido cautos, ya que sólo se podrá lograr poco a poco en el tiempo y mediante un árduo trabajo de servicio técnico al cliente ya que éste requiere ciertas modificaciones en su proceso para poder implementar el uso del paraformaldehído. Sin embargo, consideramos que después de 3 años de esfuerzo y ante la presión de competencia se acelerará el cambio.

Con estas consideraciones creemos que un esquema realista, incluso con cier to enfoque de seguridad es el que presentamos en la siguiente tabla:

PROYECCION	DE	LA	PARTICIPACION	EN	%

	<u> 1987</u>	1988	1889	1990	1991	1992	1993
Real Nacional	20	40	60	80	80	80	80
Real Exportación	10	25	40	45	50	60	60
Potencial Nacional	0	5	10	15	20	20	20
Potencial Exp.	0	0	0	5	5	5	5

Esto nos llevaría a la siguiente proyección de ventas:

	PROYI	PROYECCION DE VENTAS EN TONS.						
Nacional	126	1047	2263	3396	4515	4875	5224	
Exportación	338	844	1460	2080	2369	2874	2989	
Total	464	1891	4723	5484	6884	7749	8213	

ANALISIS DE SENSIBILIDAD

Redondeando cifras para facilidad de análisis tenemos:

	<u>1987</u>	1988	<u>1989</u>	1990	1991	1992	1993
Proyecc. Tons.	500	1900	4700	5500	6900	7700	8200
1	500	1900	4700	5100	6500	7300	7800
2	500	1500	3900	4100	5000	5700	6000
3	300	1500	4000	4600	5900	6500	6900
1 + 2	500	1500	3900	3700	4600	5300	5800
2 + 3	300	1100	3200	4200	4000	4500	4700
Promedio	430	1800	3900	4500	5500	6200	6600

- 1. Sin captar el potencial de exportación.
- 2. 50% menos de captación de potencial nacional.
- 3. 50% menos de captación de exportación.

Considerando que una inversión de tipo medio como la que se prevé para esta planta, la experiencia indica que debiera buscarse su saturación en el 5º año de operación, previendo desde el 4º año (si las proyecciones se van dando en la realidad) una futura expansión, la recomendación que se daría es la de instalar una planta de 5000 Ton/año, la cual por un lado considera posibles — errores y combinaciones de estos en el pronóstico original, derivadas de eventos de difícil prevención, amortiguados por la vía del promedio (ver análisis de sensibilidad), y por otro lado en el mejor de los casos exigiría una ampliación en el cuarto año de operación.

Precios:

Aunque el análisis de proyección de precios, costos, gastos y capital de — trabajo se analizará en forma detallada en el quinto capítulo, sólo con el — fin de dar una dimensión de tamaño en valor al proyecto, se presentan las siguientes consideraciones:

El precio del insumo fundamental metanol se está ajustando trimestralmente por Petróleos Mexicanos, al movimiento de precios internacionales, por lo que tanto para el mercado nacional, como para el de exportación, podemos considerar el precio internacional de paraformaldehído en dólares americanos como el que regirá en un futuro.

El precio internacional actual de formaldehído se encuentra en el siguiente nivel, tomando como ejemplo la información recabada de Brasil, máximo importador en América Latina.

1984 Precio Real US Dólares/Ton.

País de Origen	FUB Puerto País de Origen	CIF País Importador Brasil		
RFA	629.50	1113.00		
España	549.80	1072.00		
U. S. λ.	543.60	849.10		
Francia	585.30	958.50		
Japón	652.50	2806.00		
Inglaterra	661.30	1373.00		
Promedio	603.67	1361.93		

Nota: FOB = Libre a bordo; CIF = Costo y flete puerto importador.

Precio actual (junio 30 de 1985) proveedor nacional:

225 %Kg, que a la paridad controlada 227 %US\$ nos da un precio de 991.91 - US/Ton.

Suponiendo que al arranque del proyecto, el gobierno mantuviera su política de protección de 40% de arancel.

Estimando una inflación del 4% anual en dólares para los próximos años tendríamos:

Base: Precio más bajo U.S.A. 1984:

	1984	1985	<u> 1986</u>	1987	1988	1989	1990	1991
FOB	543.60	565-34	587.96	611.48	635.93	661.37	687.82	715.34
CIF	849.10	883.00	918.39	955.12	993-32	1033.06	1074.38	1117.36

Para fines, como se indicó antes, de sólo dar una idea de tamaño, en el año de saturación de la planta 1991 podemos estimar:

Precio nacional 40% arriba de USA = 1001.48 US \$/Ton. Precio exportación 10% abajo de USA = 1005.65 US \$/Ton.

Como puede observarse, es prácticamente el mismo, es decir, en promedio -- 1003.56 US \$/Ton., que por 5000 Ton/año de capacidad nos daría una magnitud de 5 millones de dólares/año que puesto a la paridad actual equivaldría a - 1135 millones de pesos, que la sitúa en una empresa de tamaño mediano o peque ño con una importante generación de divisas.

Lo que desde el punto de vista de mercado hace atractivo el proyecto.

CAPITULO IV

TECNOLOGIA Y PROCESO

a) METODO DE OBTENCION

En general, el paraformaldehído comercial es preparado de soluciones acuosas de formaldehído por procesos que involucran destilación y concentración has ta un punto en el cual la solidificación o precipitación del polímero ocurre. El proceso es controlado para obtener un producto que contenga 91% mínimo de formaldehído.

Las soluciones de formaldehído pueden ser rápidamente concentradas por destilación al vacío y este procedimiento ha sido usado comercialmente para la producción de paraformaldehído.

La solución diluída de formaldehído es destilada y el paraformaldehído es obtenido como un resíduo.

En los últimos años se ha incrementado el mercado de paraformaldehído de baja resistencia en forma de hojuelas con un contenido de 91% de formaldehído.

Las altas conversiones y técnicas de procesamiento implícitas en la producción de este material en escala comercial han dado como resultado un producto de bajo costo y un incremento en el uso de paraformaldehído en procesos donde antiguamente se empleaban soluciones de formaldehído.

La literatura de patentes describe una gran variedad de técnicas especiales para la manufactura de paraformaldehido.

Por ello numerosas modificaciones del proceso de destilación al vacío han sido patentadas.

McLean y Heinz produjeron paraformaldehído por un proceso de destilación al vacío de dos etapas:

Primera etapa: La solución acuosa de formaldehído es concentrada a 60-80% a presiones de 25-100 mm de Hg y temperaturas del orden de 45-60° C.

Segunda etapa: Se incrementa la concentración hasta 90% aproximadamente a presiones de 100-200 mm Hg y temperaturas del rango de 70°-90° C.

Mejores resultados se han encontrado cuando el concentrado en la etapa final se mantiene para empaparse a una temperatura de 100-140° C. Antes de enfriar se.

Sreenwald y Cohen han patentado un proceso de paraformaldehído en el cual el concentrado de 55-65% es envejecido durante 8 a 20 horas a temperatura de $-55-65^\circ$ C y después completan la destilación al vacío a temperaturas abajo de 50° C.

Nasrh pantentó un polímero altamente soluble que se obtiene cuando la concentración al vacío se lleva a temperatura de 40° C y especialmente cuando - substancias coloidales tales como albumina de huevo, están presentes en la solución a concentrarse.

Procesos contínuos para la producción de paraformaldehído que involucran el uso de columnas de fraccionamiento han sido patentadas por Pyle y Lane.

Kuss obtuvo paraformaldehído por concentración directa de los vapores de for maldehído obtenidos del metanol, ésto da un formaldehído altamente concentra do, el cual es rápidamente convertido a paraformaldehído por evaporación al vacío.

Fuchs y Naujoks concentraron formaldehído por destilación directa con un líquido orgánico inerte, tal como el acetato de etilo, el cual forma un azeotro po, de bajo punto de ebullición, con el agua, y después se obtiene paraformal dehído como producto final de la destilación.

Michael obtuvo paraformaldehído deshidratando una mezela de vapores de forma<u>l</u> dehído y agua por contacto con un líquido inmisible en agua a una temperat<u>u</u> ra abajo de su punto de rocío y separando el polímero sólido del vapor enri

quecido por enfriamiento. Un transportador de tornillo es usado para remover el polímero del tubo cilíndrico en el cual se forma.

En algunos procesos se usan aditivos del tipo ácido o básico, los cuales promueven el proceso de polimerización, sin embargo se obtienen polímeros de alto peso y baja reactividad.

De acuerdo al proceso desarrollado por Naujoks, un polímero extremadamente - soluble se obtiene cuando una solución acuosa de 55-65% de formaldehído y 10 a 15% de metanol es enfriada gradualmente de 65 a 15°C, el producto secado - es cristalino con un contenido de 93-94% de formaldehído.

Los hemiacetales polioximetilénicos de alcoholes de bajo peso molecular - - (RO (CH $_2$ O) $_n$ -H), producidos por concentración al vacío de soluciones alcoholicas de formaldehído son más solubles que los correspondientes polioximetilen glicoles y demuestran menor tendencia a incrementar su peso molecular y volverse menos solubles durante el envejecimiento.

Mecants describe un proceso en el cual el formaldehído en metanol es sujeto a destilación a una temperatura de 15 a 35°C y presión de 50 a 200 mm Hg.

Smithson patentó un proceso contínuo en el cual los vapores que contienen me tanol y 60-90% de formaldehído son burbujeados dentro de acetona líquida, — conteniendo trazas de ácido sulfúrico a temperaturas de 10-40° C. El políme ro se precipita y es filtrado contínuamente de la acetona.

También han sido patentados diferentes aditivos que aceleran la disolución - del paraformaldehído. Dentro de éstas se encuentra la adición de sulfito de sodio (0.6%), hexametilentetramina y otros compuestos químicos fuertemente - alcalinos.

MECANISMO DE PRODUCCION DE PARAFORMALDEHIDO

Cuando la concentración del formaldehído acuosa se incrementa por evaporación o destilación, la concentración y el peso molecular promedio de los polioximetilenglicoles disueltos se incrementa hasta que la concentración de satura

ción de los productos menos solubles se excede y entonces ocurre la precipitación.

Con el proceso o con mayor calentamiento, los polioximetilenglicoles de bajo peso molecular primeramente formados reaccionan entre sí y se produce el paraformaldehido.

Los trabajos de Bezzi e Iliceto indican que los polioximetienglicoles de bajo peso molecular primeramente precipitados, cuando la concentración de éstos excede la solubilidad, son convertidos a productos de más alto peso molecular por reacción con los metilenglicoles disueltos o con monómeros de formal dehído.

Este es el mismo efecto que causa que el polímero precipitado de una solución inestable se vuelva insoluble con envejecimiento por el establecimiento eventual de un equilibrio entre polímero de alto peso molecular con la solución.

Las reacciones principales para la formación de paraformaldehído, ya sea que tengan lugar on solución o en estado sólido, son problablemente policondensa ciones del tipo previamente mostrado, que ocurren en una solución de formal dehído.

De acuerdo con Staudinger, la conversión de polioximetilenglicoles sólidos a homólogos más altos ocurre por medio de una reacción en la cual el formalde hído monomérico, formado por descomposición de los polioximetilenglicoles de bajo peso molecular y metilenglicol reacciona como se muestra en la siguien te ecuación:

$$\text{HO-(CH}_2\text{O)}_{\text{n}}\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO-(CH}_2\text{O)}_{\text{n}}\text{-CH}_2\text{OH}$$

La conversión de polioximetilenglicoles de bajo peso molecular a paraformal dehído es demostrada por el hecho de que los polímeros solubles en acetona -

obtenidos por enfriamiento de solución acuosa caliente de formaldehído 80% - gradualmente pierden agua al reposar sobre pentóxido de fósforo, obteniéndo se un incremento del contenido de formaldehído. Al mismo tiempo la solubili dad de la mezcla polimérica decrece hasta que se vuelve completamente insoluble en acetona caliente, indicando la desaparición de moléculas que contienen 12 o menos unidades de formaldehído. De acuerdo con Staudinger, las reacciones responsables para esta conversión son catalizadas por trazas de ácido fórmico generalmente presentes en los polioximetilenglicoles. Una fracción de hepta polioximetilenglicol no muestra cambio en el contenido de formaldehido o solubilidad en acetona cuando es sometida a la desecación bajo las condiciones anteriores, ella pierde el pese debido a la volatilización muy lenta, aunque a velocidad constante, hasta la evaporación completa. En el caso de mezclas crudas de polioximetilenglicoles las pérdidas de peso por vaporización son primero rápidas y decrecen gradualmente durante el almacenaje.

Iliceto y Bezzi establecen que el proceso de envejecimiento mediante el cual - los polioximetilenglicoles incrementan su peso molecular por la reacción mos trada anteriormente no ocurre en atmósfera anhidra sino que está limitada a la presencia de la fase líquida.

Los resultados obtenidos en cualquier proceso de paraformaldehído dependen - de la cinética de varias reacciones involucradas. Son factores determinantes tanto las condiciones de temperatura, tiempo, pH y concentración de la - solución como de los efectos de otros ingredientes de la solución como meta nol, aunque las condiciones de equilibrio en el estado sólido son obtenidas siempre más lentamente que en las soluciones acuosas.

ASPECTOS RELEVANTES EN LA POLIMERIZACION Y DEPOLIMERIZACION

- Polimerización:

Actualmente el paraformaldehído se produce en plantas de proceso contínuo concentrando soluciones de formaldehído acuoso al vacío.

El formaldehído en solución se presenta como una mezcla de oligomeros, - con cadenas de pocos eslabenes que pueden ser concentrados hasta lograr --

aproximadamente un 80% de concentración. Hasta este nivel de concentración se puede llegar mediante una evaporación simple y se logra la formación de cadenas cortas (menos de 12 unidades de formaldehído), solubles en acetona y fácil mente reconvertibles por agitación, calentamiento y adición de agua a soluciones de formaldehído.

A partir de esta concentración, las condiciones en que el agua libre es eliminada (tiempo, velocidad, temperatura, etc.), serán críticas para la obtención de los diferentes tipos de polímeros que se pueden formar. Estos difieren en características como contenido de formol, contenido de agua libre, reactividad y velocidad de depolimerización o descomposición a formol. Esta última característica es clave para su comercialización, ya que su uso fundamental es sucapacidad para reconvertirse en una solución de formaldehído.

Si el contenido de agua es reducido significativamente (primeramente el agua libre), se obtienen productos con bajas características de reactividad y depolimerización. La causa de estas bajas características es que el proceso de eliminación de agua está acompañado de policondensación, como se muestra en la siguiente ecuación:

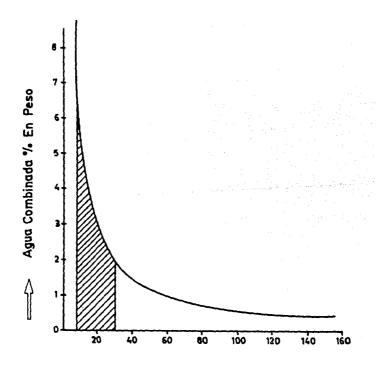
De acuerdo con los resultados experimentales realizados por Staudinger, el paraformaldehído puede ser considerado como un hidrogel seco con cierto contenido de agua libre, que varía de acuerdo con las condiciones de fabricación y — formado por una mezcla de polioximetilenglicoles con 8 a 100 unidades de formol ligados en cadenas moleculares. El número de unidades de CH₂O es considerado como el valor para tipificar la longitud de la cadena.

Las moléculas de agua que están unidas al final de la cadena, son descritas como agua químicamente combinada, y la longitud de la cadena puede ser calculada a partir del formaldehído, humedad residual y contenido de agua total.

En la figura que a continuación se muestra, se puede ver la relación que existe entre el agua combinada como % en peso y la longitud de la cadena, medida en

unidades de ${\rm CH_2O}$. La zona marcada muestra el área en donde se encuentra la mayoría de los polímeros comerciales en sus diferentes grados y presentaciones:

RELACION DE AGUA COMBINADA Y LONGITUD DE LA CADENA



LONGITUD DE LA CADENA EN UNIDADES DE -CH20-

Durante el almacenaje el agua libre tiende a perderse como resultado del calor externo y la atmósfera seca. Se vuelve quebradizo, se reduce su avidez de hu medad, pierde capacidad para hincharse y reduce su capacidad de depolimeriza ción o "solubilidad", así como su reactividad. Es por elle que un exceso de — agua libre es deseable para retener su reactividad, en otras palabras, el con tenido de agua libre representa un bajo costo y un agente de protección efecti va. Comercialmente el paraformaldehído de uso más difundido es el de 91% de — concentración, aunque como especialidad se llega a fabricar hasta de 99% de — concentración en forma de polvo fino.

- Depolimerización

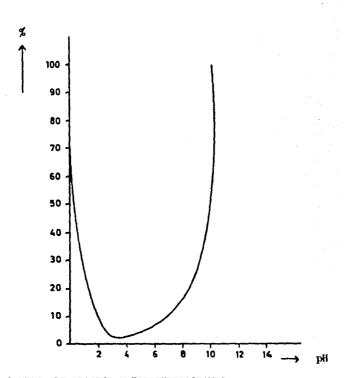
Cuando se disuelve en agua la hidrólisis ocurre y las cadenas del hidrato de -polioximetileno se segmentan y la solución de formaldehído se desarrolla.

Antes de que la depolimerización comience, el paraformaldehído en su forma de hidrogel debe ser humectado e hinchado. Cuando se agita en agua esta humectación e hinchazón se facilita si el contenido de agua libre del paraformaldehído es alta. El proceso de depolimerización es lento en agua fría, pero se pue de agilizar en agua caliente. La velocidad de este proceso, el cual se describe como "solubilidad" pero debería ser definido más propiamente como "velocidad de disolución", está influenciado por:

- La naturaleza del paraformaldehido y su añe jamiento.
- El grado de condensación (longitud de las cadenas).
- Tamaño de partícula.
- Temperatura de agua.
- El pH del agua.

El paraformaldehído que ha sido almacenado por algún tiempo y el paraformalde hído de pesos moleculares altos tiene solubilidad más lenta que el producto re cientemente manufacturado, de cadenas moleculares cortas o alto contenido de agua libre. También el producto en forma de polvo fino se disuelve más rápida mente que el producto en forma de hojuelas, al presentar una mayor área de contacto.

Los ácidos y los alcalis diluídos promueven la solubilidad del paraformaldehído. En la gráfica que a continuación se muestra, se aprecia que la solubilidad alcanza un mínimo a un pH entre 2 y 3, pero se incrementa rápidamente por encima y por debajo de estos valores.



METODOS DE CONTROL DE PROCESO Y ESPECIFICACIONES

Para garantizar un adecuado control del proceso y una óptima calidad en el producto final, es necesario correr una serie de pruebas que nos tipifican las características, tanto del polímero que se forma durante el proceso, como del producto resultante. A continuación se describen en detalle tanto las características como los métodos de prueba requeridos:

- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE FORMALDEHIDO

El método de sulfito de sodio es preferido sobre cualquier otro por su simplicidad, rapidez y confiabilidad. Está basado en la siguiente reacción:

La cantidad de hidróxido de sodio liberado es equivalente al contenido - de formaldehído y es determinado por titulación acidimétrica con solución normal de ácido clorhídrico usando timolftaleina como indicador.

El procedimiento es el siguiente:

Agregue 50 ml de solución de sulfito de sodio (252 gr de $\rm Na_2SO_37H_2O$ cristalino y grado analítico en 1 Lt de agua destilada), transfiera con una pipeta a un frasco erlenmeyer de 200 ml. con tapón esmerilado.

Pese alrededor de 0.5 gr. de paraformaldehído en un crisol de vidrio y -transfiéralo al frasco erlenmeyer, certificando el peso exacto agregado -por diferencia de peso del crisol.

Enjuague las paredes del frasco con aproximadamente 20 ml de agua destil<u>a</u> da, tape y agite la mezcla a temperatura ambiente hasta que se forme una solución clara, esto deberá ocurrir en un máximo de 15 minutos.

Agregue al frasco 5 gotas de timolftaleína (0.1 en volumen en 50% de alcohol), titule el azul al incoloro con HCl uno normal.

Corra en paralelo una muestra testigo, es decir, titule sin agregar para formaldehído y corrija según la siguiente fórmula:

% Peso de formaldehido = (ml de HCl usados en la muestra-ml usados en testigo)
peso de la muestra en mg

Multiplicado por 100 por 30.03

Nota: 1 ml de uno normal de HCl es equivalente a 30.03 mg de formaldehído.

- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE AGUA LIBRE

Agite 500 mg aproximadamente de paraformaldehído en 20 ml de metanol durante 10 minutos. Titule la suspensión resultante con solución de Karl Fisher. determine el punto final de la titulación por el método "Dead - Stop", debe ser corrida una titulación con metanol solamente como testigo.

- DETERMINACION DEL CONTENIDO TOTAL DE AGUA

En este caso es necesario depolimerizar el paraformaldehído en un medio tan libre de agua como sea posible.

Pese 1 gr aproximadamente del paraformaldehído y disuelva por agitación en 50 ml de solución de cianuro de potasio en metanol (0.5 gr KCN/lt de metanol) después titule con solución de Kark Fisher hasta el mismo punto final que la muestra testigo.

La prueba de la muestra testigo es esencial porque el cianuro de potasio nunca es enteramente anhidro.

Calculos

% en peso de agua =
$$(a-b)$$
 F por 100

Consumo en la muestra = a Consumo en la muestra testigo = b Factor de la solución de Karl Fisher = F Peso de la muestra usada en mg = E

DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE DEPOLIMERIZACION

- Para el rango alcalino

50 ml de solución de hidróxido de sodio (0.001N) se agregan en un fras co erlenmeyer y la solución se calienta a 90° C aproximadamente se agregan 5 gr de paraformaldehído y se mantiene a 90° C agitándose (se recomienda usar un baño de agua y agitador magnético) a los 5 minutos se debe formar una solución completamente clara.

- Para el rango ácido:

a una solución de etilenglicol ajustada al pH deseado con pequeñas cantidades de ácido sulfúrico concentrado (1 ml/lt) se le adiciona la misma cantidad de paraformaldehído y se calienta a una temperatura de 100 a 105° C. Se debe obtener una solución clara después de 20 o máximo - 30 minutos.

- DETERMINACION DE pH DE UNA SUSPENSION ACUOSA DE FORMALDEHIDO

5 gr de paraformaldehído finamente molido se mezclan con 50 ml de agua - destilada en un recipiente apropiado y se agita durante un minuto y se de termina el pH en el aparato previamente calibrado.

- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ACIDO FORMICO

10 gr de paraformaldehído son mezclados con 100 ml de agua destilada y se meten en un baño de agua hirviendo durante 30 minutos. Si no se obtiene una solución total se filtra a través de papel filtro, se enjuaga con agua destilada y el filtrado se titula hasta color azul verdoso usando azul de bromotimol como indicador (0.1% a 50% alcohol).

- CALCULOS

150

% Peso de H COOH = $\frac{a(0.0046)(100)}{E}$

- a = Consumo de 0.1 m NaOH en ml.
- E = Peso inicial de la substancia en gr.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CENIZAS

El contenido de cenizas de un paraformaldehído de buena calidad debe estar por debajo del 0.01% en peso.

50 gr de paraformaldehido pesado exactamente se queman en un plato de platino usando un mechero. Se mantiene el mechero hasta que el paraformalde hido se queme uniformemente.

Las cenizas residuales se ponen a peso constante (30 minutos aproximadamente) en un horno Simon-Muller a 850-1000°C.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE METANOL

El paraformaldehido (por la reacción de Canizzaro) siempre contiene una - pequeña proporción de metanol (alrededor de 0.1 a 0.4% en peso) este con tenido puede ser determinado por cromatografía de gases. El paraformalde hido es depolimerizado en agua caliente con pequeñas cantidades de trietanolamina o sosa.

b) PROGRAMA DE FABRICACION

Alcance del proyecto

Como uno de los usos más importantes del paraformaldehído (ver capítulo II) y de soporte fundamental, es como sucedáneo de formaldehído en solución, este estudio de factibilidad se basa en la premisa de que el proyecto sólo puede ser llevado a cabo por una empresa fabricante de formalde hído y que logra con este proyecto continuar con una integración que le permita dar mayor valor agregado a su producto actual y participar en forma importante en el mercado internacional.

Es por elle que la valuación de la inversión se hace sobre los equipos, instalaciones y personal adicionales que se requieran y los servicios só lo se valoran como costo de producción y no como inversión. Asimismo en su estructura humana, no se consideran para el proyecto de áreas administrativas sino el personal estrictamente necesario para la operación.

Selección del proceso

El proceso en términos generales, consta de cuatro áreas que son: alma cenamiento de materia prima, evaporación, escamado y almacenamiento de producto terminado.

Las características generales de cada fase son las siguientes:

1) Almacenamiento de materia prima:

Dada la formación de pequeñas cantidades de ácido fórmico, se requieren tanques de acero inoxidable y para la estabilidad del material, estos — tanques deberán mantenerse en 50° C o se provocaría una prepolimerización con incrustaciones de tuberías y material no homogéneo dentro de los tanques.

2) Evaporación

Existe una gama muy amplia de tipos de evaporadores, éstos han tenido un gran desarrollo a través de los años conforme la experiencia y la tecnología avanza.

Los más usados y que mejores resultados han dado son aquellos calentados con vapor de agua con superficie de calefacción tubular, éstos se podrían clasificar en: tubos horizontales, tubos verticales tipo estándar, tipo canasta, tubos verticales largos, de circulación forzada, en efectos sencillos o múltiples y los especializados como el de película agitada vertical y horizontal el de platos con o sin recirculación, etc.

Los factores fundamentales para la selección del evaporador son: costo, facilidad de mantenimiento, volumen y sobre todo, viscosidad del material.

Para el caso del formaldehido, tenemos un proceso que parte de viscosidades bajas y llega hasta viscosidades altas.

En la revisión de la literatura comercial disponible de tres fabricantes mun diales (Celanese U.S.A., Degussa RFA y Derivados Forestales, España), se refieren al proceso de evaporación, como un proceso en dos pasos, donde el primer paso lleva la solución a una concentración de 80% y el segundo concentra de 80 a 91% para obtener el producto final.

En el artículo How To Specify Evaporators (6), en el cuadro de la página 136 se dan varias alternativas para líquidos de viscosidad media (100-1000 cps), que son tubos verticales cortos, circulación forzada, película agitada y platos. Para líquidos con viscosidades altas (arriba de 2000 cps), las alternativas se reducen prácticamente a un sólo tipo de evaporador, el de película agitada.

En el artículo Evaporation (5), donde se discuten ventajas y desventajas de los diferentes tipos de evaporadores, se recomienda para viscosidades medias por su bajo costo y su probada eficiencia, el evaporador de tubos cortos verticales y para altas viscosidades el de película agitada, con la recomenda ción, por su alto costo inicial y de mantenimiento, de buscar la menor cantidad posible a evaporar.

El artículo Agitated Thin Film Evaporators (7) presenta una tabla donde se in dica de acuerdo a la experiencia, en qué productos se han usado con éxito los - evaporadores de película y específicamente en el área de productos químicos - indica su éxito en la concentración de formaldehído.

Si por un lado la literatura comercial indica que la experiencia de los fabricantes es la de evaporar en dos pasos, uno con viscosidad media y - otro con viscosidad alta, y por otro las características de los evapora dores recomendados que son: para viscosidad media tubos verticales cor tos (bajo costo, alta capacidad, bajo mantenimiento) y para viscosidad - alta película agitada vertical (alto costo, alto mantenimiento y baja capa cidad), tiene sentido el diseñar un proceso en dos pasos, concentrando hasta 80% (donde no se requiere control en el tamaño de la cadena) en un evaporador de tubos cortos verticales y finalizar el proceso a través de un evaporador de película agitada vertical, hasta completar la concentra ción a 91%, donde tecnológicamente se requiere una evaporación finamente controlada. Esto último ha sido seleccionado como el proceso óptimo tan to desde el punto de vista tecnológico como económico.

Es conveniente trabajar con vacío, con el objeto de reducir la temperatu ra de ebullición, y por lo tanto el área de transferencia de calor, pero no hay que olvidar que en el evaporador de película agitada, la transmisión de calor depende en mayor grado que en otros evaporadores convencio nales, del espesor de la lámina con la que éste se fabrique y la presión que se ejerza dentro del evaporador tendrá una influencia importante en el espesor de la lámina.

3) Escamado

Lo más adecuado para la formación de las escamas, es el proceso contínuo que consiste en aplicar una delgada capa del material fundido sobre un - cilindro rotatorio en el cual se enfría, se solidifica y se separa en for ma de escamas por medio de una cuchilla fija que las deposita en una tol va, de donde se envasan directamente.

Este método tiene la ventaja de que ahorra tiempo y espacio, a la vez - que elimina la necesidad de triturar al producto final.

La construcción de la escamadora es muy sencilla, pues consiste simplemente en un cilindro con muñones huecos montado sobre cojinetes; una cuchilla apoyada firmemente contra el cilindro separa el producto de la superficie del cilindro, - cuando la capa de material sólido es suficientemente quebradizo para remperse, formando-escamas.

El tambor tiene una pantalla interior, que deja un espacio anular en la périferia del tambor por el cual se hace circular el agua de enfriamiento.

Este equipo es de uso bastante común y en general, trabaja en forma muy flexible, los datos reportados en la literatura sobre estos equipos, in dican que pueden ser fabricados prácticamente de cualquier material (para nuestro caso se requiere de acero inoxidable) y en general se manejan con velocidades que varían de las 20 R.P.M. hasta donde no requieren — gran mantenimiento, excepto la cuchilla, que deberá afiliarse y rectificarse con frecuencia.

4) Almacenamiento de producto terminado

El empaque normal, recomendado por la literatura comercial y por las normas de seguridad de los Estados Unidos, es el de sacos comunes de papel de tres capas con peso no mayor de 50 libras, para este caso se consideran sacos de 25 kg.

Las condiciones de almacenamiento recomiendan un lugar fresco y seco, es decir, un almacén convencional techado y con buena circulación de aire.

- Requerimientos de Operación y Rendimientos:

Capacidad: 5000 Ton/año de paraformaldehido 91%.

Diseño a 24 horas diarias de operación 365 días del año.

Producción diaria: 13.7 Ton/día.

Producción hora: 571 Kg/Hr. Vapor disponible: 2 Kg/cm²

Rendimientos:

1. Fase de evaporación:

Estequiométrico: 0.625 kg de sol al 80%/kg de sol al 50%

Real: 0.607 Kg de sol a 80%/Kg de sol al 50%

Eficiencia: 97.1%

2. Fase de evaporación:

Estequiométrico: 0.879 Kg de para 91%/Kg de sol al 80%.

Real: 0.870 Kg de para 91%/Kg de sol al 80%

Eficiencia: 99.0%

Escamador: despreciable

Estequiométrico: 0.54945 Kg de para 91%/Kg de sol al 50%

Real: 0.52809 Kg de para 91%/Kg de sol al 50%

Eficiencia: 96.1%

- Especificaciones Comerciales del producto final.

Apariencia: escamas blancas de olor punzante característico del formaldehído.

Contenido de formaldehído en peso: 91% mínimo Acidez como ácido fórmico: 0.03 máximo en peso Contenido de fierro 2.0 p.p.m. Max.

Contenido de cenizas 0.01% Max. en peso tamaño de partícula 80% entre 0.1-1.0 mm

Punto de fusión: 110° - 150° C

Densidad de polyo 45-55 Lb/Ft³

- Recursos humanos:

Dada la poca complejidad del proceso, sólo se requiere un operador que - vigile y controle flujos, temperaturas y presiones con un auxiliar, y da da la velocidad de producción, a máxima capacidad se requerirían 2 enva sadores.

Es decir, para la operación se requieren 4 personas por turno para alma cenaje y control de almacen, recepción y despacho de materias primas, se requiere un montacarguista y un auxiliar, así como una secretaria para - control de cardex y elaboración de remisiones. Se recomienda un solo tur no mixto.

c) DIAGRAMA DE BLOQUES

AREA ALMACENAJE

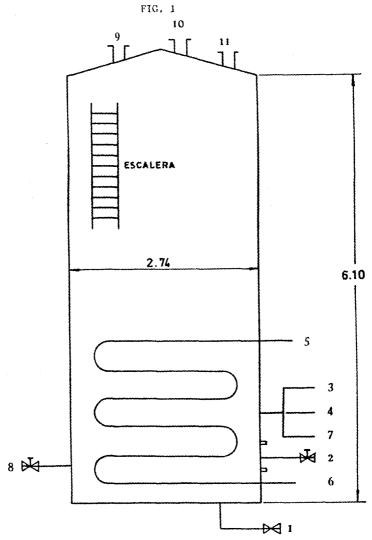
Cálculo de volumen requerido

- Producción anual 5,000 Ton/año paraformaldehido 91%
- Formaldehido requerido (100%) 5,000 x 0.91 = 4,550 Ton/año
- Requerimientos por día: 12.5 Ton/día
- Inventario necesario (considerando que la planta está integrada a un productor de formaldehído) = 3 días = 37.5 Ton/día

Como el formaldehido está al 50% de concentración se requieren 75 Ton/día

Para asegurar continuidad en la operación, evitando paros por mantenimiento, contaminación, etc., se estiman dos tanques con capacidad de 40 toneladas cada uno, con las siguientes características:

-	Capacidad		9,	502 galones
-	Material		Ac	cero inoxidable 304 placa 1/4"
-	Temperatura del líquido		50)o C
-	Densidad del formaldehído		50	0% a 50° C = 9.45 lb/gal
_	Contenido en el tanque		89	9.749 lb = 40,741 litros
-	Boquillas		(c	Cédula 40) Ver figura 1
1.	Salida formaldehido		1	in
2.	Registro		18	in
3.	Termopozo		$1\frac{1}{4}$	in
4.	Termopozo	1	3/4	in
5.	Entrada vapor		3/4	in
6.	Salida condensado		3/4	in
7.	Muestreo		1/2	in
8.	Indicador del nivel		$\frac{1}{2}$	in
9.	Entrada formaldehido		3	in
10.	Venteo		$1\frac{1}{2}$	in
11.	Registro		18	in
Altura 6.10 m; diámetro Ext. 2.74 m; $\frac{L}{\bar{D}}$ = 2.226; tapa esférica.				= 2.226; tapa esférica.



Cálculo del área de Transferencia de calor del serpentín

El líquido se recibe a 50° C y requiere el valor necesario para reponer la pérdida de calor por convección y radiación.

Se dispone de vapor de 2 Kg de presión con temperatura de saturación de 272° C. Temperatura a mantener en el fluído 50° C = 122° F = 582° K Temperatura ambiente más crítica -20° C = 4° F = 456° K

 $U = 200 \frac{BTU}{hrft^{20}F}$ para serpentines (20).

(20) Bibliografía

Cálculo de pérdidas de Convección

hc = 0.38
$$\Delta T^{0.25}$$
 formula para tanque vertical
hc = 0.38 (122-(-4)) $0.25 = 1.273$ BTU
hrft²°F

Cálculo de las pérdidas por Radiación

$$hr = \underbrace{0.173 \text{ E } (\text{ } (\text{Tiabs}/100)^4 - (\text{T2abs}/100)^4)}_{\text{Tiabs} - \text{T2abs}}$$

E = Emisividad para acero inoxidable = 0.4

hr =
$$\frac{0.175 (0.4) ((582/100)^4 - (456/100)^4}{582-456}$$
 = 0.392 $\frac{BTU}{hrft^2}$ or

Pérdidas combinadas hr = hc + hr = 1.273 + 0.392 = 1.665 BTU $hrfr^2 oF$

Cálculo del área del tanque

Tapas =
$$2\left(\frac{\pi r^2}{2}\right)$$
 = 5.896 m²

Cilindro = π (D)(L) = 52.509 m²

Area total = $58.405 \text{ m}^2 = 628.7 \text{ ft}^2$

Pérdida total de calor = h total (A) (AT)

Pérdida total de calor = 1.665 (628.7)(126) = 131895 $\frac{BTU}{hr}$

Area de transferencia requerida

$$A = \frac{Q}{U \times \Delta T} = \frac{131 \ 895}{200 \ x \ 126} = 5.234 \ ft^2$$

Area de transferencia de diseño = 6 ft²

Longitud del serpentín en cédula 14 y 3/4 in de diámetro de tablas área por ft lineal (acero inoxidable (20)) = 0.1963 ft²/ft

$$L = \frac{5.234}{0.1963} = 26.664 \text{ ft}$$

Si tenemos un diámetro de tanque de 9 ft y pensamos en tubos de S ft de lon gitud el número de tubos requeridos es de:

No tubos =
$$\frac{26.664}{8}$$
 = 3.3 \approx 4 tubos

Requerimientos de vapor

ws =
$$\frac{Q}{2s}$$
 = $\frac{131985 \text{ BTU/hr}}{930.4 \text{ BTU/lb}}$ = 141.8 $\frac{1b}{hr}$

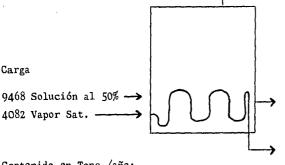
AREA DE EVAPORACION

Primer paso: EVAPORADOR DE SIMPLE EFECTO

Balance de materiales

Base: Toneladas/año

3723 Agua con 3.7% de formol



5745 Solución al 80%

4082 Condensado

Contenido en Tons./año:

Contenido en la carga

4,734 Formol 100%

4,734 H₂0

Contenido del vapor

138 Formol 100%

3,585 H₂0

Contenido de la salida

4,596 Formol 100%

1,149 H₂0

Cálculo del área de transferencia de calor

Vapor disponible 2Kg/cm²

Ts = Temperatura de saturación de vapor 272º F Vacío disponible 2.9 in Hg = 74.5 mm de Hg

Te = Punto de ebullición a 2.9 in Hg = 125° F = 51.7° C (solución 80% de formaldehído (ver gráfica anexo 1, Pág. IV-44)

Ta = Temperatura de entrada = 50° C = 122° C

$$U = 200 \frac{BTU}{hrft^2 oF} (20)$$

$$Cp = 0.6 \frac{cal}{gr}$$

Densidad a 80% de Conc. = 9.7 lb/gal = 1.157 gr/ml

As = Entalpia del vapor a 272° F = 930.4 BTU/lb

2 = Entalpia del vapor a 122º F = 1024.6 BTU/lb

Wa = Alimentación 9468 Ton/año = 1081 Kg/hr = 2382.5 lb/hr

Wv = Cantidad a evaporar 3723 Ton/año = 425 Kg/hr = 936.7 1b/hr

Wl = Solución concentrada 5745 Ton/año = 656 Kg/hr = 1445.8 lb/hr Requerimientos de vapor

$$Ws = \frac{(Wv \times 7) - Wa \times Cp (Te - Ta)}{2s}$$

$$Ws = \frac{(936.7) (1024.6) - 2382.5 (0.6) (125 - 122)}{930.4} = 1026.9 \frac{1b}{hr}$$

Area de transferencia de Calor

$$A = \frac{Ws \ 2s}{U \ (Ts-Te)} = \frac{1026.9 \times 930.4}{200 \times (272-125)} = 32.5 \text{ ft}^2$$

(20) Bibliografía

Cálculo aproximado de las dimensiones del Evaporador de Tubos

Por especificación de diseño $\frac{L}{D} = 2.5$

$$A = \pi(D) (L) y L = 2.5 D; A = \pi' 2.5(D)^2$$

$$\mathfrak{D} = \sqrt{\frac{\Lambda}{2.5 \, \Pi}} = \sqrt{\frac{32.5}{(2.5) \, (3.1416)}} = 2.034 \, \text{ft} = 2.0 \, \text{ft} \, \text{Aprox.}$$

$$L = 2.5 D = 5.0 ft$$

Por diseño, la longitud de los tubos debe ser 40% de la longitud del evapora dor.

Tubos de acero inoxidable calibre 14 de 1 in de diámetro y longitud de 2 ft.

Cálculo del número de tubos

Por especificación area unitaria es de 0.2618 ft²/ft

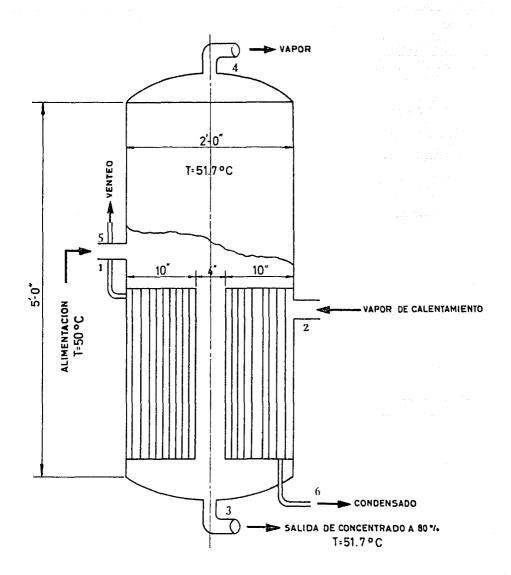
Tubos de 2 ft = $0.2648 \times 2 = 0.524 \text{ ft}^2/\text{tubo}$

N° de tubos = Area =
$$\frac{32.5}{\text{Area/Tubo}}$$
 = 62.0

De tablas (20), en arreglo triangular con distancia de 15/16" entre tubos, en corazas de 10" de diámetro, caben 32 tubos.

Quedando el dibujo de la siguiente manera:

FIG. 2



Requerimientos

Evaporador de tubos cortos verticales

Material: Acero inoxidable 304

Temperatura de trabajo: 125º F

Presión de trabajo: 2.9 in de Hg

Area de transferencia de calor 32.5 ft²

Altura: 5 ft Diámetro: 2 ft

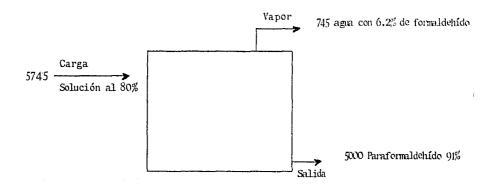
Longitud de tubos: 2 ft

 N° de tubos: 64, en dos corazas de 10" c/u con arreglo triangular con 15/16" de espaciamiento entre tubos.

Tubos de 1" de diámetro externo de acero inoxidable cédula 14 boquillas: - (Ver figura 2) Diámetros: 1 = 1 in, 2 = 1 in, 3 = 3/4 in, 4 = 1 in, 5 = 1/8 in

Segundo paso: EVAPORADOR DE PELICULA AGITADA

Balance de materiales base: toneladas/año



Contenidos en toncladas/año

Contenido en la carga: 4,596 Formol 100%

1,149 H₂0

Contenido del vapor:

46 Formol al 100%

699 H₂0

Contenido a la salida:

4,550 Formol 100%

450 H₂0

Cálculo del área de transferencia de calor

Vapor disponible: $2 \text{ Kg/cm}^2 = 29.4 \text{ lb/in}^2$

Ts = Temperatura de saturación del vapor 272° F Vacío disponible 2.9 in de Hg = 74.5 mm de Hg = 1.442 lb/in^2

Te = Temperatura de ebullición de solución al 91% de formaldehído (según gráfica Anexo 1 %) = 131.4° F = 55.2° C

Ta = Temperatura de entrada = 125° F = 51.7° C

 $U = 200 BTU/hrft^{2} \circ F (7)$

 $Cp = 0.6 \text{ Cal/gr}^{\circ} C$

2s = Entalpia del vapor a 272° F = 930.4 BTU/1b

2 = Entalpia del vapor a 125° F = 1022.8 BTU/lb

Wa = Alimentación = 5745 Ton/año = 656 Kg/hr = 1445.8 lb/hr

Wv = Cantidad a evaporar = 745 Ton/año = 85 Kg/hr = 187.4 lb/hr

Wl = Solución concentrada = 5000 Ton/año 571 Kg/hr = 1258.4 lb/hr

Requerimientos de Vapor

$$Ws = \frac{(Wv) (\lambda) - (Wa) (Cp) (Te-T_{\Delta})}{\lambda s}$$

$$Ws = \frac{(187.4) (1022.8) - (1445.8) (0.6) (131.4 - 125)}{930.4} = 200.0 \frac{1b}{hr}$$

Area de transferencia de calor

$$A = Ws 2s = (200) (930.4) = 6.617 = 7 ft^2$$

. U (Ts-Te) (200) (272-131.4)

* Al final de este capítulo.

(7) Bibliografía

IV-26

Nota: Para cálculo del área de transferencia de calor, se desprecia el calor de polimerización del paraformaldehído, que es de: 58.3 BTU y peso molecular promedio 1746 lbmol.

Es decir, 0.033 BTU/lb que por el gasto (1143.9 lb/hr)nos daría sólo 38.2 BTU/hr.

La relación L/D recomendada por los fabricantes se encuentra entre 3 y 4.5, asimismo, por limitaciones mecánicas, no recomiendan diámetros menores a 20 cm

Después de varias aproximaciones, hemos fijado un diámetro de 23 cm.

Lo que nos daría:

$$A = \pi' \times D \times L$$
 $L = \Lambda = \frac{7}{(3.1416)(0.753)} = 2.95 \text{ ft}$

$$A = 7 ft^2$$

$$D = 23 \text{ cm} = 0.755 \text{ ft}$$

$$L = 3 ft$$

Relación L/D = 3.9

Cálculo del espesor mínimo de lámina a usar

Fórmula de Parlow
$$Tm = \frac{P \times D}{2S} + C$$

Donde:

Tm = Espesor mínimo de lámina permitida (cm)

D = Diámetro del cilindro (cm)

S = Esfuerzo de diseño Kg/cm²

P = Presión interna manométrica (Kg/cm²)

C = Exceso por corrosión

$$Tm = 0.933 \times 20 + 0.019 = 0.045 \text{ cm} = 0.45 \text{ mm}$$
 2×355

Los valores de C y S a la temperatura de trabajo son: C = 0.019 cm y S = 355 Kg/cm^2 .

Los fabricantes, basados en resistencia mecánica recomiendan como mínimo, $1\underline{\acute{a}}$ mina de acero inoxidable, calibre 16 y ésta tiene un espesor de 1.5875 mm el cual está sobrado para la resistencia necesaria.

Características del agitador

El diseño del agitador para este tipo de evaporadores se ha convertido en una especialidad, producto fundamentalmente de la experiencia en su construcción.

En el artículo Agitated Thin Film Evaporators (21), en la página 181 se hace especial énfasis en que en la construcción del rotor es necesario diseñar con alta precisión la concentricidad y el balance dinámico, así como el número de aspas tipo turbina que deberá llevar y que deberán permitir una velocidad de corte, lo más constante posible, de tal manera que en su trayectoria transporten la película del fluído de tal manera que ésta forma prácticamente un cilindro en movimiento.

La mayoría de los evaporadores de este tipo mostrados en los catálogos de la Rodney Hunt Machine Co., presentan ó aspas.

Por otro lado, en el artículo mencionado anteriormente, en la página 176, refiere que la velocidad de rotación de las aspas varía por experiencia entre - los 30 y 40 ft/seg. Asimismo, en el artículo Evaporation (5), en la página - 233, menciona que usualmente la velocidad del agitador para líquidos de visco sidad media es de aproximadamente 44 ft/seg.

En resumen, es un agitador de acero inoxidable, de turbina de 6 aspas, conlongitud de 3 ft y que deberá girar a una velocidad de aspas de 30 ft/seg.

Considerando que el diámetro del evaporador es de 23 cm, la flecha del agita dor gira a:

R P M =
$$\frac{30 \text{ ft}}{\text{seg}} \left(\frac{30.45 \text{ cm}}{1 \text{ ft}} \right) \left(\frac{60 \text{ seg}}{1 \text{ min}} \right) \left(\frac{1}{(3.1416) (23 \text{ cm})} \right) = 758.5$$

Cálculo de la potencia del motor

Las ecuaciones para calcular la potencia del motor que deberá acoplarse al agitador, son específicas para cada caso y dependen de la forma de las aspas de Re, turbulencia que originan, etc. En cada problema es necesario conocer una serie de variables que son exclusivas para cada tipo de agitador.

Sin embargo, debido a la alta viscosidad del fluído y por ello un número de Re bajo, algunos de los factores antes mencionados no influyen significativamente, lo que simplifica enormemente el cálculo.

McCabe y Smith (17), proponen la siguiente fórmula:

$$P_o = \oint g n^3 D^5 p$$

Donde:

 Γ_0 = Potencia del motor requerido en ft-lb fuerza/seg.

 \emptyset = Constante que relaciona el Re del flujo y los factores de la forma del agitador.

n = Velocidad del agitador en revoluciones por segundo

D = Diámetro del agitador en ft

p = Densidad de la solución en lb/ft³

g = Aceleración de la gravedad en ft/seg²

Para nuestro caso tenemos:

$$D = 23 \text{ cm} = 0.755 \text{ ft}$$

$$n = 758.5 \text{ RPM} = 12.6 \text{ RPS}$$

$$p = 1.46 \text{ gr/cm}^3 = 91.1 \text{ lb/ft}^3$$

$$g = 32.17 \text{ ft/seg}^2$$

$$M = 2000 \text{ Cps x } 6.72 \text{ x } 10^{-4} = 1344 \text{ lb/ft-seg.}$$

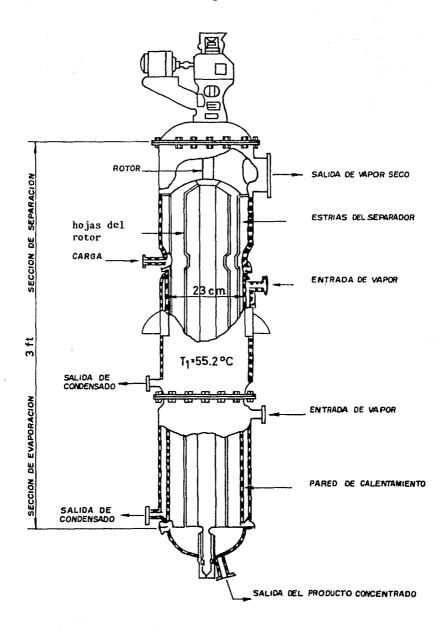
Cálculo Nº de Re

No de Re =
$$\frac{D^2 np}{M}$$
 = $\frac{(0.755)^2 \times 12.6 \times 91.1}{1.344}$ = 486.8

$$\emptyset$$
 de la gráfica 6.13 Pág. 296 McCabe y Smith (17) = 1.21
 $P_0 = \frac{(1.21)(12.6)^3(0.755)^5(91.1)}{32.17} = 1681.5$ ft lb fuerza/seg. 32.17 $P_0 = \frac{1681.5}{550} = 3.057$ Hp

El diseño del agitador de película se muestra en la siguiente página, con las siguientes especificaciones:

- Con agitador de turbina
- De 6 aspas
- Con longitud de 3 ft a 758.5 RPM.
- Acoplado a un motor de $3\frac{1}{2}$ HP.
- Todo en acero inoxidable lámina rolada calibre 16.
- Boquillas: 3 y 7, 3/4 in; 2, 4, 5 y 6, $\frac{1}{2}$ in; 1, 1 in.



Para mantener el vacío en los evaporadores, se ha elegido el sistema de eyector conectado a un condensador barométrico a contracorriente, este sistema es desde el punto de vista práctico y desde el punto de vista económico, el que ha probado su eficiencia, economía y bajos requerimientos de mantenimiento, lo que ha generalizado su uso en la industria química.

La especificación del condensador es el volumen de vapor a manejar, que está dado por la salida del evaporador y el gasto necesario de agua de enfriamiento, que se calcula con la fórmula:

$$G = \frac{Q}{500 \text{ (formula 14.4 Pág. 460 Kern)}}$$
 (20)

Donde:

G = gasto en lb/hr

Q = BTU/11b

Ts = Temperatura de saturación en º F

Tw = Temperatura de agua a la entrada ° F

Ta = Gradiente de temperatura (5º F para condensadores a contracorriente)

 $Q = Ws \lambda s$

Donde:

Ws = Cantidad de vapor en lb/hr

As = Entalpia de vapor a la T de saturación en BTU/1b

Cálculo para el condensador de evaporación primera fase (tubos cortos verticales)

Ws = 3723 Ton/año = 425.0 1b/hr

 λ s = 930.4 BTU/1b

 $Q = 425.0 \times 930.4 = 395420 BTU/hr$

 $Ts = 272^{\circ} F$

Tw = 53.60 F

Ta = 50 F

$$G = \frac{395,420}{500 (272-53.6-5)} \approx 3.7 \text{ lb/hr}$$

Cálculo del condensador de evaporación segunda fase (película agitada)

Ws = 745 Ton/año = 187.4 lb/hr

 $Q = 187.4 \times 930.4 = 174,357 BTU/hr$

$$G = \frac{174,357}{500 (272-53,6-5)} = 1.6 \text{ lb/hr}$$

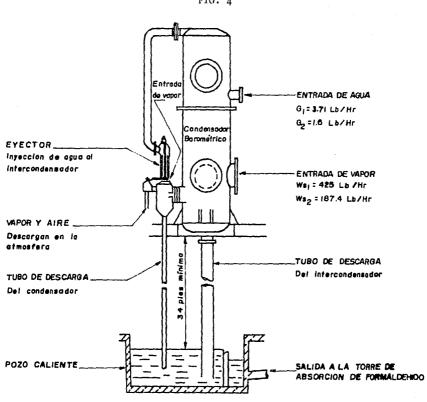
En resumen para el primer evaporador:

$$G_1 = 3.7 \text{ lb/hr}; \text{ Ws}_1 = 425 \text{ lb/hr}$$

Para el segundo evaporador tenemos:

$$G_2 = 1.6 \text{ lb/hr}; \text{ Ws}_2 = 187.4 \text{ lb/hr}$$

Quedarían los siguientes diseños: FIG. 4



AREA DE ESCAMADO

Cálculo de las dimensiones del cilindro

Gasto a la salida del evaporador del película agitada

$$G = 5000 \text{ TPA} = 571 \text{ Kg/hr} = 1258 \text{ lb/hr}; densided = 91.1 \text{ lb/ft}^3$$

$$G = \frac{1258}{91.1} = 13.81 \text{ ft}^3/\text{hr}$$

Espesor deseado en la escama = 1 mm = 0.00328 ft

Area de trabajo del cilindro =
$$\frac{13.81}{.00328}$$
 = 4210.4 ft²/hr

$$A = \frac{4210.4}{60} = 70.2 \text{ ft}^2/\text{min}$$

Velocidad del cilindro (promedio de la recomendada en literatura) 10 RPM Por ello el área de trabajo será de $7.02~{
m ft}^2$

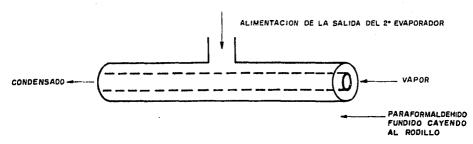
Como el líquido se derrama por la parte superior del cilindro y la cuchilla se encuentra en la parte inferior, el área de trabajo del cilindro será $A = L \ (D/2)$; la L/D recomendada por los fabricantes es de 3 a 4, elegimos la promedio $L/D = 3.5 \ L = 3.5 \ D$.

L =
$$\frac{A(2)}{D}$$
; sustituyendo 3.5 D = $\frac{A(2)}{D}$ D = $\sqrt{\frac{A(2)}{3.5}}$

D =
$$\sqrt{\frac{7.02 (2)}{3.5}}$$
 = 2.0 ft L = 3.5 (2) = 7.0 ft

Cálculo del tubo alimentador del rodillo

Diagrama del tubo



Volumen a manejar: $13.81 \text{ ft}^3/\text{hr} = 0.23 \text{ ft}^3/\text{min}$

Cantidad de calor requerida: Q = m Cp T, donde $Cp = 0.6 \frac{BTU}{1b^oF}$

T a la salida del evaporador = 131.4º F

T a la salida del tubo = 266° F (10° C por arriba del punto de solidificación de paraformaldehido a 760 mm Hg.

$$m = \left(0.23 \frac{ft^3}{min}\right) \left(\frac{91.1 \text{ lb}}{ft^3}\right) = 20.95 \text{ lb/min}$$

$$Q = (20.95) (0.6) (266-131.4) = 1691.9 BTU/min$$

Cálculo del área de transferencia

$$A = \frac{Q}{U A T}$$
; donde $U = 33$ (Kern Pág. 945, Tabla 8) (20)

Como ya lo hemos mencionado, se cuenta con vapor a 1.9 $\rm Kg/cm^3$ con una T de -saturación de 272° $\rm F$

$$A = \frac{1691.9}{(33)(365-272)} = 0.37 \text{ ft}^2$$

El largo del tubo es el mismo que el cilindro es decir 7 ft

D =
$$\frac{A}{\pi \times L} = \frac{0.37}{(3.1416)(7)} = 0.01666 \text{ ft} = 0.20 \text{ in}$$

Es decir, el tubo interior puede ser de $\frac{1}{4}$ in.

Cálculo del tubo externo

Area requerida =
$$\frac{V}{L}$$
 = $\frac{0.23 \text{ ft}^3}{7 \text{ ft}}$ = 0.03286 ft²

Como contiene al tubo interior:

El área total para el tubo externo será = área requerida + área del tubo interno

$$A_{T} = 0.03286 + 0.37 = 0.403 \text{ ft}^2$$

$$D = 0.403 = 0.018 \text{ ft} = 0.22 \text{ in}$$
 (3.1416) (7)

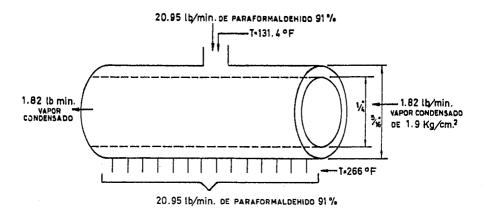
Es decir, es suficiente con tubo externo de 5/16 in Cantidad de vapor requerida:

$$Q = 2s \text{ Ws}; \text{ Ws} = Q = \frac{1691.9}{930.4} = 1.82 \text{ lb/min} = 109.2 \text{ lb/hr}$$

Quedando el diseño de la siguiente manera:

Tubos de acero inoxidable:

FIGURA 6



Cálculo del rodillo escamador

Volumen a enfriar = $0.023 \text{ ft}^3/\text{min}$ Agua de enfriamiento disponible a = 12° C = 53.6° F Gradiente de temperatura en la torre = 13° C Temperatura de la escama a la salida del rodillo = 25° C = 77° F Densidad = 91.1 lb/ft^3 Calor que se requiera retirar del rodillo:

$$m = 20.95 \text{ lb/min} = 2.095 \text{ lb/min}$$
 a 10 RPM

$$Q = m Cp \Delta T = 2.095 \times 0.6 (266-77) = 237.6 BTU/min$$

Masa de agua requerida:

$$m = \frac{Q}{Cp \Delta T}$$
; AT = 77° F -53.6° F =23.4° F

$$m = 237.6 = 10.2 \text{ lb/min agua}$$

(1)(23.4)

Cálculo del área de transferencia

$$A = \frac{Q}{U \times \Delta T}; \quad \text{donde } \Delta T = \Delta \frac{T_2 - \Delta T_1}{\Delta T_2}$$

$$U = 33 BTU/\circ Fft^2 hr$$

$$Ln = 4 T_1$$

$$\Delta T_2$$
 = T inicial de material - T salida del agua

$$\Delta T_1 = T$$
 salida del material - T entrada del agua

$$\Delta T_2 = 266-77 = 189^{\circ} F$$

$$\Delta T_1 = 77-53.6 = 23.4^{\circ} \text{ F}$$

$$\Delta T = 189-23.4 = 79.3^{\circ} F$$
 $Ln = 189$

$$A = \underbrace{(237.6) (60)}_{(33)(79.3)} = 5.5 \text{ ft}^2$$

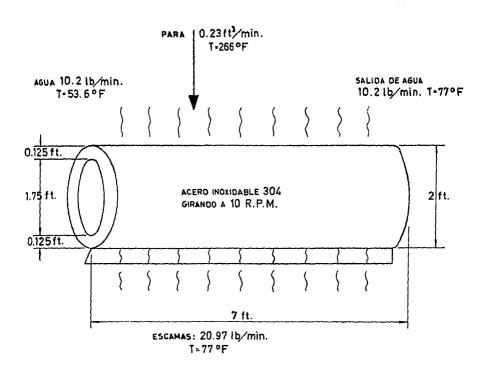
Cálculo del diámetro del anillo de enfriamiento

Area del cilindro = π (D) (L)

Area de cilindro = $3.1416(2)(7) = 43.98 \text{ ft}^2$ Area de enfriamiento = 5.5 ft^2 Area interior = Area cilindro - Area de enfriamiento Area interior = $43.98 - 5.5 = 38.48 \text{ ft}^2$ Diámetro interior = $\frac{A}{T(L)} = \frac{38.48}{3.1416} = 1.75 \text{ ft}$

Diámetro del anillo = 2 - 1.75 = 0.25 ft Quedando el diseño del cilindro de la manera siguiente:

FIGURA 7



Cálculo de dimensiones de la tolva

Se recomienda tener 1 ft de holgura sobre el rodillo, según experiencias del fabricante.

Largo = 8 ft; Ancho = 3 ft.

Volumen a contener = 8 horas (un turno)

 $V = 0.23 \text{ ft}^3/\text{min} (60) (8) = 110.4 \text{ ft}^3$

Se recomienda para un adecuado envasado en sacos, una de 1 ft x 1 ft Tendríamos el siguiente diseño preliminar

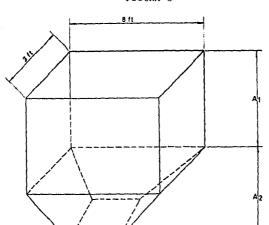


FIGURA 8

Por diseño se recomienda $\Lambda_2 = \Lambda_1$

Son dos figuras geométricas

 A_1 un cubo V_1 = Area de la base x altura

Area de la base = Largo x ancho

 $V_1 \text{ cubo} = 8 \times 3 \times A_1$

A, una pirámide truncada

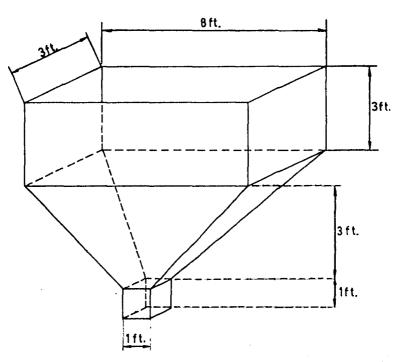
 V_2 = Area base mayor - Area base menor x altura

Area base mayor =
$$3 \times 8 = 24 \text{ ft}^2$$

Area base menor = $1 \times 1 = 1 \text{ ft}^2$
 $V_2 = 24-1 \times \text{altura} = 11.5 \text{ A}_2$

Quedando el diseño de la siguiente manera:

FIGURA 9



Material: Acero inoxidable

Capacidad: 110.4 ft3

Flujo: $0.23 \text{ ft}^3/\text{min} = 20.95 \text{ lb/min}.$

AREA DE ALMACENAMIENTO DE PRODUCTO TERMINADO

Características del envase

Sacos de 25 Kg de tres capas, con bolsa de polictileno calibre 800 Tarimas 1.22 (1.22)m con 7 tablas de 10 cm de ancho y 2.5 cm de espesor Dimensiones de los sacos con producto envasado:

Alto 80 cm, ancho 40 cm, grueso 10 cm.

Carga por tarima = 40 sacos = 1 Ton.

Velocidad del envasado:

5000 Ton/año = 570.8 Kg/hr = 23 sacos/hr = 1.74 tarimas/hr

Cálculo del área requerida de almacén

Nivel de inventario: 45 días

 $5000 \text{ Ton/año} \times 45 \text{ días} = 616.4 \text{ Ton.}$

365 días/año

No de tarimas (ya que contienen una tonelada): 616 tarimas

Area por tarima = $1.22 \times 1.22 = 1.488 + 1.50 \text{ m}^2$

se recomienda por experiencia, no almacenar más de 4 tarimas, divididas por un rack (Fig. 10) de espesor de 15 cm.

Cálculo de altura

4 Tarimas con espesor de 0.15 m = 0.60 m

40 Sacos con espesor de 0.10 m = 4.00 m

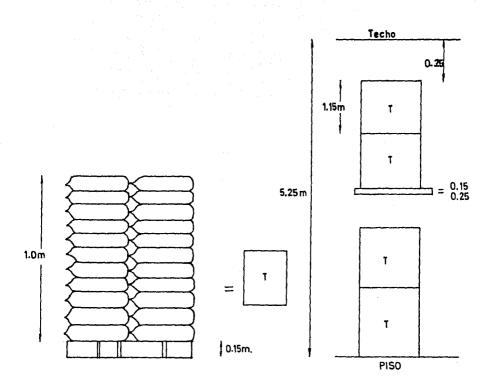
1 Rack con espesor de 0.15 m = 0.15 m

Altura total requerida = 4.75 m

Se recomienda para manejo y circulación de aire, espacios de 25 cm entre la segunda tarima y rack, cuarta tarima y techo.

Quedando el diseño de la estiba de la manera siguiente:

FIG. 10



Cálculo de m² de construcción: Número de tarimas en el piso = $\frac{N^{\circ}}{4}$ tarimas totales = $\frac{616}{4}$ = 154

Area total ocupada = N° tarimas xárea unitaria = (154)(1.50) = 231 m² De acuerdo a la literatura y la experiencia:

Las dimensiones de los pasillos para un adecuado movimiento del montacargas, es la suma del largo del montacargas, menos el largo de las uñas, más el largo de la tarima.

Largo del montacargas eléctrico = 2.44 m

Largo de las uñas = 0.80 m

Largo de la tarima = 1.22 m

Ancho del pasillo = 2.44 - 0.80 + 1.22 = 2.86

Para seguridad fijaremos el ancho en 3.00 m

Un arreglo que optimiza el área, se muestra en la Fig. 11 y el área total de construcción es de 416.8 $\rm m^2$.

RAMPA DE ACCESO 25. 62 m. 3.0 m. 2.44 m. 31.06 m.

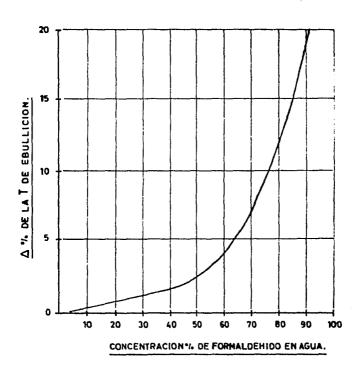
IV-43

Construcción de almacén: $31.06 (13.42) = 416.8 \text{ m}^2$ Racks = 6 de 25.62 (1.22) = 186.5 m^2 = 3 de 13.42 (1.22) = 49.1 m^2 TOTAL = 236.6 m^2

No de tarimas = $20 \times 6 + 11.3 = 153$; a cuatro niveles = 612 Conteniendo cada una 1 Ton. = 612 Ton.

Días de inventario (capacidad) = $\underline{612}$ (365) = 44.7 días 5000

Anexo 1



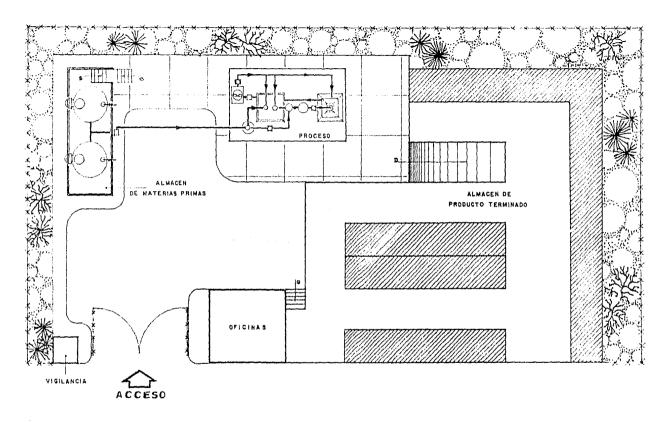
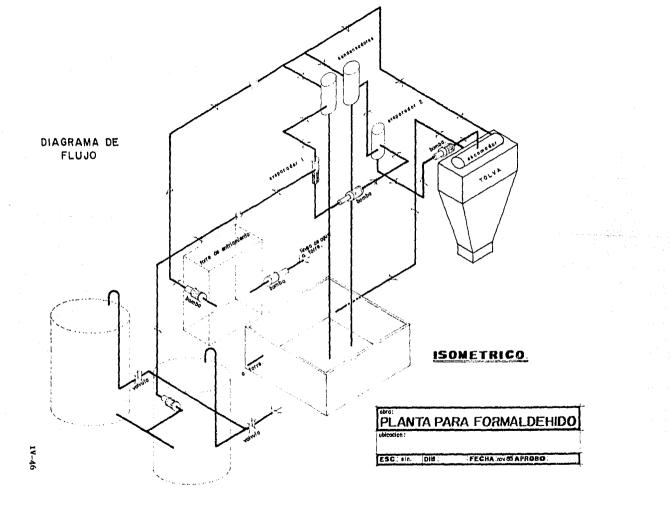


DIAGRAMA DE DISTRIBUCION DE PLANTA



g) SECURIDAD

RIESGOS A LA SALUD

El paraformaldehído es un producto de polimerización del formaldehído. Bajo ciertas condiciones puede depolimerizarse y formar vapor de formaldehído. Ambos el vapor de formaldehído y el polvo de paraformaldehído son irritantes a las membranas mucosas del tracto respiratorio y los ojos. Ambos son irritantes primarios de la piel y pueden hacer piel sensible.

RIESCOS DE EXPLOSION E INCENDIO

El paraformaldehído es un combustible sólido cuyo punto flasheo determinado por tagclosed-cup tester, es aproximadamente 80° C (176° F). Precauciones ta les como poner señales que digan "NO FUMAR" en los Postes y prevenir la fla ma y la chispa sobre superficies muy calientes, serían los cuidados cuando - se maneje el paraformaldehído.

El polvo de paraformaldehído puede formar una mezcla explosiva con el aire. El cuidado tomado sería prevenir la acumulación de polvo. El paraformaldehí do en polvo tiene una temperatura de ignición de 410° C con una energía míni ma de ignición de 20 joules y una concentración mínima explosiva de 0.04 - gr/dm³, la explosión severa del polvo es comparable a la de la fécula de maíz.

RIESGOS POR INESTABILIDAD

A temperaturas ordinarias o normales, el paraformaldehído vaporiza gradualmente, y una larga exposición a la atmósfera completa la sublimación que even
tualmente toma lugar en el vapor obtenido bajo estas condiciones, consiste principalmente de monómero de formaldehído, gas probablemente acompañado de
vapor de agua.

INGENIERIA DE CONTROL DE RIESGOS

DISEÑO DE CONSTRUCCION

Principios de salida. Para propósitos de salida de construcciones o estruc

turas en las cuales el paraformaldehído es manejado o usado, debería ser con siderado teniendo como etiqueta "contenido de alto riesgo". Los principios de salida estás previstos de acuerdo con el estándar de la NFPA Nº 101, del Código de Vida Segura para Construcciones en esta clasificación.

La salida debe estar visible y accesible en cualquier momento cuando la construcción esté ocupada, ninguna parte de tal cuarto o construcción debe estar a más de 23 metros de la salida más cercana. La salida debe estar en una dirección lejos del peligro, todas las puertas de salida deberán de ser del tipo de puertas oscilantes, deben estar abiertas en la dirección de la salida con un herraje en forma de barra.

DISEÑO DE EQUIPO

Diseño mecánico.— Todo el equipo que manejará paraformaldehído debe estar - cerrado herméticamente para prevenir fugas. Se requiere un sistema de ventilación para remover gas y polvo del equipo y minimizar acumulaciones. Una at mósfera inerte es necesaria en áreas de polvo donde la ventilación no es ac cesible, para mantener un contenido de oxígeno baje y evitar la propagación de la flama con una determinada concentración alrededor del 8.6% o aún más bajo. Sellos rotatorios deberán ser usados para prevenir fugas de gas iner te. Sopladores que manejen vapores del equipo refinado deberán ser de construcción a prueba de chispas. Deberá estar hecho para reducir riesgos de — electricidad estática, todo el equipo debe estar conectado a tierra.

Purga de explosión.— Los aparatos de desahogo de explosión deberán ser provistos para reducir el daño destructivo a depósitos, ductos, elevadores, cu chillas, secadores y equipo similar, en el cual polvo y aire en mezcla explosiva puede ocurrir. Estos aparatos deberán estar localizados para minimizar la explosión a otros equipos o personas.

El área requerida de equipos de explosión depende de otros factores tales como el tamaño de partícula y concentración de polvo y contenido de oxígeno en el equipo, tipo de estructura, etc. La determinación de tamaños deberá ser hecha por ingenieros con experiencia y especialistas en seguridad y protección contra incendio.

Ventilación.— La ventilación mecánica debe estar provista para todos los — cuartos donde el paraformaldehído es manejado. Los cuartos conteniendo equí pos tales como mezcladores, convertidores, envasadoras sujetas a derrames, — deberán ser provistas con sistemas duales que prevean un escape mecánico. Dí cho equipo debe estar provisto por un sistema de escape local. La dilución de la ventilación no debe ser considerada. Construcciones multialmacenantes deben ser diseñadas así como para prevenir vapores crecientes de piso a piso, cualquier piso deberá estar ventilado separadamente.

Equipo eléctrico. La instalación eléctrica deberá cumplir con las normas - del Código Eléctrico Nacional. Las luces intermitentes deben estar protegidas para prevenir explosiones.

SEGURIDAD PERSONAL.

Educación y adiestramiento del personal. Los empleados deberán recibir instrucción referente a las propiedades físicas significativas del paraformalde hído y los procedimientos de manejo y seguridad como los que se mencionan en este capítulo.

La educación y adiestramiento del personal para trabajar con seguridad y pa ra usar el equipo personal de protección y otros aditamentos de seguridad, es responsabilidad de la supervisión.

El empleado deberá estar plenamente familiarizado con la localización de: - regaderas de seguridad, fuentes lava ojos y otras instalaciones de servicio de protección.

EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL.

El equipo de protección personal no es un substituto de las buenas condicio nes de trabajo, adecuada ventilación y una correcta o inteligente conducta - por parte del personal trabajando en áreas donde el paraformaldehído es mane jado o está presente. Tal equipo puede proteger al individuo que lo use, -- mientras que otros en el área pueden estar expuestos al peligro. El uso co rrecto del equipo de seguridad personal requiere la educación del trabajador en el empleo apropiado del equipo dispuesto para él.

El equipo de protección personal deberá ser adecuado para el tipo y grado de riesgo. Su uso deberá ser supervisado.

PROTECCION DE LOS OJOS.

Gogles tipo copa o de marco de hule, equipados con apropiados lentes resistentes al impacto, ya sea de vidrio o de plástico, deberán ser usados donde quiera que exista el peligro de que el paraformaldehído haga contacto con los ojos. Los gogles deberán ser cuidadosamente ajustados.

ANTEOJOS DE SEGURIDAD TIPO GAFAS.

Los anteojos de seguridad con arillo de metal o plástico (con protección a los lados) pueden ser usados en áreas donde los gogles no esan considerados necesarios.

Caretas de plástico (20 cm de longitud mínimo) con protección para la frente, pueden ser usadas además de los anteojos de seguridad donde la protección com pleta de la cara es recomendable. Los gogles de seguridad química deberían ser siempre usados como complemento de protección donde hay peligro de que el material caiga repentinamente a los ojos desde abajo o alrededor de la careta.

PROTECCION RESPIRATORIA.

La exposición severa del paraformaldehído puede ocurrir en los tanques duran te la limpieza del equipo y reparaciones cuando se están descontaminando — áreas de derrame, o en caso de compostura de tubería o equipo. El personal que puede estar sujeto a tal exposición deberá estar provisto con un apropia do equipo de protección respiratorio y adiestrado en su uso y cuidado. Los tipos disponibles se describen abajo.

NOTA: El equipo de protección respiratorio debe ser cuidadosamente inspeccio nado, limpiado y esterilizado con intervalos regulares y siempre antes de usarse por otra persona.

Mascarillas que permiten al usuario llevar una cantidad de oxígeno o aire -- comprimido adicional en un cilindro y del tipo de autogeneración, el cual -

produce oxígeno químicamente, permite una movilidad considerable, el tiempo que un aparato de este tipo protege, varía de acuerdo a la cantidad de aire-oxígeno o material seguramente cargado. El oxígeno comprimido no deberá — usarse donde exista el peligro del contanco con líquidos inflamables, vapores o fuentes de ignición, especialmente en lugares cerrados, tales como tanques o cuartos, porque el riesgo de incendio se aumenta en una atmósfera rica de oxígeno presente.

Máscaras con línea de aire alimentadas con aire limpio comprimido, disponible para el uso solamente donde las condiciones permitan un escape seguro en caso de cambio de aire comprimido alimentado. Las máscaras son generalmente alimentadas con aire entubado hacia el área de un compresor, el oxígeno num ca debe ser usado en una máscara de este tipo.

Es extremadamente importante que el aire sea alimentado de una fuente segura y que éste no esté contaminado por descomposición del aceite y por un inade cuado enfriamiento en el compresor. El método más seguro es usar un compresor separado del tipo que no requiere lubricación interna. Reduciendo la presión y aliviando válvulas con trampas y filtros.

Es importante asesorarse de un distribuidor confiable de equipo de seguridad para los detalles en el uso adecuado del equipo.

Cartucho químico respirador. Puede ser usado para prevenir inhalaciones des agradables de concentraciones relativamente poco peligrosas de vapor de para formaldehído. Estos respiradores, sin embargo, no son recomendados para la protección donde la concentración de vapores tóxicos es elevada.

PROTECCION DE LA CABEZA

Cascos duros deberán ser usados donde hay peligro de que caigan objetos. Si los cascos duros no son considerados necesarios, los cascos suaves o gorras deben ser usados para dar protección contra goteras de líquidos y salpicaduras.

PROTECCION DE PIES.

Zapatos de seguridad de piel o hule, o botas de hule con punteras con casquillos de acero son recomendados para trabajadores que manejen grandes recipientes de paraformaldehído, los hules deben ser usados sobre los zapatos de seguridad de piel, los cuales deberán ser limpiados apropiadamente y ventila dos después de la contaminación.

PROTECCION DE CUERPO, PIEL Y MANOS.

El contacto sostenido o intermitente del paraformaldehído en la piel puede - producir dermatitis en el lugar de contacto.

Es imperativo que la ropa contaminada se quite rápidamente y sea lavada y se cada apropiadamente antes de volverse a usar. Las áreas afectadas del cuer po deberán ser lavadas intensamente con jabón y agua, los ojos deberán ser - lavados con agua.

Como una medida higiénica general, las facilidades para limpieza del personal deberán ser provistas y la limpieza antes de los alimentos y al final del - día de trabajo deberán ser fomentados.

Las cremas protectivas cosolubles en agua ofrecen una protección adicional a las manos, pero no pueden prevenir dermatitis cuando se maneja polvo fino de paraformaldehído.

LUCHA CONTRA EL FUEGO

En el caso de incendio, el ${\rm CO}_2$ y extinguidores de polvo químico seco o agua en spray serán efectivos.

Si el fuego ocurre donde esté el polvo de paraformaldehído se deberá tener - cuidado para dirigir el chorro del extinguidor de tal manera que no levante una nube del material.

ETIQUETADO, MANEJO Y ALMACENAMIENTO

Etiquetado.- Todos los recipientes usados para envasar paraformaldehído de berán llevar una etiqueta de identificación o esténcil.

La Asociación de Fabricantes Químicos recomienda que todos los recipientes - de paraformaldehído lleven una etiqueta como la siguiente:

PARAFORMALDEHIDO

PRECAUCION: Causa irritación.

Evite contacto con ojos, piel y ropa.

Evite respirar por tiempo prolongado el polvo o vapor de formaldehído.

Mantenga cerrado el recipiente.

Usese con ventilación adecuada.

Lavese intensamente después de usarse.

PRIMEROS AUXILIOS: En caso de contacto, lave inmediatamen te los ojos con agua en abundancia por lo menos 15 minutos llame a un médico. Lave la piel con agua.

EN CASO DE INCENDIO: Use agua en spray, polvo químico se co o CO2.

DERRAME O GOTERA: Lávese el área con agua en spray.

MANEJO GENERAL

Todos los recipientes deberán ser manejados cuidadosamente para evitar que - se rompan.

Todos los sistemas de transportación neumática deben utilizar un gas inerte como gas móvil. La concentración del oxígeno en el gas móvil deberá ser mantenido abajo de 8.6%.

RECIPIENTE

Manejo.- El manejo de los recipientes de paraformaldehído es similar a las técnicas empleadas para todos los químicos secos. Se debe tener cuidado de mantenerlos bien cerrados cuando se transporten.

Vaciado: Para descargar el contenido de las bolsas que contienen paraformal dehído, se deberá hacer de tal manera que se minimice la formación de polvo. Los recipientes nunca deben ser vaciados o abiertos cerca de flamas o super ficies calientes.

Derrames o fugas: Si el paraformaldehído es derramado, recoja el polvo tam to como sea posible y después limpie el área con agua en spray.

ALMACENAMIENTO

Las facilidades de almacenamiento deben ser en un lugar fresco y seco.

Todas las áreas de almacenamiento deberán estar provistas con rociadores $a\underline{u}$ tomáticos.

Otros combustibles, ácidos o materiales oxidantes no deberán ser almacenados cerca.

TANQUE Y EQUIPO. LIMPIEZA Y REPARACION.

Todas las precauciones pertinentes en el adiestramiento, equipo de protección salud y riesgos de incendio, deberán ser revisados y tomados en consideración.

REPARACION DEL EQUIPO

La limpieza del equipo deberá estar bajo la dirección de personal calificado, quien deberá estar completamente familiarizado con todos los riesgos y normas de seguridad necesarias para que el trabajo se lleve a cabo de una forma segura.

El equipo siempre deberá ser vaciado y enjuagado con suficiente agua antes - de empezar a ser preparado. Los trabajadores nunca deberán ser autorizados a reparar el equipo cuando éste está en operación. Se deberán tener los cui dados necesarios para evitar el contacto del material con la piel.

Todos los escurrimientos del material en el equipo deberán ser enjuagados -- con suficiente agua y enviados de inmediato al drenaje.

ENTRADA AL EQUIPO

Nadie deberá entrar al equipo o espacio cerrado hasta que se extienda un permiso de trabajo por una persona autorizada, indicando que el área ha sido -- checada y que cumple con las normas de seguridad.

Las tuberías deberán quitarse y el equipo deberán secarse. Los vapores deberán controlarse a concentraciones abajo de los límites de riesgo, así como ha cer mediciones para confirmar que el contenido de oxígeno es el adecuado además ningún trabajador deberá entrar a aquel equipo que no tenga un "orificio para hombre" lo suficientemente grande para permitir la entrada a la persona utilizando todo un equipo de seguridad, línea de vida y el equipo de emergencia para respiración. Sería mejor poder sacar el equipo por la entrada original.

Un hombre en la parte de afuera del equipo deberá cuidar u observar al que - está adentro, y otro deberá estar disponible o dispuesto para ayudar, si - cualquiera de los hombres del equipo está en dificultades.

Un respirador de aire adicional o un aparato de respiración auto-contenido, junto con el equipo de rescate deberán estar en la entrada o cerca del equipo po para rescates de emergencia, a menos que el equipo de respiración o de aire adicional el cual es proporcionado a los trabajadores, estén dentro del equipo.

En todos los casos, si el trabajo de reparación es interrumpido, la atmósfera del equipo deberá ser checada cuidadosamente y se deberá extender un nuevo - permiso de trabajo para reanudar las labores.

Si un trabajador (en el equipo) está en dificultades, deberá ser rescatado y se le proporcionará tratamiento de primeros auxilios inmediatamente.

Rescate de emergencia.— Bajo ninguna circunstancia la persona que va en au xilio entrará al equipo para sacar una víctima de la sobre exposición, sin la protección respiratoria apropiada, un equipo de seguridad y una línea de vi da disponible.

El final libre de la línea de vida deberá ser manejado por otra persona des de afuera. Otra persona u otro trabajador deberá estar dispuesto a asistir inmediatamente en el rescate si es necesario. La persona que entra al rescate deberá estar en contacto con la que está afuera en todos los casos.

Trabajo de reparación exterior. Las reparaciones exteriores del equipo incluyen las reparaciones a serpentín de vapor, cuchillas, riveteados y bordes, deberán ser permitidos solamente después de una profunda limpieza y una prue ba del equipo para estar seguros de que no hay vapores peligrosos y después se debe extender el permiso de trabajo por una persona autorizada. En todos los casos si el trabajo es interrumpido, la atmósfera del equipo deberá ser checada cuidadosamente y se extenderá un nuevo permiso para reanudar las la bores.

DESPERDICIOS

La acumulación de grandes derrames o desperdicios de paraformaldehído deberán ser removidos y depositados en unos incineradores apropiados para quemar los, los cuales previene el escape de vapores de formaldehído sin quemar.

MANEJO MEDICO

Riesgos de salud. El paraformaldehído es un sólido y existe en polvo, grano y en hojuelas. Es de relativamente baja toxicidad, pero es irritante de la piel y membranas mucosas de los ojos, aparatos respiratorios y gastrointestinal. Con las precauciones apropiadas el formaldehído puede ser manejado con amplia seguridad.

El peligro principal resulta del formaldehído liberado bajo condiciones que causan la depolimerización del paraformaldehído. El paraformaldehído es en muchas maneras menos peligroso porque se disuelve lentamente en agua y ade más es menos reactivo. Se depolimeriza gradualmente formando formaldehído - soluble, particularmente a temperaturas arriba de los 60° C (140°F), también depolimeriza y se disuelve rápidamente, especialmente calentado.

TOXICIDAD AGUDA

Efectos sistemáticos. - El paraformaldehído por sí solo no induce una toxicidad sistemática. No obstante la toxicidad oral en el humano, ha sido reportada. Es dudoso que una toma oral de una cantidad suficiente pueda causar - una intoxicación seria.

Efectos de inhalación.— El riesge principal en el uso industrial es la inhalación del polvo del paraformaldehído o del vapor del formaldehído, el cual puede ser liberado. La inhalación prolongada del polvo en el ambiente o del vapor concentrado puede causar irritación en el tracto respiratorio.

Efectos del contacto con la piel.— El contacto repetido con la piel puede -causar irritaciones y tiene un efecto de endurecimiento. El contacto prolon
gado o repetido puede producir piel partida. La dermatitis es el resultado
de un contacto prolongado y/o repetido de paraformaldehído.

Efectos del contacto con los ojos. El paraformaldehído en polvo o el vapor del formaldehído puede causar irritación de los ojos. La inflamación de los párpados puede ser el resultado de una exposición repetida.

Toxicidad crónica. - La irritación crónica de los ojos y tracto respiratorio puede ocurrir en casos de exposición repetida a cualquiera de los dos, polvo de paraformaldehído o vapor de formaldehído.

Medidas preventivas. Los factores más importantes en la prevención de efectos adversos son evitar la excesiva inlahación del polvo del paraformaldehído y el contacto prolongado o repetido con la piel.

Contacto del medio ambiente. El paraformaldehído no constituye un riesgo in dustrial significativo si los trabajadores son supervisados e instruídos ade cuadamente en el trabajo apropiado y técnicas de manejo. El contacto con la piel y ojos, así como también la inhalación de polvo y cualquier vapor de —formaldehído liberado deberá ser evitado.

Los niveles de exposición en pequeños excesos del estándar permitido es tan desagradable que ofrece una medida de seguridad inherente contra efectos serios.

Valor límite del umbral (T.L.V.). Ningún T.L.V. ha sido establecido en el para formaldehído, el T.L.V. para el vapor de formaldehído ha sido fijado a 3 ppm por volumen en el aire con un tope aceptable en concentración de 5 ppm en volumen.

Higiene personal. - El personal deberá ser adiestrado y supervisado en el ma nejo del paraformaldehído, el contacto con la piel, ojos y ropa, así como la inhalación del polvo deberá ser evitada.

EXAMEN FISICO

Examen físico de precontratación.- El examen físico común de precontratación es suficiente, éste puede ser descable para excluir a aquellos con enfermedades crónicas del tracto respiratorio o aquellos con dermatitis aguda o historia de reacciones alérgicas.

Exámenes periódicos.- El examen médico periódico practicado en la industria es suficiente, una pequeña proporción de trabajadores pueden desarrollar der matitis alérgica o irritación respiratoria, la cual puede requerir un aleja miento del contacto constante del paraformaldehído.

Sugerencias a médicos. Serios malestares no se han encontrado a la exposición de formaldehído. No hay un tratamiento específico para la inhalación y a la exposición del polvo del paraformaldehído o vapor de formaldehído, excepto para la terapia acostumbrada para sanar la irritación del tracto respiratorio por causas externas. El mismo principio podría ser aplicado a efectos de la piel.

PRIMEROS AUXILIOS

Principios generales.- El paraformaldehído no es altamente tóxico. La irritación de tejidos como se notará en las siguientes secciones constituye el problema principal.

Contacto con la piel.- Quitese la ropa contaminada y lave la piel con jabón y agua en abundancia. Aunque el contacto prolongado o repetido pueda dañar la piel, los malestares sistemáticos a causa del contacto de la piel no ocurren generalmente.

Contacto con los ojos. Si el paraformaldehído llega a entrar en los ojos, - irrigue libremente los ojos con agua y acuda a la atención médica.

Ingerido oralmente. El paraformaldehído ingerido por la boca no es agradable a ser retenido. En el caso de que el paraformaldehído haya sido tragado y el vómito no haya ocurrido espontáneamente, se debe inducir el vómito introduciendo un dedo en la garganta o tomando agua con sal o jabón. Consultar al médico.

Inhalación. La inhalación del polvo de paraformaldehído o vapor de formalde hído puede causar irritación en el tracto respiratorio. Aleje al individuo del área contaminada. Ordinariamente una exposición que ha sido a concentraciones menores por un período limitado, el tratamiento no será requerido en los casos de exposición más severa. Consulte al médico.

CAPITULO V

PREMISAS PARA EVALUACION DE FACTIBILIDAD

a) INVERSION EN ACTIVOS FIJOS

La inversión en activos fue elaborada a través de cotizaciones de contratis tas especializados, para el año de 1985, con una precisión de + 10%, con excepción del evaporador de película agitada, cuya estimación se obtuvo de gráficas citadas en la bibliografía. Como es premisa de este proyecto, se trata de una expansión de una planta existente de formaldehído, en el área de servicios (vapor, electricidad) no se consideró inversión en equipos (caldera y subestación) sino sólo estimados de los requerimientos de inversión para el aprovechamiento de equipos ya instalados.

Con estas premisas, el resumen de la inversión queda de la siguiente manera:

0.	Terreno 2 1510.5 m ²	3,500.00 \$/m ²			\$ 5'286,750.00
1.	Costo de la	obra civil			
1.1.	Trazo y pre 1510.5 m	paración del terreno. 400.00 \$/m²			604,200.00
1.2.	Area de alm 812 m	acen y envasado 45,000.00 \$/m²			36,540,000.00
1.3.	Area de ser 52.5 m	vicios 54,000.00 \$/m²			2'835,000.00
1.4.	Area de pro 646 m²	ceso y embarques, incluyendo fo 15,000.00 \$/m²	sa de derra	amês	9'690,000.00
1.5.		rta de acceso 8,000.00 \$/m			1'304,000.00
TOTA	L				\$50'973,200.00
2.	Costo del e	quipo			
2.1.	Adquisición				
2.1.1.		almacchamiento '500,000.00 \$/Pza.			21 '000,000.00
2.1.2.	Evaporadore	s			
2.1.2.1.	Evaporador	tubos cortos verticales			6,400,000.00

2.1.2.2.	Evaporador de película		12'200,000.00
2.1.3.	Eyectores (2 Pzas.)		10'200,000.00
2.1.4.	Escamdor		7'400,000.00
2.1.5.	Tolva y ensacadora		1'600,000.00
2.1.6.	Bembas		4'000,000.00
2.2.	Montaje		
2.2.1.	Tanques de almacenamiento		
	2 Pzas. 3'150,000.00 \$/Pza.		6'300,000.00
2.2.2.	Evaporadores		
2.2.2.1.	Evaporador tubos cortos verticales		1'920,000.00
2.2.2.2.	Evaporador de película		3'660,000.00
2.2.3.	Eyectores		
	2 Pzas. 1'530,000.00 \$/Pza		3'060,000.00
2.2.4.	Escanador		2'220,000.00
2.2.5.	Tolva y ensacadora		480,000.00
2.2.6.	Bombas		1'200,000.00
тота	Ι.		\$81'640,000.00
10111	_		401 040,000.00
2.3.	Ductería		
2.3.1.	Tanques de almaceramiento		81400,000.00
2.3.2.	Evaporadores	en e	
2.3.2.1.	Evaporador y tubos cortos verticales	s · .	21560,000.00
2.3.2.2.	Evaporador de película		4'880,000.00
2.3.3.	Eyectores		
	2 Pzas 2'040,000.00 \$/Pza.		4'080,000.00
2.3.4.	Escamdor		21960,000.00
2.3.5.	Tolva y Ensacadora		640,000.00
2.3.6.	Bombas		1'600,000.00
TOTA	L		25'120,000.00

Servicios

3.1.	vapor (Considerando que hay vapor en la planta)	
	Un lote	12'560,000.00
3.2.	Agua (Considerando que hay agua en la planta)	
	Un lote	61280,000.00
3.3.	Electricidad (Considerando que hay energía eléctrica en la planta)	

3.3. Electricidad (Considerando que hay chergia electrica en la planta)

Un lote 12'560,000.00

3.4. Controles

Un lote <u>25'120,000.00</u>

TOTAL
GRAN TOTAL

\$56' 520,000.00

b) COSTOS Y GASTOS

Estimados para el año de 1986:

1.- Materia Prima:

Formol 50% considerando que lo suministra la planta original, y con el objeto de no tener subsidios, se tomó el precio de lista de mayo de 1986, menos un 20% de descuento, es decir, equivalente al precio del mejor cliente \$/Kg y dado que se encuentran conectadas las instalaciones no se consideró flete.

1.1. Servicios:

Electricidad 12.46 \$/Kwhr para 1986

Vapor 2.61 \$/Kg vapor promedio estimado por encuesta en varias empresas en México.

2.- Consumo de materia prima

Del balance de materiales del Capítulo IV, para obtener un Kg de paraformal dehído 91% se requieren 1.894 Kg de formaldehído 50%.

2.1. Consumo de servicios:

Electricidad.- Del balance de materiales y energía del Capítulo IV se obtienen:

Suma de bombas

22 H.P.

Agitador de 2º Evaporador

3.5 H.P.

Total 25.5 H.P. = 34.2 Kw Hr Alumbrado = 10.0 Kw Hr

Total

44.2 Kw Hr

Consumo unitario para 5,000 Ton./año = 0.08 Kw Hr/Kg de paraformaldehido.

Vapor .- Del capítulo IV.

Almacenaje de M. Prima 141.8 x 2 = 283.6 Lb/Hr.

1° Evaporador = 1026.9 Lb/Hr.

2° Evaporador = 200.0 Lb/Hr.

Condensador del 1º evaporador = 425.0 Lb/Hr.

Condensador del 2º evaporador = 187.4 Lb/Hr.

Calentador para descarga al escamador = 109.2 Lb/Hr.

T O T A L 2232.1 Lb/Hr

Consumo unitario:

2232.1 lb x 24 Hr x 365 Días x 1 Año x 1 Kg = 1.776 Kg Vapor
Hr Día Año
$$5 \times 10^6$$
 Kg 2.2. lb Kg Paraformaldehído

3.- Mano de obra directa:

SM = Salario mínimo mayo de 1986 (720 M\$/año) premisa del proyecto y las - - prestaciones como un 40% adicional.

4 Operadores 2.5 SM	7200	M\$/año
8 Envasadores 1.2 SM	6912	
4 Auxiliares 1.0 SM	2800	
	16912	
Más prestaciones (40%)	23677	
Más 5% de otros	24861	M\$/año

3.1. Envase y empaque

De acuerdo a especificaciones del Capítulo IV:

$$\frac{173.75 \text{ $/\text{saco}} + \text{Hilo}}{25 \text{ Kg/saco}} = 6.95 \text{ $/\text{Kg}}$$

4.- Castos indirectos

4.1.	Mantenimiento y reparación				
	1 Jefe de mantenimiento	3.5	SM	2520	
	2 Mecánicos	2.0	SM	2880	
	TOTAL			5400	
	Más prestaciones			7560	
	Más 6000 de gastos en refacciones y				
	materiales			13560	M\$/año
4.2.	Supervisión de Producción				
	2 supervisores de turno	5.0	SM	7200	
	Más prestaciones			10080	
	Más 15% de otros gastos			11592	M\$/año
4.3	Control de calidad				
	1 jefe de CC	6.0	SM	8640	
	4 laboratoristas	2.0	SM	5760	
	TOTAL			14300	
	Más prestaciones			20020	
	Más 20% de otros gastos (reactivos,				
	equipos, etc.)			24024	M\$/año
5.0	Gastos de venta				
	1 Gerente de Ventas	8.0	SM	5760	
	1 Vendedor Exportación	7.0	SM	5040	
	2 Vendedores locales	6.0	SM	8640	
	1 Secretaria	2.5	SM	1800	
	T O T A L			21240	
	Más prestaciones			29736	
	Más 30% de otros gastos			36108	M\$/año
6.0	Castos de administración				
	1 Gerente general	10	SM	7200	
	1 Contador	7	SM	5040	

	1 Sup. de Cobranza	5 SM	3600
	1 Cobrador	1.5 SM	1080
	1 Secretaria	2.5 SM	1800
	TOTAL		18720
	Más prestaciones		26208
	Más 25% de otros gastos		32760 M\$/año
7	Costo de almacenaje		
	2 Montacarguistas	2.5 SM	2880
	2 Auxiliares	1.5 SM	1440
	1 Secretaria facturista	2.5 SM	1800
	TOTAL		6120
	Más prestaciones		8568
	Más 25% de otros gastos		10710

8 .- Otros gastos considerados

8.1 Fletes

De cotización directa actual (mayo de 1986), flete rentado para la zona metro politana, en zona foránea el cliente paga el flete: 4.0 \$/Kg

8.2 Gastos de exportación

Por encuesta con varias compañías se consideró 3% de la venta neta facturada de exportación.

8.3 Gastos de proyecto

Cotización directa de contratista especializados para ingeniería de detalle - etc., 5700 M\$.

8.4 Gastos de arranque

Estimación de pérdidas en material en las pruebas de arranque de planta 3000 M\$ en 1987.

9.- Depreciación

La depreciación se calculó de manera que refleje el efecto inflacionario, es

decir, se incluye la depreciación que llamaremos fiscal (deducible de impues tos) calculada para 10 años y por el método de la línea recta, y la deprecia ción por revaluación (no deducible de impuestos) calculada para 20 años por el método de la línea recta y sobre la base de activos que se revalúan año - con año, utilizando el índice de incremento de activos pronosticado en el es cenario.

c) CAPITAL DE TRABAJO

Proveedores: El proveedor de formol 50% es la planta original, la que a su-vez depende de una sola materia prima: metanol, que surte PEMEX con un crédito de 30 días, mismo que se considera para este proyecto.

Inventarios: Dada la interconexión con la planta base, como específica el capítulo IV, se diseñó un inventario de materias primas equivalente a 3 días de venta, asimismo se diseñó un almacén con capacidad de 45 días de venta para producto terminado. Por ser proceso contínuo, no se estimó inventario en proceso. Como estimación se tomó el 0.5% del valor del activo fijo como inventario de refacciones.

Cuentas por pagar (cartera): De acuerdo a las circunstancias del entorno ac tual y experiencia encuestada de varias compañías, se estimaron 15 días de ven ta para el mercado nacional y 45 días de venta en la exportación.

d) VOLUMENES Y PRECIOS DE VENTA

Para fijar los volúmenes de venta, se toman en consideración las conclusiones del capítulo III (Estudio de Mercado) con las siguientes restricciones:

- Se cumple la proyección y el porcentaje de participación en el renglón de nominado real nacional.
- 2) Se cumple solamente el 40% de la proyección y el porcentaje de participa ción en el renglón denominado potencial nacional. Esta consideración se hace, ya que el desarrollo de este mercado requiere un cambio en el hábi

to de compra, el cual es difícil de predecir y por ello se "castiga" el proyecto cuestionando la realización plena de la proyección original.

- 3) Se cumple la proyección y el porcentaje de participación en el renglón de nominado real exportación, con la única limitación de que en el caso de llegar a capacidad total, se limitaría la exportación, dando preferencia al mercado nacional.
- 4) No se toma en cuenta para el proyecto, ni la proyección, ni la participa ción en el renglón de potencial exportación.

Precios: Se fijaron en dólares, para el mercado nacional en el equivalen te al precio internacional costo y flete de 918.39 US\$/Ton. en 1986 y para la exportación en el equivalente al mejor precio internacional libre a -bordo de 587.96 US \$/Ton en 1986.

e) ESCENARIO DE VARIABLES MACROECONOMICAS

Se fijó para evaluación de factibilidad el siguiente escenario basado en la - literatura disponible (Banco de México, Diario Oficial, revistas de economía, etc.).

EVENTO	<u>1986</u>	1987	<u>1988</u>	1989	1990	1991	1992
Inflación México Dic/Dic %	70.0	54.0	50.0	48.0	44.0	42.0	40.0
Inflación USA Dic/Dic %	1.5	2.5	3.7	5.0	5.0	4.4	4.2
Incremento de sueldos y sa larios %	73.0	57.0	53.0	51.0	47.0	44.0	42.0
Incremento de activos fijos %	65.0	54.0	50.0	48.0	44.0	42.0	40.0
Incremento de electricidad %	94.8	64.0	55.0	53.0	49.0	46.0	44.0
Incremento de fletes	75.0	56.0	50.0	48.0	44.0	44.0	42.0
Paridad promedio \$/US\$	524	793	1143	1616	2237	3054	4125
Tasa de interés Cetes 90 días %	77	61	56	54	50	48	46

CAPITURO VE

EVALUACION DE FACTIBILIDAD

a) ELEMENTOS DE EVALUACION

La evaluación del proyecto se realiza de la manera siguiente:

Mediante un programa de computadora prediseñado para evaluación de proyectos se obtienen los estados de resultados que para este proyecto que es de baja inversión se han fijado en 7 años.

Con la base de estados de resultados generados y las cuentas del balance se genera un flujo de efectivo para los años considerados, descontándolo a un - costo de capital previamente establecido, para obtener los siguientes elementos de juicio.

Tiempo de recuperación (pay out).— Significa el tiempo en el cual el flujo de efectivo descontado es igual a cero, es decir, el período donde el inversionista ya no aporta al negocio y el negocio inicia la generación de flujo de efectivo o flujo de caja.

Valor presente neto. Significa el valor económico de la inversión (a valor presente), es decir la suma algebráica de los flujos de efectivo de cada año descontados al costo de capital, es decir, traídos a valor presente.

Tasa de rendimiento: Es la tasa de interés requerida para hacer que el valor -presente neto sea igual a cero, este valor se representa como un porcentaje
y es la medida precisa del rendimiento que se obtiene sobre el dinero eroga
do por los accionistas.

Para fines de estudio estas variables serán representadas de la siguiente ma nera: TR = Tiempo de recuperación; VPN = Valor presente neto y TARE = Tasa de rendimiento.

b) ESTADOS DE RESULTADOS PROFORMA

(Cifras	en	millones	de	nesos'	١

CONCEPTO	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Venta neta facturada	255.8	1277.8	3388.0	6930.5	11972.1	19158.2	27680.9
Fletes	2.9	13.7	35.6	69.7	119.0	191.0	269.6
Venta neta	252.9	1264.1	3352.4	6860.9	11853-1	18967.1	27680.9
Costo de voitas	195.5	718.6	1758.1	3390.2	5709.7	9236.9	13158.8
Utilidad bruta	57.4	545.5	1594.3	3470.7	6143.4	9730.2	14252.5
Castos indirectos	77.2	170.3	242.7	343.1	481.1	670.4	925.7
Castos de Admón, y venta	108.1	165.4	249.8	367.2	528.8	750.8	1051.2
Castos de proyecto	8.7	=.=	=.=	±. ≈	=.=	=.=	=,=
Utilidad antes de Impto.	(136.7)	209.7	1101.8	. 2760.5	5133-5	8309.0	12275.6
Impuesto sobre la renta y reparto de utilidades	0.0	42.3	592.4	1463.5	2709.3	4376.5	6460.4
Utilidad neta	(136.7)	167.4	509.3	1296.9	2424.2	3932.4	5815.2

Integración de los conceptos del estado de resultados proforma: Venta neta facturada es el producto de las unidades vendidas tanto local como exportación por sus respectivos precios.

Fletes: Calculados en el Capítulo V e indexados con escenario. Costo de ventas:

(Cifras en millones de pesos)

CONCEPTO	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Costo de M. Primas	137.9	625.9	1588.4	3095.5	5211.6	8440.3	11935.2
Empaque	5.6	25.4	64.3	123.5	208.3	335-7	470.9
Mano de obra	43.9	64.8	94.9	137.0	194.7	275.5	380.7
Servicios	4.5	20.6	52.1	100.0	168.8	272.1	381.7
Costo de almacenaje	16.9	25.7	38.8	57.1	82.2	116.8	163.5
Castos de exportación	4.9	18.8	46.4	79.0	130.0	228.7	314.0
Inventario final	(21.1)	83.8	(210.7)	(412.6)	(698.5)	(1130.7)	(1617.7)
TOTAL	195.5	718.6	1758.1	3390.2	5709.7	9236.9	13158.8

Gastos Indirectos:

(Cifras en millones de pesos)

CONCEPTO	1987	1988	<u>1989</u>	1990	<u>1991</u>	1992	1993
Depreciación	0.0	52.2	64.3	80.8	103.5	134.2	175.1
Mantenimiento	21.3	32.6	49.2	72.3	104.1	147.8	207.0
Supervisión	18.2	27.8	42.1	61.8	89.0	126.4	176.9
Control de calidad	37.7	<i>5</i> 7.7	87.1	128.1	184.5	261.9	366.7
TOTAL	77.2	170.3	242.7	343.1	481.1	670.4	925.7

Gastos de aministración y venta: Calculados en el Capítulo V indexados de acuerdo con escenario.

Gastos de proyecto: Calculados en Capítulo V

Impuesto sobre la renta y reparto de utilidades: Calculado como utilidad an tes de impuestos más depreciación no deducible por 0.52.

c) FLUJO DE EFECTIVO

Ingresos:

CONCEPT	<u>0</u>	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Utilidad neta		136.7	167.4	509.3	1296.9	2424.2	3932.4	5815.2
Depreciación		=,=	52.2	64.3	80.8	103.5	134.2	175.1
Valor de resca	ite	=,=	=.=	=,=	=.=	=,=	=.=	360.8
T'O T A L		(136.7)	219.6	573.7	1377.8	2527.7	4066.7	6351.0
Egresos:								
CONCEPTO	PREOPER.	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Inversión fija	338.1	=,=	=.=	=,=	=.=	=,=	=.=	=.=
Incremento en Cap.de Trabajo TOTAL	= . =	19.2	56.0	116.2	196.7	278.8	396.6	(1063.4)
TOTAL	338.1	19.2	56.0	116.2	196.7	278.8	396.6	(1063.4)

CONCEPTO	PREOPER	1987	<u>1988</u>	1989	1990	1991	1992	1993
Flujo de Efectivo	(338.1)	(155.9)	163.6	457.4	1181.1	2248.9	3670.1	7414.4
Flujo de efectivo acumulado		(494.0	(330.4)	127.0	1308.2	3557.0	7227.2	14641.6

Integración de los conceptos que forman el flujo de efectivo:

Ingresos: Utilidad neta y depreciación del estado de resultados y valor rescate que significa la venta el último año de los activos fijos, para es te caso se consideró el valor del terreno indexado de acuerdo al escenario y el 10% del resto de los activos a valores de 1993.

Egresos.- Inversión fija calculada en el Capítulo V e indexada de acuerdo a escenario, para el año de 1987 se consideró un período preoperativo de 7 me ses y 5 meses de operación.

Incremento de capital de trabajo, fue calculado como inventarios más cuentas por cobrar, menos cuentas por pagar, diferencia año a año. En el último año se calcula la venta del inventario, saldando cuentas por cobrar y por pagar.

EVALUACION DE RESULTADOS Y ANALISIS DE SENSIBILIDAD d)

Indices derivados del Estado de Resultados:

INDICE	<u>1987</u>	<u>1988</u>	<u>1989</u>	<u>1990</u>	1991	1992	<u>1993</u>
Utilidad Neta/Inversión Total %	(38.3)	28.8	54.1	88.3	110.1	122.4	128.9
Utilidad Bruta/ Venta Neta %	22.7	43.2	47.6	50. 6	51.8	51.3	52.0
Venta Neta/Inversión total	0.7	2.2	3.6	4.7	5•4	5.9	6.1

Utilidad Neta/Inversión

Total %:

Promedio primeros 5 años = 76.75

Promedia 7 años = 105.53 La inversión total está formada por: Capital de trabajo, activo fijo y revaluación de activos.

Flujo de efectivo descontado al costo de capital:

Se tomó como costo de capital el promedio en los 7 años considerados del rendimiento de Cetes a 90 días pronosticado en el escenario, es decir 50.1%.

CONCEPTO	PREOPER.	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Flujo de Efectivo descontado	(297.2)	(122.2)	85.4	159.0	273.5	346.8	377.0	507.2
Flujo de Efectivo descontado acumu lado	(297.2)	(419.4)	(334.0)	(175.0)	98.5	445.3	822.2	1329.4

Valor presente neto = 1329.4 M\$

Tasa de rendimiento = 112.7 %

Tiempo de recuperación = 3.2 años

El análisis de sensibilidad se efectúa de la siguiente manera:

Por medio del sistema computarizado se incrementan y disminuyen en 5,10 y 15% respectivamente las siguientes variables: inversión, volumen de venta, precio de venta, costo de materias primas, costo de servicios y costo de mano de obra. Cada variable se modifica en forma independiente y se refleja su efecto en el valor presente neto y en la tasa de rendimiento. A continuación presentamos la tabla de resultados obtenidos.

ANALISIS DE SENSIBILIDAD

CONCEPTO	15%	- 10%	<u>- 5%</u>	+ 5%	+ 10%	+ 15%
Inversión:						
VPN (M \$)	1366.8	1354.2	1341.7	1316.5	1303.9	1291.4
TARE	118.6	116.3	114.2	110.3	108.5	106.7

CONCEPTO	<u>- 15%</u>	<u>- 10½</u>	<u>- 5½</u>	+ 5%	+ 10%	+ 15%
VPN (M \$)	994.2	1105.9	1217.5	EXCE	DE CAPACIDA	AD
TARE %	99.2	103.6	108.0	EXCE	DE CAPACIDA	ND.
Precio Venta						
VPN (M \$)	649.2	875.8	1102.5	1555.7	1782.4	2009.0
TARE %	82.9	92.9	102.6	121.6	131.0	140.5
Costo de Materias P	rimas					
VPN (M \$)	1620.7	1523.5	1426.3	1231.9	1134.7	1037.5
TARE %	124.4	120.3	116.3	108.1	104.0	99.8
Costo de servicios:						
VPN (M \$)	1338.9	1335.6	1332.4	1325.8	1322.5	1319.3
TARE %	113.0	112.9	112.8	112.6	112.4	112.1
Costo de Mano de Ob	ra					
VPN (M \$)	1347.5	1341.3	1335.3	1323.0	1316.8	1310.7
TARE %	113.4	113.0	112.8	111.8	111.4	111.0

La otra sensibilidad que realiza el programa es la de cerrar la operación - año por año a partir del tercero y calcula para cada año el valor presente - neto y la tasa de rendimiento.

	SENSIB	ILIDAD A LA	VIDA DEL	PROYECTO	
<u>Años</u>	<u>3°</u>	<u>4°</u>	<u>50</u>	60	<u>7°</u>
VPN (M \$)	68.3	276.9	592.0	958.5	1329.4
TARE %	60.3	79-4	95.4	106.0	112.7

e) CONCLUSIONES

1. Desde el punto de vista tecnológico y de ingeniería:

<u>Ventajas</u>: Proceso relativamente sencillo, con operaciones ampliamente est<u>u</u> diadas y de uso generalizado (evaporación y escamado), no requiere licencia miento de tecnología ya que razonablemente puede ser desarrollada por empre

sas medianas y grandes a través de institutos de investigación, universidades, etc.

<u>Desventajas</u>: El equipo crítico (evaporador de película agitada) no se fabr<u>i</u> ca en México y se produce bajo diseño, aunque en el mundo hay varias casas - especializadas, con experiencia demostrada específicamente para este proceso.

2. Desde el punto de vista mercadotécnico:

<u>Ventajas</u>: Producto que prácticamente no se fabrica en México y se importa, fácilmente vendible a precio internacional, ya que evitaría la necesidad en el cliente de disponer de divisas y de riesgos cambiarios. Producto con un amplio mercado de exportación al sur de Estados Unidos y a Centro y Sudamérica, mercados naturales para México, con ventajas en flete y concesiones de - ALADI y que proporciona a la empresa y al país una fuerte captación de divisas.

<u>Desventajas</u>: Requiere para incrementar sustancialmente la demanda nacional del cambio en el hábito de uso, es decir, una buena perción de clientes (fabricantes de resinas), tendrían que substituir el uso de formaldehído por paraformaldehído, que aunque ofrece ventajas de costo de flete, almacenaje y disminución de tiempos de reacción, requiere cambios en la formulación y proceso de sus productos, lo que puede retrasar el crecimiento de la demanda in terna.

3. Desde el punto de vista económico:

Ventajas: Si las premisas del escenario se cumplen razonablemente, podemos observar de los índices derivados del estado de resultados, que la rentabilidad es decir, la utilidad neta dividida entre la inversión total con revaluación de activos en por ciento, supera en el tercer año de operación (51.1%) al costo de capital estimado (50.14) y lo supera ampliamente en el séptimo año (128.9).

Supera también al costo de capital en la rentabilidad promedio, tanto del -primer lustro (76.75) como en todo el período considerado (105.53).

Asimismo podemos observar como un resultado muy satisfactorio el que en el - séptimo año de operación la venta neta es 6.1 veces superior a la inversión total.

Derivado del análisis del flujo de efectivo acumulado y descontado al costo de capital, podemos observar que, contra una inversión original de 338-1 $\overline{\rm M}$ \$ y un desembolso menor en capital de trabajo 19.2 M\$ el valor presente neto - es de 1329.4 M \$, es decir 3.7 veces superior a la inversión total original.

La tasa de rendimiento del proyecto también es muy satisfactoria (112.7%) y es - más del doble del costo de capital.

El tiempo de recuperación de 3.2 años refleja un período aceptable para pro yectos de estos niveles de inversión.

Si observamos con cuidado la tabla de sensibilidad podemos sacar varias con clusiones interesantes:

Es prácticamente insensible a costo de servicios y mano de obra y poco sensible a la Inversión, es decir que si la estimación de la inversión tuviera un error de 15%, el VPN disminuiría de 1329.4 M\$ a 1291.4 M\$ y la tasa de rendimiento de 112.7% a 106.7%, lo que mantendría el atractivo del proyecto.

La mayor sensibilidad se encuentra en el volumen, precio de venta y costo de materias primas, sin embargo, aun en el punto más sensible, precio de venta, en el caso de una disminución de 15% se obtiene un VPN de 649.2 M\$ que es - 1.8 veces superior a la inversión total original y una tasa de rendimiento del-82.9%, que es superior en 32.8 puntos al costo de capital, es decir, sigue - siendo atractivo el proyecto.

Desventajas: La mayor sensibilidad está en el precio de venta y éste lo he mos ligado al precio internacional, lo cual le hace una variable poco contro lable. La cadena está formada de la siguiente manera: el precio de parafor maldehído depende del precio de formaldehído, que a su vez depende del precio de metanol y esto último depende del precio del gas asociado a la extracción del petróleo.

Existen aquí dos factores a considerar, el externo y el interno. Desde el punto de vista del factor externo, la tendencia del precio del petróleo es a la baja, por lo que en la búsqueda de un precio de equilibrio podemos esperar también una baja en la producción de petróleo, con la consiguiente baja en la producción de gas asociado, lo que origina un repunte en el precio del metanol. Desde el punto de vista interno podemos considerar que México seguirá por muchas décadas, siendo un país con alta producción de petróleo y por ende del gas asociado.

Dadas las características de nuestra industria petroquímica secundaria que - es poco demandante de gas en comparación con otras economías, podemos pronos ticar fuertes excedentes de gas en nuestro país por ende de metanol y una razonable estabilidad de precios tanto para el mercado doméstico como para exportación.

4. Conclusión final.

Por los conceptos vertidos y analizados en este capítulo, podemos concluir - que:

Este proyecto es deseable para el país, ya que evita salida de divisas y cap ta divisas, genera riqueza y fuentes de trabajo. Es muy atractivo para el - accionista, ya que logra acrecentar substancialmente el valor de la inversión y genera tasas de rendimientos muy atractivas, presentando riesgos menores y controlables.

La única restricción que presenta, es que el proyecto se limita a aquellas - empresas que actualmente fabrican formaldehído con la tecnología y el tamaño de planta necesario para lograr competitividad internacional.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

Folletos:

- Product Bulletin Paraformaldehyde Celanese Chemical Company Inc. 1984
- 2. Paraformaldehyde Degussa A. G. West Germany
- Pollution Reduction Paraformaldehyde Celanese Chemical Company Inc. 1984
- 4. Chemical Safety Date Sheet SD-6 for Paraformaldehyde Manufacturing Chemist Association

Artículos y Revistas Especializadas

- Evaporation
 Ernest Lindsay
 Chemical Engineering. April 1953
- How to specify evaporators
 Norman H. Parker
 Chemical Engineering. July 11, 1963
- Agitated Thin-Film Evaporators
 Part. 1 Thin-Film Technology A.B. Mutzenburg
 Part. 2 Equipment and Economics N. Parker
 Part. 3 Process Aplications R. Fisher
 Chemical Engineering. Sep. 13, 1965
- 8. Producción de Formaldehído en México Anuario de ANIQ. Agosto 30, 1985
- The Chemistry of Phenolic Resins
 R. W. Martin
 New York, John Wiley and Sons Inc. 1968
- 10. Phenolic Resins
 D.F. Gould
 Reinhold Publishing Corp. 1959

11. Amino Resins
J.F. Blais
Reinhold Book Div. 1959

Patentes:

- 12. Formaldehyde is Polymerized Asahi Kasei Kogyo Jap Publ 2195370 I-72470 F112265 J70021953
- The polimerization of Formaldehyde Stamicarbon NV; Bonnema J.
 African Appl. 65 6330 J.S. 1866 ZA 65 06330
- 14. Formaldehyde is Homo-Copolymerized Etym Corp; Wolf CN French 142056 J. 12 10 65 FR 1420561

Libros de Consulta

- 15. Formaldehyde J. Frederic Walker Robert E. Krieger Publishing Company. 1975
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology John Willey and Sons Inc. 1965
- 17. Unit Operations of Chemical Engineering Warren L. McCabe and Julian C. Smith McGraw Hill Book Company. 1956
- 18. Principios de operaciones unitarias Alan S. Foust, Leonard A. Wenzel, Curtis W. Clump, Louis Maus, L. Bryce Anderson Cía. Editorial Continental, S.A. de C.V. México Traducido por el Dr. J.A. Lanuza Escobar 1984
- Cost Engineering in the Process Industries Cecil H. Chilton McGraw Hill Book Company, 1960
- 20. Procesos de Transferencia de Calor Donald Q. Kern Cía. Editorial Continental, S.A. de C.V. México Traducido por el Ing. Nicolás Marino Ambrossi. 1962

- Chemical Engineering Plant Design Frank C. Vibrandt and Charles E. Dryden McGraw Hill Company Inc. 1959
- 22. Introduction to Chemical Engineering
 Walter L. Bader and Julius T. Banchero
 McGraw Hill Book Company Inc. 1955
- Process Equipment Design
 Herman C. Hesse and Henry Rushton
 P. Van Nostrand Company Inc. 1962.
- Chemical Engineers' Handbook John H. Perry McGraw Hill Book Company Inc.

Tesis Profesional

- 25. Evaporadores de Película con Agitación Raul Herera Ponce ESIQUIE. 1963.
- 26. Estudio Monográfico de las Resinas Urea-Formaldehído Gabriel Márquez Corona Facultad de Química. UNAM. 1972

CAPITULO VIII

APENDICE

Simbología utilizada

A	Area
BTU	Unidad de cantidad de calor
C	Exceso por corrosión
o C	Grados centigrados
Cal	Calorías
cm	Centimetros
Ср	Calor específico
D	Diámetro
E	Emisividad
o F	Grados Farenheit
G	Gasto
g	gravedad
gal	galones
gr	gramos
h	Pérdidas de calor combinadas
he	Pérdidas de calor por convección
Hg	Mercurio
Нр	Caballos de fuerza
hr	Pérdidas de calor por radiación
hr	Hora
in	Pulgadas
o K	Grados Kelvin
Kg	Kilogramo
Kw	Kilowatt
L	Longitud
1b	Libras
Ln	Logaritmo natural
2	Entalpia
λs	Entalpia a la temperatura de saturación
M	Viscosidad
m	Masa
m	Metros
min	Minutos
mm	Milimetros
M\$	Miles de pesos
₩\$	Millones de pesos
n	Velocidad del agitador
P	Presión
p	Densidad
P _o	Potencia

Simbologia utilizada

Q Cantidad de calor Re Nº de Reynolds

RPM Revoluciones por minuto

Ø Constante que relaciona el Re y los factores de la forma del agi

tador

S Esfuerzo de diseño

seg Segundos T Temperatura

Ta Temperatura de alimentación Te Temperatura de ebullición

Tm Espesor mínimo de lámina permitida

Ton Toneladas

TPA Toncladas por año

Ts Temperatura de saturación

U Coeficiente de transferencia de calor

V Volumen

W Cantidad de vapor

Ws Cantidad de vapor saturado

Pies

" Pulgadas