

2ej.
75



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**ASPECTOS ECONOMICOS, USOS Y PROCESOS
INDUSTRIALES PARA LA OBTENCION DE
UREA.**

T E S I S

**Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO**

p r e s e n t a

MARIA ELENA ROJAS DIAZ



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.

CONTENIDO

	INTRODUCCION	1
CAP. 1	PROPIEDADES	
1.1	Esquejo histórico	3
1.2	Estructura	4
1.3	Propiedades físicas	7
1.4	Propiedades químicas	10
CAP. 2	USOS Y APLICACIONES	
2.1	Generalidades	14
2.2	Derivados	16
2.3	Urea como fertilizante	24
2.4	Usos médicos	27
2.5	Diuréticos	31
2.6	Resinas y plásticos	31
2.7	Herbicidas	37
2.8	Textiles	38
2.9	Distribución de usos.	40
CAP. 3	ASPECTOS ECONOMICOS	
3.1	Ind. mexicana de fertilizantes	42
3.2	Productos intermedios	45
3.3	Proyección de la demanda de fertilizantes	48
3.4	Urea	49
3.5	Proyectos en construcción	51
3.6	Producción	55
3.7	Costo de manufactura y precio de venta	59
3.8	Aplicaciones en otros campos	63

CAP. 4	PROCESOS DE OBTENCIÓN	
4.1	Obtención inicial	65
4.2	Síntesis	65
4.3	Proceso actual de fabricación	67
4.4	Conversión al equilibrio	71
4.5	Procesos industriales	73
4.6	Tecnología de separación	88
4.7	Granulación	92
4.8	Tratamiento de aguas residuales	102
4.9	Resumen	104
CAP. 5	NORMAS Y ESPECIFICACIONES	
5.1	Grados reactivo y similares	105
5.2	Grado farmacéutico	107
5.3	Grados comerciales	110
CAP. 6	CONCLUSIONES	112
	BIBLIOGRAFÍA	113
	APÉNDICE	117

INTRODUCCIÓN.

La urea ó carbamida, $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$, es el producto nitrogenado final del catabolismo de las proteínas de los mamíferos (1,2).

Las aplicaciones industriales de la urea son numerosas. Se combina con formaldehído para dar resinas, se utiliza como ingrediente ablandador de celulosa, adicionada a pigmentos ó gelatinas reduce su viscosidad, en la industria del petróleo separa hidrocarburos de cadenas largas formando complejos, se utiliza en algunos fármacos, cosméticos, desodorantes, plásticos, como sustituto proteínico para ruminantes, etc. y uno de los usos más importantes es como fertilizante (3,4).

Existe una relación muy estrecha entre la producción de algunos orgánicos básicos y la industria de los fertilizantes.

Nuestro País tiene una superficie cultivable de 27.5 millones de hectáreas, de las cuales se cultivan 15 millones y solo en la tercera parte se utilizan fertilizantes (5). A lo anterior se aúna el aumento de la población y la consecuente mayor demanda de alimentos, por lo que se tiene que desarrollar tecnología que permita satisfacer la demanda de fertilizantes en forma adecuada y suficiente para cada superficie cultivada. Por lo que la urea se vuelve muy importante para la industria.

Los criterios heurísticos considerados para la selección y desarrollo de los procesos, deben estar basados en un conocimiento pleno de la realidad nacional, por lo que se hace necesario un conocimiento exhaustivo de un producto tan importante como lo es la urea.

Además se necesita un conocimiento profundo de las necesidades del país, para seleccionar alternativas plausibles de un proyecto sobre la urea.

El presente trabajo tiene como objetivos:

Mostrar un panorama general desde el descubrimiento hasta los procesos industriales de obtención actual y perspectivas a futuro de la urea.

Resumir sus usos y aplicaciones y visualizar su importancia en el ámbito nacional.

Reunir la información y aspectos económicos básicos para estudios especializados acerca de este producto.

Clasificar los procesos de obtención y sus rutas sintéticas a fin de conocer las materias primas requeridas para su manufactura.

Para lo cual, se presentan los capítulos respectivos y un resumen de sus propiedades, normas y especificaciones para el control de calidad de los diferentes grados comerciales, así como las conclusiones obtenidas y la bibliografía consultada para la consecución de este trabajo.

CAP. 1 PROPIEDADES

1.1 BOSQUEJO HISTÓRICO.

Desde fines del siglo XVIII se viene estudiando la química de la urea. Rouelle fué el primero que, en 1773, aisló una sustancia sólida producto del residuo de la evaporación de la orina. Éste producto se transformaba en amoníaco y anhídrido carbónico por fermentación bacteriana. En 1821, Prout extrajo urea pura de la orina. El primero en sintetizar un compuesto orgánico a partir de compuestos inorgánicos, fué Wöhler en 1828, haciendo reaccionar ácido cianico y amoníaco para producir urea, con éste acontecimiento cae por tierra la teoría de la fuerza vital (4).

En 1870 se produce urea por calentamiento de carbamata de amonio en un tubo cerrado.

En 1778 se descubre otro componente de la orina, el ácido úrico $C_5H_4N_4O_3$, en los reptiles y en los pájaros el ácido úrico representa la forma de eliminación del nitrógeno y en los peces teleostatos, el amoníaco. La cantidad de urea eliminada diariamente por el hombre varía con la alimentación, normalmente es de unos treinta gramos (0.5 g. por Kg de peso), hallándose en la orina en una concentración de 2 % (6).

La urea se encuentra también en el reino vegetal, especialmente en los hongos, en los cuales desempeña el papel de sustancia de reserva.

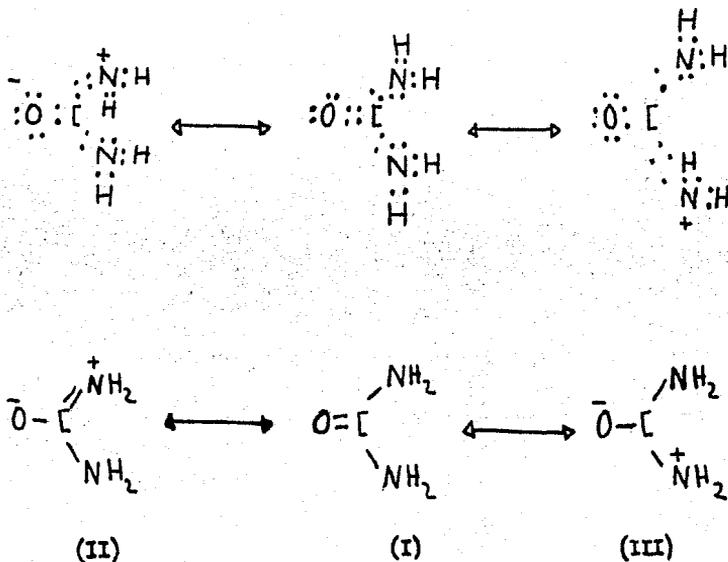
El único órgano en que se forma urea es el hígado, a partir del amoníaco y del anhídrido carbónico por la acción de diversas enzimas. El amoníaco proviene de la descomposición de los aminoácidos.

La urea se encuentra en la orina de todos los mamíferos y en pequeñas cantidades, en la sangre de mamíferos y peces (2).

1.2 ESTRUCTURA (2, 7).

Aunque considerada como la diamida del ácido carbónico, sus propiedades no concuerdan con ésta estructura; su basicidad aunque débil, es superior a la de las amidas. La estructura de los cristales de urea, estudiada mediante rayos X, permitió comprobar que la distancia entre los átomos de nitrógeno y el de carbono (idéntica para los dos nitrógenos) es de 1.33 Å, menor que la correspondiente a la unión de C-N simple (1.48) y mayor que la doble C=N (1.28). Este acortamiento de la distancia normal entre átomos, sugiere la existencia de dos formas híbridas resonantes. La energía de resonancia (diferencia entre el calor de formación de la urea a partir de los elementos, y el calor de combustión) es de 37 Kg.cal por mol.

La urea corresponde a la estructura resonante entre las formas de ión dipolar II y III:

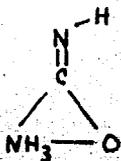


Las estructuras II y III son equivalentes y corresponden a formas resonantes entre los átomos de nitrógeno. La estructura del ión anfótero de la urea es distinta de la que poseen los aminoácidos; $\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH-CO}_2^-$, pues en la urea se trata de una molécula resonante, con solo desplazamiento de electrones; en la sal interna de los aminoácidos, la forma anfótera es debida al desplazamiento de un protón, no habiendo por consiguiente resonancia entre las formas cargada y la sin carga.

La estructura de la urea ha sido motivo de muchas discusiones y se ha propuesto también la estructura que contiene un hidroxilo y un grupo imino.

La estructura de la urea depende, además de los campos de fuerza que la rodean. Al estado sólido, existe principalmente como ión híbrido (II, III); en solución alcohólica, como molécula sin carga, como diamida (I) y ello explica su solubilidad en este disolvente, que no correspondería a la de una verdadera sal. Las propiedades químicas de la urea se aclaran con la estructura resonante.

Werner en 1913, propuso la fórmula cíclica;



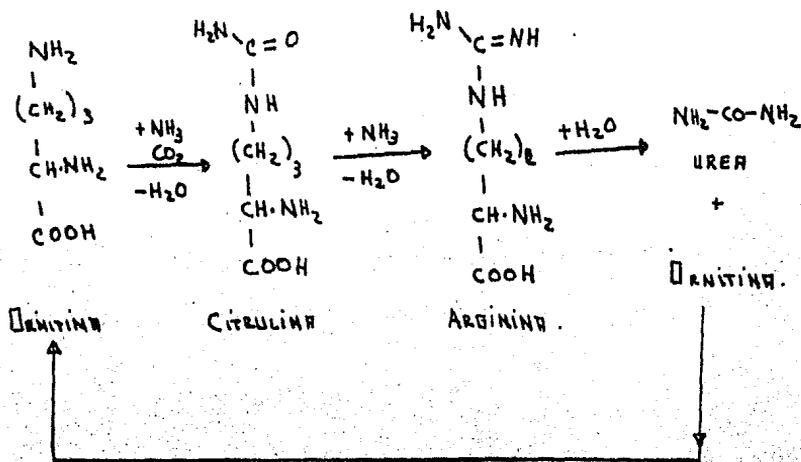
para explicar las reacciones de la urea, estructura que ha tenido cierta aceptación; pero en la química de los plásticos se le ha dado poca consideración, pues no ofrece una explicación tan satisfactoria de su comportamiento como la fórmula clásica, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Con los agentes alquilantes actúa como si le correspondiese la estructura isomérica $\text{HN}=\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$; Seidourea ó Isourea, pues se obtienen derivados alquilados en el oxígeno.

ORIGEN (6,8).

La urea se forma en los mamíferos por el catabolismo de las proteínas, se excreta con la orina.

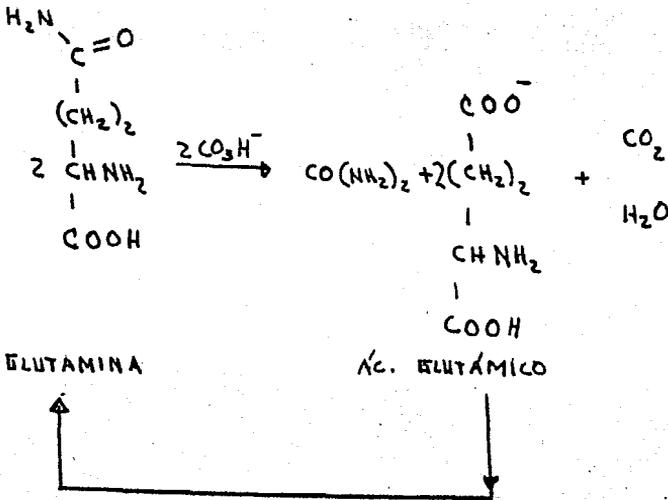
En la ruta propuesta para explicar la formación de la urea por Krebs y Henseleit interviene en un proceso cíclico un ácido diaminocarbónico; la ornitina, presente en el hígado reacciona con amoníaco y anhídrido carbónico convirtiéndose en citrulina. Esta con nuevas cantidades de amoníaco se transforma en arginina, cuya hidrólisis produce urea con la regeneración de la ornitina, que reinicia el proceso:



Esta teoría se ha confirmado utilizando arginina marcada con N^{15} , comprobándose que la arginina se degrada a urea y ornitina de un modo continuo. El sistema enzimático necesario para convertir citrulina en arginina está presente en el riñón. La citrulina, que se forma en el hígado, se convierte en arginina en el hígado y en el riñón.

La Glutamina también interviene en el proceso, el amoníaco proviene de la hidrólisis de la función amida del ácido glutámico. En suspensiones de tejido de riñón el ácido aspártico, el glutámi-

ce y sus amidas, proporcionan grupos $-NH_2$ a la citrulina para transformarse en arginina:



1.3 PROPIEDADES FÍSICAS

La Urea NH_2COONH_2 es la amida del ácido carbámico (NH_2-COOH) y la diamida del ácido carbónico ($CO(OH)_2$).

Sinónimos: Urea, Carbamida, Carbenildiamida, Ureafil.

Forma cristalina: prismas incoloros; presentándose también como polvo cristalino, blanco, inodoro, de sabor fresco y salino que recuerda al del nitrato de sodio.

Peso molecular: 60.06. Fórmula condensada: CH_4N_2O . Composición elemental: C 20% ; H 6.71% ; N 46.65% ; O 26.64%.

Solubilidad: es soluble en 1.5 partes de agua a $25^\circ C$, más soluble en caliente; soluble en 10 partes de alcohol, insoluble en éter y en cloroformo. La urea es una base muy débil: $K_b = 1.5 \times 10^{-14}$ pero forma sales muy estables; el oxalato y el nitrato son los

de menor solubilidad en agua. El nitrato de urea es casi insoluble en ácido nítrico concentrado. La urea es un compuesto muy higroscópico y absorbe humedad de la atmósfera (3).

Constantes: $pf = 132.7^{\circ}C$ (descomposición), $d_4^{20} = 1.335$, $n_D^{20} = 1.48$ y 1.602 , calor de fusión = -5.78 a -6.0 cal/g, calor de combustión = $2,531$ cal/g. Calor de disolución en agua = -57.8 cal/g, energía libre de formación a $25^{\circ}C = -47,120$ cal/mol (sólido): calor específico a $20^{\circ}C = 0.320$ cal/(g)(C); pf a 300 atm = $150^{\circ}C$; calor de disolución en metanol = -46.6 cal/g, calor de disolución en etanol = -50.2 cal/g. Energía libre de formación de la solución de agua = $-48,720$ cal/mol.

En el vacío, la urea se sublima cuando escasamente se ha alcanzado su punto de fusión. Se disuelve fácilmente en alcoholes, agua y amoníaco líquido (Tablas 1.1, 1.2 y 1.3). Es poco soluble en éter etílico, en acetato de etilo y en piridina, a las temperaturas ordinarias (4).

Cuando se calienta, pierde amoníaco y forma biuret que da un color violado rojizo con sulfato de cobre y álcali, esta reacción llamada reacción de biuret sirve para reconocer la urea.

El biuret se forma por la reacción entre la urea inalterada y el ácido cianico que se forma al calentarla, formándose también derivados superiores, Tabla 1.4.

TABLA 1.1

SOLUBILIDAD (g urea/ 100 g de disolvente) a $20^{\circ}C$	
En Metanol	22.0 g
Propanol	2.6 g
Etanol	5.4 g
Glicerol	50.0 g

TABLA 1.2

Propiedades de soluciones acuosas saturadas de urea.

T °C	Solubilidad g/100g sol.	Densidad g/cm ³	Viscosidad mPa.s	Vapor H ₂ O KPa.
0	41.0	1.120	2.63	0.53
20	51.6	1.147	1.96	1.73
40	62.2	1.167	1.72	5.33
60	72.2	1.184	1.72	12.00
80	80.6	1.193	1.93	21.33
100	88.3	1.210	2.35	29.33
120	95.5	1.221	2.93	18.80
130	99.2	1.226	3.25	0.93

La presencia de urea en la orina y otros líquidos se determina mediante tratamiento con una solución alcalina de hipobromito sódico y se mide el nitrógeno desprendido, también se determina por el método de Cole, valorando el amoníaco que se forma a partir de la urea por la acción del fermento ureasa.

TABLA 1.3

Propiedades de solución saturada de urea en amoníaco

T °C	Urea solución % peso	Pv solución KPa
0	36	405
20	49	709
40	68	952
60	79	1 094
80	84	1 348
100	90	1 267
120	96	507

TABLA 1.4

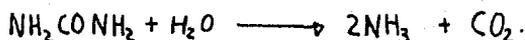
Derivado	Fórmula	pf °C	Reacc. Biuret.
Biuret	NH(CONH ₂) ₂	190 desc.	Rojo intenso
Triuret	CO(NHCONH ₂) ₂	231 "	Muy débil
Tetrauret	NH(CONHCONH ₂) ₂	186 "	Violeta intenso
Pentauret	CO(NHCONHCONH ₂) ₂	235 "	Nada

1.4 PROPIEDADES QUIMICAS (4, 8, 9).

La urea sufre varias transformaciones cuando se calienta por encima de su punto de fusión. A 150-160° C se descompone con desprendimiento de amoníaco, formación de cianato de amonio, NH_4OCN y biuret $\text{HN}(\text{CONH}_2)_2$. Conforme se eleva la temperatura se originan los compuestos cíclicos: ác. cianúrico $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$ y amelida $\text{NH}_2\text{C}_3(\text{OH})_2$.

El biuret es el menos deseado y principal producto de la descomposición de la urea comercial. Un exceso de biuret (2% en peso) en la urea para fertilizantes, es fatal para el crecimiento de las plantas.

Aún en ausencia de microorganismos las soluciones neutras de urea se hidrolizan poco a poco en amoníaco y dióxido de carbono:

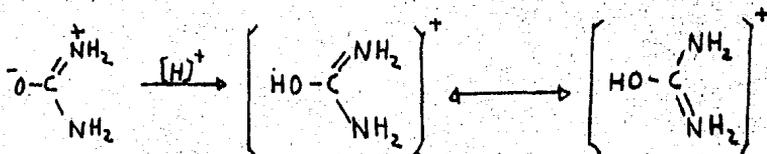


El calor acelera la hidrólisis, los ácidos y las bases tienen el mismo efecto. La ureasa que fué la primera enzima que se logró cristalizar, hidroliza la urea y la convierte en dióxido de carbono y amoníaco. Se desconocen las sustancias que inhiben la hidrólisis.

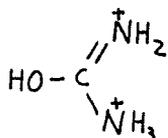
Las soluciones de hipocloritos, hipobromitos ó permanganato ácido, oxidan la urea a CO_2 , NH_3 y agua.

Las cloroureas, obtenidas por la acción del cloro ó de los hipocloritos, sobre soluciones de urea son útiles en la preparación de hidrazina.

La propiedad de la urea de formar sales se explica por su estructura de ión anfótero: el protón se adiciona sobre el átomo de oxígeno, originándose un catión monovalente:



que es también estable por la resonancia entre los dos átomos de nitrógeno, pero sus posibilidades de resonancia son menores que la urea misma; por eso, la urea es poco básica. La sal formada puede adicionar un segundo protón sobre uno de los átomos de nitrógeno, formándose un catión divalente, pero con ello desaparece la posibilidad de resonancia y como consecuencia, la estabilidad de la sal:

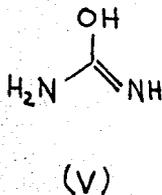
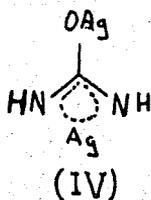


La urea forma sales con los ácidos inorgánicos como, el nítrico, sulfúrico, fosfórico y clorhídrico y con algunos de los orgánicos, como el acético y el oxálico.

En amoníaco líquido, la urea reacciona con los metales alcalinos libres ó en forma de amidas, dando sales metálicas como: NH_2CONHNa y $\text{CO}(\text{NHNa})_2$. Las soluciones acuosas de urea reaccionan con el óxido de plata dando un derivado diargéntico, $\text{CO}(\text{NHAg})_2$. De manera similar es posible obtener el derivado dimercuriado equivalente.

La urea al reaccionar con HNO_3 forma nitrato de urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \text{HNO}_3$, el cual se descompone explosivamente cuando se calienta.

La urea reacciona con nitrato de plata, AgNO_3 , en presencia de hidróxido de sodio (sosa, NaOH) y forma el derivado diargéntico (IV) de un color amarillo pálido. La sosa favorece el cambio de urea en imidol (V) el cual reacciona con nitrato de plata.

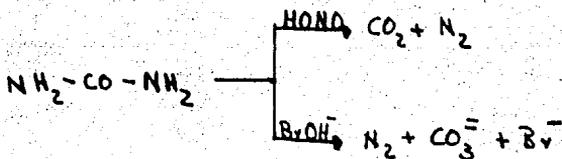
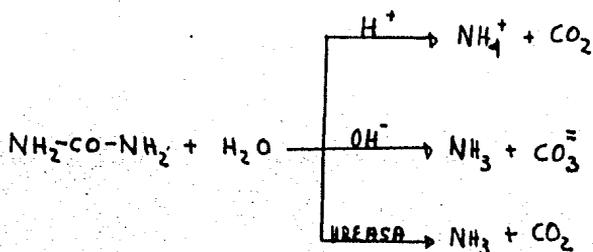


Cuando la urea s3lida se calienta r3pidamente con una corriente de amonaco gaseoso a presi3n y temperatura elevada sublima completamente y se descompone parcialmente en 3cido 3nico HNCN y cianato de amonio.

Los agentes oxidantes en presencia de sosa convierten la urea en NH₃ (g) y CO₂, 3ste con sosa forma carbonato de sodio.

La conversi3n de urea a biuret se favorece a baja presi3n, alta temperatura y prolongado calentamiento (100- 200 atm). El biuret cuando se calienta con amonaco da urea.

La urea es una base m3s fuerte que las amidas ordinarias debido a la estabilizaci3n del cati3n que est3 en resonancia. Por lo que nos da las siguientes reacciones:



Se conocen ácidos urea sulfónicos como $\text{CO}(\text{NHSO}_3\text{H})_2$. Con el trióxido de azufre la urea reacciona dando el ácido monosulfónico, $\text{NH}_2\text{CONHSO}_3\text{H}$, el cual en presencia de ác. sulfúrico, pasa a ácido sulfámico, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Éste ác. se ha sintetizado también por simple reacción de la urea con el ácido clorosulfónico.

La urea forma complejos cristalinos con numerosos compuestos inorgánicos y con compuestos alifáticos de cadena larga. Entre los compuestos inorgánicos se encuentran: cloruro de sodio, cloruro de amonio, sales de cobre, oro, plata, magnesio, cinc, cadmio, cromo, aluminio, mercurio y plomo.

Con peróxido de hidrógeno la urea forma un compuesto cristalino, $\text{CO}(\text{NH}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ (es un agente oxidante) estable por debajo de los 80°C . Es el único compuesto de adición orgánica importante, con un peso mol de 94.07, es una sustancia cristalina y estable. Se usa como una fuente sólida cómoda del peróxido de hidrógeno.

El producto primario de condensación entre la urea y el formaldehído es la dimetilolurea, $\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$, aunque también forma monometilolurea y otros dependiendo de la relación mol del formaldehído y del pH de la solución.

La urea también reacciona con el ác. malónico y sus diésteres formando el ác. barbitúrico (malonilurea) y sus derivados que se utilizan en medicina como sedantes, hipnóticos y anticonvulsivos.

La reacción de urea con alcoholes, produce ésteres del ácido carbámico comúnmente llamados uretanos.

El alcohol etílico reacciona con la urea a temperatura elevada ó con el nitrato de urea, $\text{NH}_2\text{CONH}_2\cdot\text{HNO}_3$, en presencia de nitrato de sodio, con formación de uretano, $\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$.

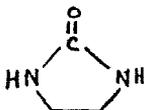
Entre $180^\circ - 190^\circ\text{C}$ y vacío la urea sublima y se convierte en cianato de amonio.

CAP.2 USOS Y APLICACIONES

2.1 GENERALIDADES (4).

La urea forma parte de las resinas y plásticos de urea-formal dehído. Las resinas de este grupo se emplean ampliamente como adhesivos, para madera contrachapada, lámina para paredes y como polvo para moldear; en el acabado de textiles ó como aditivo en la misma industria. Aplicaciones similares se le encuentran en la producción de papel ó de metales.

La urea tiene también interés en la síntesis del ác. barbitúrico, cafeína, etilenurea (2-imidasolidona):



hidrazina, melamina, ác. sulfámico, guanidina y el peróxido de urea (urea-peróxido de hidrógeno).

La urea se utiliza en la preparación de fertilizantes, como tal presenta notables ventajas sobre otras sustancias nitrogenadas asimilables por las plantas, pues su contenido de nitrógeno en forma asimilable es considerable (46.6%). Además se conserva bien en el suelo, desaparece sin dejar residuos y no corroe los aparatos empleados para distribuirla. También se aplican a las hojas, pulverizaciones de solución acuosa de urea.

Si se añade urea al alimento de los rumiantes (ganado vacuno), mezclada con alguna fuente de carbohidrato fermentable el nitrógeno de aquella basta para inducir la biosíntesis de proteínas. La urea es una fuente de nitrógeno para la levadura en los procesos de fermentación. (10).

La urea sirve como ingrediente en numerosos ablandadores para los diversos materiales derivados de la celulosa, como el papel glacine, el celofán, la esponja de celulosa, la hilaza, la madera y otros papeles. La urea retarda el agrietamiento de la madera durante el secado y facilita su flexión.

La adición de urea a las soluciones de caseína, cola, gelatina y almidón, reduce la viscosidad, lo cual permite alcanzar concentraciones elevadas de los ingredientes activos en los aprostos de gelatina y acete sulfonados que se emplean en la industría textil.

La urea forma parte de cientos de desodorantes, con el fin de reducir el daño a las telas causado por el sulfato de aluminio. Se agrega a algunos explosivos para evitar que estallen accidentalmente a causa de los ácidos formados espontánea y progresivamente. En los dentríficos la urea representa un intento de reducir en lo posible el efecto destructor de los microorganismos productores de ácidos.

La urea forma aductos cristalinos ("Complejos de inclusión"), con numerosos compuestos alifáticos de cadena recta (11,12), es de importancia en la resolución de ciertas mezclas: p.ej. la separación de alcanos y alquenos normales en las fracciones derivadas del petróleo: al tratar con solución acuosa saturada de urea los compuestos de cadena recta se introducen en los intersticios de los cristales de urea, cuando el complejo de inclusión se separa y trata con agua la urea se disuelve, pero no el compuesto incluido.

Tales complejos tienen al parecer siempre el mismo punto de fusión que la urea misma y ninguno de los que han sido estudiados hasta ahora es estable por encima de los 133°C.

La estabilidad de los complejos formados con la urea parece estar en razón directa con la longitud de la cadena del compuesto incluido y en razón inversa con su presión de vapor.

La urea no forma en general complejos con los compuestos ramificados ó cíclicos, a no ser que incluyan componentes rectos de cierta consideración en las moléculas y que las porciones ramificadas ó cíclicas no sean muy grandes. La tiourea forma también complejos de inclusión, pero solo con los compuestos cíclicos ó

de cadena ramificada y no con los de cadena recta ni con los aromáticos ó terpénicos.

La urea también sirve para fraccionar la lanolina, por formación de complejos, especialmente para separar el colesterol.

En medicina la urea encuentra aplicación como diurético, como sinergista de algunos medicamentos del grupo de las sulfas y en veterinaria, mezclada con azufre, para combatir la coccidiosis de las aves de corral. También es de efecto benéfico en ciertas heridas, acelerando su cicatrización.

Ciertos derivados orgánicos arsenicales de la urea combinados con el ác. estibánico se emplean como amebicidas formando urea-estibamina (estiburea). La urea se aplica al tratamiento Kala-Azar, ciertos derivados de la urea, como el violeta afridol, también se han ensayado como tripanocidas.

Entre los usos diversos de la urea merecen citarse: su aplicación al papel y a los textiles, mezclada con ác. fosfórico para hacerlos no inflamables; su adición a las pinturas con el mismo objeto y a las cremas y lociones para la piel, a fin de mejorar su suavidad al tacto. También forma parte de algunos fundentes de soldadura; mezclada con biuret, sirve como agente gasificante en la fabricación de hule-espuma.

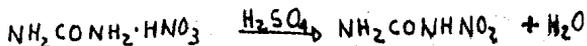
La urea se usa en la industria hulera como agente gasógeno en la vulcanización formando celdillas abiertas ó cerradas por inyección del gas producido por urea y biuret al formarse la estructura celular del elastómero.

2.2 DERIVADOS.

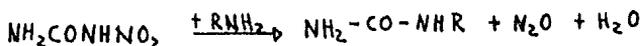
Salas de urea.- Una de las sales más conocidas es el nitrato de urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{HNO}_3$, que se forma por adición de una solución acuosa de urea a un exceso de ác. nítrico diluido, la sal precipita en cristales bien formados y en rendimiento casi cuantitativo. La insolubilidad de ésta sal en ác. nítrico acuoso es tal,

que la precipitación de urea como nitrato ha llegado a aplicarse a su análisis semicuantitativo (4).

Por tratamiento de nitrato de urea con ác. sulfúrico conc. en frío se obtiene nitrourea:



La reducción electrolítica de la nitrourea da semicarbazida, $\text{NH}_2\text{CONHNH}_2$. La nitrourea es más ácida que el ác. acético, se condensa fácilmente con aminas primarias y secundarias, formando ureas N-sustituidas:



Se ha propuesto utilizar el fosfato de urea como fertilizante.

Uretes.- El biuret, $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ es uno de los productos de descomposición térmica de la urea, si bien se forma en bajo rendimiento, se obtiene en mayor proporción haciendo pasar vapor del ác. cianúrico por urea fundida ó, mejor todavía, tratando la urea con cloruro de tionilo, SOCl_2 . Este último procedimiento da también pequeñas cantidades de triuret, $\text{NH}_2\text{CONHCONHCONH}_2$. El biuret tratado con sulfato de cobre y exceso de álcali da un color rojizo-violeta, ésta reacción del biuret es útil en la identificación de polipéptidos y proteínas (13,14).

Se ha intentado utilizar el biuret como materia prima en la preparación de resinas amínicas, pero posee ciertas propiedades indeseables, por lo cual su introducción no tuvo éxito comercial.

Alquil y arilureas.- Se conocen ureas sustituidas en el N y en el O. Estos últimos se denominan generalmente iso ó pseudoureas.

Las ureas N-sustituidas se preparan por la acción del ác. cianúrico sobre la amina correspondiente, con lo cual se obtienen productos monosustituidos y disustituidos asimétricos; la acción del fósgeno COCl_2 , sobre las aminas secundarias conduce a las co

respondientes ureas tetrasustituidas.

Las ureas disustituidas simétricas se obtienen por tratamiento de la urea misma con aminas primarias en disolventes apropiados.

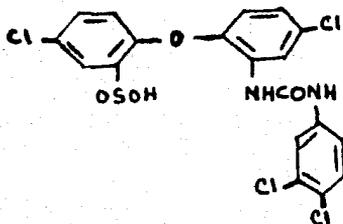
La carbanilida, (N,N'-Difenilurea, $C_6H_5NHCONHC_6H_5$) se prepara por acción de la anilina con urea, con fósforo ó con isocianato de fenilo (15).

Seudoureas: $HNC=(OR)NH_2$.— La manera más conveniente de obtener éstos derivados es adicionar un alcohol ó fenol a la cianamida, $CNNH_2$, en presencia de HCl seco.

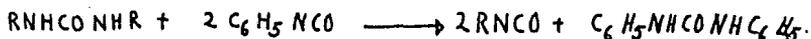
Cuando se emplean fenoles, se requieren condiciones más energicas que con los alcoholes. También se han preparado O-metilseudoureas tratando la urea con sulfato de dimetilo.

Actualmente las alquil y arilureas, tienen escasa importancia comercial. La 3-(p-clorofenil)-1,1-dimetilurea (CWU), $ClC_6H_4NHCO N(CH_3)_2$, se sintetiza a partir del isocianato de paraclorofenilo con dimetilamina por fusión a 169.8- 170.4° C. La 3-fenil-1,1-dimetilurea (PDU) se emplean como herbicida.

El método para obtener una serie de N,N'-diarilureas útiles como repelentes de la polilla se ha patentado. En éste grupo destaca el "mitin F.F.", un derivado de la fenilurea que se obtiene por condensación del éter 2-aminodifenílico apropiado con el cloruro de N-(3,4-Diclorofenil) carbamóilo:



Algunas de éstas ureas sustituidas se han aplicado como edulcorantes ó humectantes, otras se adicionan a los tejidos para hacerlos impermeables ó inarrugables o han encontrado cierta aplicación en medicina. Un buen método para obtener isocianatos de alquilo de bajo peso molecular consiste en tratar las N,N'-dialquilureas con isocianato de fenilo:



Metilolureas.- Dimetilolurea (1,3-bis(hidróximetil)urea, DMU. $\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$ FM =120.1, pf = 126° C, calor de disolución -25 cal/g. Esta sustancia es un producto comercial y como tal se presenta en forma de sólido de aspecto cretáceo, (87-90% de dimetilolurea) que huele a formaldehído; pf = 85°-90° J; d =1.32-1.35, pH= 5-8.5 en solución acuosa al 10%.

La solubilidad del producto comercial en agua es de 15 a 20% aumentando hasta 80°-85° C, temperatura a la cual es enteramente miscible con el agua.

Si no se ha producido resinificación parcial por lo prolongado del calentamiento, las soluciones concentradas depositan dimetilolurea por enfriamiento. La sustancia es prácticamente insoluble en disolventes orgánicos a la temperatura ordinaria, inclusive en metanol, pero en presencia de catalizadores ácidos la dimetilolurea se disuelve en los alcoholes, con la formación de los éteres correspondientes. (4).

Por calentamiento de soluciones concentradas de dimetilolureas casi a 100° C, se obtienen con el tiempo jarabes viscosos, adhesivos y resinosos, la temperatura ordinaria hace que el jarabe se condense a un sólido resinoso e insoluble.

La dimetilolurea no es tóxica, pero al manejarla hay que tomar las mismas precauciones que para el formaldehído. Debo guar-

darse en lugar fresco, no por mucho tiempo, debido a que disminuye su solubilidad en agua.

Se utiliza en la producción de resinas de fraguado térmico para moldeo, en la obtención de adhesivos para resinas, en acabados resinosos, para impregnar textiles y aumentar la resistencia al agua de las proteínas. Se emplea para endurecer el yeso, como intermedio en síntesis orgánica y para impregnar la madera aumentando su dureza.

Acilureas, Ureidos.- Las acilureas de ácidos monobásicos se preparan por la acción del correspondiente cloruro ó anhídrido del ácido, sobre la urea. El calentamiento prolongado con exceso de cloruro de ácido, conduce al derivado N,N'diacilado.

Ciertos representantes de éste grupo se aplican como humectantes, en la aplicación de colorantes, en la preparación de resinas y como medicamentos(16).

Las haloacetilureas son estornutatorios ó lacrimógenos.

Entre los ureidos cíclicos ó acilureas de ácidos dibásicos, se cuentan: el ác. úrico, presente en las excreciones de mamíferos y aves y el importante grupo de los barbitúricos. Entre los compuestos de importancia biológica que contienen el núcleo de la urea, deben citarse la riboflavina ó vitamina B₂, la biotina y la cafeína.

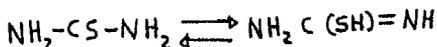
Amonoanálogos.- El amonoanálogo de la urea es la guanidina $\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$. La guanilurea $\text{NH}_2\text{CONHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ y la biguanida $\text{NH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{NH}\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ son el acuo-amono y el amonoanálogo del biuret, se ha investigado que contienen una actividad antipalúdica.
(3).

Tioureas, tioanálogos.- La tiourea ó tiocarbamida NH_2CSNH_2 ,

se presenta en cristales incoloros. Funde entre 178° y 180° C. se ha encontrado en el codoso y en los cultivos de ciertos hongos es moderadamente soluble en agua, se disuelve en piridina.

Las tioureas y sus derivados sufren muchas de las reacciones propias de las ureas (17, 18):

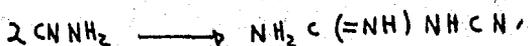
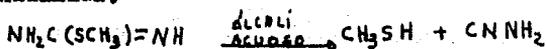
La estructura de la tiourea ceto-enfílica llamada isotiourea ó pseudotiourea es :



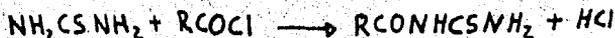
Por calentamiento la tiourea se transforma en tiocianato de amonio, como mezcla en equilibrio.

La tiourea forma sales con ácidos y bases así como complejos con sales metálicas, forma aductos ó compuestos de inclusión.

Los agentes alquilantes producen derivados sustituidos en el S ó pseudotioureas. Como ej., el sulfato de dimetilo reacciona dando sulfato de S-metiltioudotiourea por ebullición en álcali, simultáneamente se produce cianamida que se polimeriza de inmediato a diciandiamida:



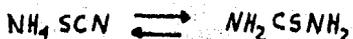
La tiourea reacciona con agentes acilantes tales como anhídridos y cloruros de ácido:



El isocianato de fenilo se condensa con la tiourea, produciendo fenil-tiobiuret:



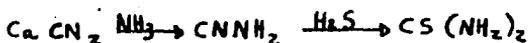
La tiourea es isómera del tiocianato de amonio y se forma calentando éste a 140°-180° C igual que la urea se origina del cianato de amonio:



En la obtención de la tiourea lo más eficaz es adicionar ácido sulfhídrico a la cianamida en disolución acuosa, en condiciones alcalinas suaves. La presión favorece la reacción ya que aumenta la solubilidad del H_2S .



La extracción de la tiourea de la mezcla es fácil debido a su poca solubilidad. También se prepara a partir de cianuro de calcio, amoníaco y ácido sulfhídrico:



Se ha descubierto que la tiourea es más tóxica para los vegetales que la urea, por lo que carece de valor como fertilizante. Es poco tóxica para los animales, pero peligrosa ya que inhibe el funcionamiento de la glándula tiroides.

En la industria textil sirve como carga para la seda y tiene muy buen efecto sobre los baños tintóreos; en fotografía es útil para lograr matices dorados ó de color sepia: se útil en la protección de metales y se añade como inhibidor a los baños limpiadores ó de galvanoplastia, también interviene en la fabricación de espejos antideslumbrantes, es sumamente útil en síntesis química por ej., en la obtención de sulfatiazol.

Peróxido de urea, $CO(NH_2)_2H_2O_2$. peso mol 94.07, es una substancia cristalina y blanca. Es una fuente sólida de peróxido de hidrógeno. Funde con pérdida de O_2 activo a 80 C. El material sólido es harinoso.

El peróxido de urea que contiene una pequeña cantidad de un ácido orgánico es suficientemente estable para poder guardarse durante un año a temperatura ambiente (19).

La estructura de peróxido de urea se parece mucho al peróxido de hidrógeno. El peróxido de urea no se considera tóxico, pero debe evitarse ingerirlo ya que el contacto prolongado con la

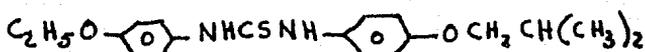
piel provoca irritación local debido al peróxido de hidrógeno. No es inflamable ni sensible a los choques.

Se usa para revelar (oxidar) los colorantes empleados en el tinte del cabello humano, para neutralizar los preparados para la endulación permanente y como fuente de oxígeno activo en pomadas y otros preparados farmacéuticos. Se ha sugerido su uso en sustitución del peróxido de hidrógeno como eliminador del hiposulfito en la preparación de reproducciones fotográficas y en el revelado de fotografías y heliografías.

Tioureas Sustituidas.- Se han preparado gran número de sustancias de este grupo, pero son pocas las que han alcanzado importancia técnica, algunas poseen actividad tuberculostática.



4 butoxi, 4' dimetilaminotiocarbánilida



4 etoxi, 4' isobutoxitiocarbánilida.

Estos compuestos están en investigación clínica y los informes preliminares revelan eficacia terapéutica. Todos los medicamentos en uso para combatir el hipertireoidismo son derivados de la tiourea, principalmente derivados cíclicos.

En un tiempo la tiocarbánilida (N,N'-difenciltiourea = $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$), se usó como acelerador en la vulcanización del caucho pero ha sido suplantada por otras sustancias más poderosas. Calentando la tiocarbánilida con CS y azufre se obtiene uno de los aceleradores más usados, El 2-mercaptobenzotiazol, "captax" ó MBT.

También es útil la tiocarbánilida como agente de flotación.

La α -naftiltiourea, $C_{10}H_7NHCS.NH_2$, es un buen veneno contra las ratas.

Las sales de tiourea y los derivados de la pseudotiourea, se han llamado compuestos de "tiuronio".

2.3 LA UREA COMO FERTILIZANTE.

Los abonos ó fertilizantes son materias que contienen en forma aprovechable uno ó varios elementos nutritivos esenciales para el crecimiento de las plantas y sirven de suplemento alimenticio para las plantas en los suelos agrícolas y hortícolas.

Las plantas requieren 3 elementos básicos para su desarrollo: oxígeno, carbono e hidrógeno, los cuales toman del agua y del aire.

Los 12 elementos nutritivos esenciales para su desarrollo los adquieren del suelo y se clasifican en primarios, secundarios y menores.

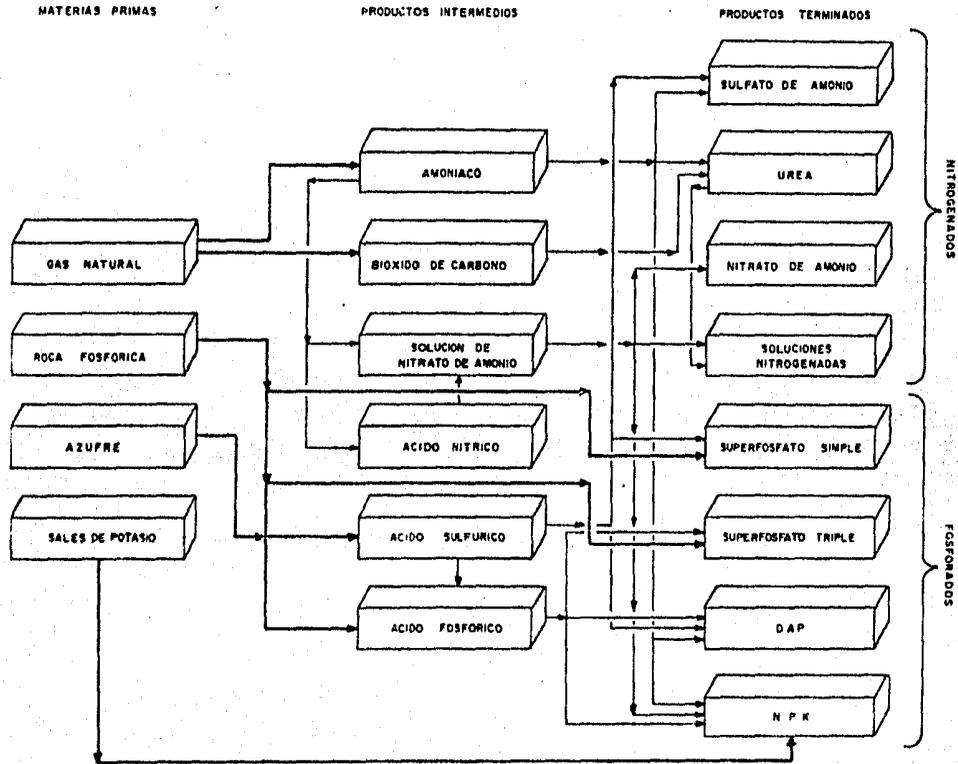
El nitrógeno, fósforo y potasio se llaman elementos mayores porque son utilizados en grandes cantidades por las plantas y son los elementos que limitan la producción del suelo.

El nitrógeno comprende 16-18 % de las proteínas de las plantas y otros afines y por consiguiente, del protoplasma. La clorofila que es la materia verde (colorante) de las plantas tiene una estructura compleja de anillos en la cual 4 átomos de nitrógeno ocupan posiciones de enlace. La falta de nitrógeno en las plantas es fácilmente visible por el crecimiento reducido y la falta de un color verde saludable.

Elementos secundarios son: calcio, magnesio y azufre.

Elementos menores: cobre, manganeso, hierro, boro, zinc y molibdeno. También: silicio, cloro y aluminio.

MATERIALES REQUERIDOS EN LA INDUSTRIA DE LOS FERTILIZANTES



Todos los suelos contienen algunos de los nutrientes esenciales y aunque por definición, el agregar los que no contienen, para que las plantas se desarrollen se llama fertilización, desde el punto de vista comercial, se considera como tal cuando se agrega por lo menos uno de los elementos primarios, éste hace que los fertilizantes se clasifiquen por su contenido de nitrógeno, fósforo y potasio (20).

Los fertilizantes actuales incluyen gran número de cualidades para proveer proporciones determinadas de uno ó todos los elementos nutritivos antes indicados. Los abonos que solo suministran uno de los elementos nutritivos representan el 26 % del volumen total de las ventas y el 74 % restante se emplea en la fabricación de fertilizantes mixtos que contienen 2 ó más elementos fertilizantes. Aquí es donde cae la urea, clasificada como un fertilizante mixto (5).

Entre los fertilizantes nitrogenados sintéticos tenemos:

Cianamida comercial.- Contiene aproximadamente, 63% de cianamida cálcica, CaCN_2 ; 15% de óxido de calcio, CaO y 12% de carbono libre, se suministra al comercio en dos formas: pulverizada con 22% de N y granulada con 21 % de N. La cianamida se aplica directamente y es un ingrediente de fertilizantes complejos de urea.

Urea- Formaldehído.- Se fabrican productos de reacción de urea y formaldehído para usarlos como fertilizantes. Aunque se encuentra todavía en la fase experimental, éstos productos ofrecen posibilidades como fuentes de nitrógeno lentamente disponible. Estos productos se forman en condiciones que aseguran la reacción de un equivalente molecular de urea por mol de formaldehído. Suelen contener 36-38% de nitrógeno y aproximadamente 4% de humedad, y son mucho menos solubles en el agua que los fertilizantes químicos nitrogenados actualmente usados, la solubilidad del produc

to formado disminuye a medida que aumenta la acidéz desde pH= 7 a pH= 2. La rapidéz conque es utilizado el nitrógeno puede regularse, para satisfacer aproximadamente las necesidades nutritivas de los cultivos de largo crecimiento, eligiendo carrectamente las condiciones en las cuales se prepara el producto .

Urea.- La urea grado fertilizantes, se produce conteniendo arriba de 44% de nitrógeno (teóricamente es de alrededor de 46.6%).

De esta cantidad aproximadamente 41 % está en forma de urea, 1.5 % de guanilurea, 1 % son compuestos de amoniaco y menos del 1 % es diciandiamida.

Uramón.- Este es el nombre registrado de un producto que contiene urea especialmente preparada para su uso como fertilizante.

Es un compuesto semigranular que contiene 42 % de nitrógeno derivado de la urea. Los gránulos están revestidos para reducir la tendencia a aglomerarse y a absorber humedad y para que corran con mayor facilidad.

El Uramón se aplica directamente al suelo y es un ingrediente de fertilizantes mixtos.

2.4 USOS MÉDICOS

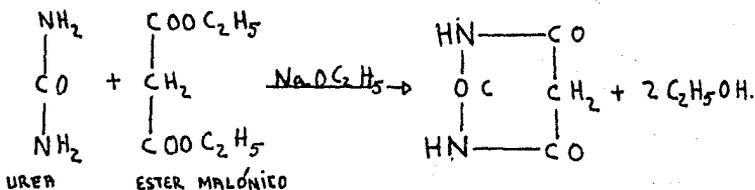
En medicina la urea encuentra aplicación como diurético, como sinergista de algunos medicamentos del grupo de las sulfas.

Tambien es benéfica en ciertas heridas, cuya cicatrización acelera. Ciertos derivados orgánicos arsenicales de la urea combinada con el ácido estibánico, $p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SbO}_3\text{H}_2$ se emplean como amebicidas. La urea se aplica al tratamiento del Kula-azar, El violeta afridol, derivada de la urea se utiliza como tripanocida.

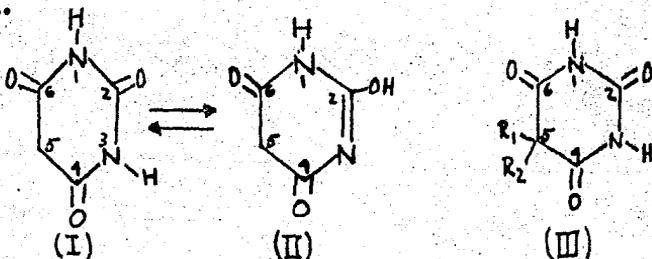
BARBITURIJOS (2).

La urea es la materia prima fundamental para la preparación de estos fármacos que son los hipnóticos más potentes que se conocen.

La condensación de la urea con el ácido malónico, sus ésteres y análogos, produce el ácido barbitúrico (I) y sus derivados (III), que figuran a la fecha entre los principales medicamentos orgánicos sintéticos, tanto en volumen de producción como en valor, además de su uso.



El ácido barbitúrico, malonilurea, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, puede adquirir dos formas tautoméricas: la cetónica (I) y la enólica (II), en este caso el hidrógeno del OH en posición 2 puede ionizarse y ser reemplazado por metales dando la sal correspondiente, generalmente hidrosoluble para metales alcalinos y alcalinotérreos. Los carbonilos de las posiciones 4 y 6 también presentan tautomería ceto-enol.



El ácido barbitúrico no es hipnótico pero la mayoría de sus numerosos derivados mono ó disustituídos en la posición 5, muestran esta acción cuya duración (desde 1/2 hasta 8 Hrs.) es la base de su uso clínico y clasificación. Algunos de éstos derivados se

muestran a continuación:

TABLA DE DERIVADOS DEL AC. BARBITÚRICO.

Duración	Nombre técnico	Composición química	Nombre comercial.
Larga	Barbital	Diethylmalonylurea	Veronal
	Mefobarbital	Ethylphenyl-1-methylmalonylurea	Mevaral
	Fenobarbital	Ethylphenylmalonylurea	Luminal
Media	Aprebarbital	Allylpropylmalonylurea	Alurate
	Butobarbital	Ethyl-1-methylpropylmalonylurea	Butisol
	Dialilbarbitú-	Allyl-allylmalonylurea	Dial
	Probobarbital	Ethylmethylbutylmalonylurea	Ipral
	Vinbarbital	Ethylpropylmalonylurea	Delvinal
Corta	Alilbarbitúrico	Allylbutylmalonylurea	Sandoptal
	Ciclobarbital	Ethyl-cyclohexylmalonylurea	Fanoderme
	Hexetal	Ethyl-n-hexylmalonylurea	Ortal
	Pentobarbital	Ethylmethylbutylmalonylurea	Nembutal
	Secobarbital	Allylmethylbutylmalonylurea	Seconal
Ultra-corta	Hexobarbital	Methylcyclohexylmethylmalonylurea	Evipán
	Tiopental	Ethylmethylbutylurea	Pentotal

El efecto deseado, desde una ligera sedación hasta una anestesia prolongada depende del barbitúrico elegido y de la dosis suministrada.

Los tiobarbitúricos, azufre en la posición 2 en lugar de oxígeno, reaccionan con mayor rapidéz, por lo que su efecto es menos duradero comparativamente. Se usan como anestésicos.

Derivados de la Tiourea (13).

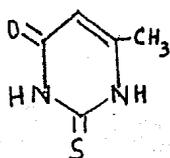
Los derivados de la tiourea son antitiroideos muy poderosos, todos los medicamentos actualmente en uso para combatir el hipertiroidismo son derivados de la misma. La propia tiourea y sus compuestos N-sustituídos tienen actividad apreciable, pero los más enérgicos y útiles son los derivados cíclicos.

Estos medicamentos se administran en dosis repetidas y prolongadas. Como ejemplo tenemos:

1-Metil-2-mercaptoimidazol (metimazol. Sólido blanco cristalino $pf= 145-148^{\circ}C$, soluble en agua, administración oral.

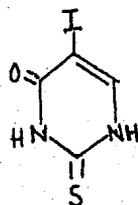
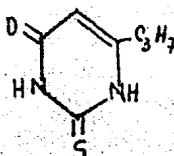
6-Metil-2-tiouracilo. Sólido blanco cristalino, $pf= 326-331^{\circ}C$, parcialmente soluble en agua.

6-Propil-2-tiouracilo. Sólido blanco cristalino, $pf= 218-220^{\circ}C$, poco soluble en agua.



6-METIL-2-TIURACILO

6-PROPIL-2-TIURACILO



5-YODO-2-TIURACILO.

Usos Biológicos.

Cuando no se dispone de cantidades adecuadas de proteínas naturales y su precio es excesivamente alto, puede suministrarse a los rumiantes urea como sustancia nitrogenada, a condición de suministrar también carbohidratos fácilmente asimilables. Este producto sintético no debe usarse, según los conocimientos actuales, para suministrar más del 25% a 30% de las proteínas de concentrados y debe incorporarse adecuadamente en la mezcla alimenticia.

2.5. DIURÉTICOS (4).

Los diuréticos son agentes que aumentan, la excreción de orina, los anti-diuréticos la inhiben. Los diaforéticos aumentan la transpiración. Los hidrágogos producen diarrea.

La diuresis elimina del organismo, electrolitos, agua y vitaminas solubles, por consiguiente conviene determinar el cloruro de sodio urinario, para averiguar si es inminente el agotamiento de dicha sal.

La urea es un diurético útil en virtud de su gran solubilidad en agua y de que forma soluciones lo bastante concentradas para evitar la reabsorción eficiente en los tubos uriníferos siendo excretada en solución por la orina, con lo que se aumenta el volumen de ésta, se utiliza contra edemas para desintoxicación, obligando a los riñones a excretar agua con exceso de aniones para restablecer el equilibrio. La urea no se administra cuando la concentración de nitrógeno no proteínico en la sangre es alta ya que éste indica lesión renal.

2.6 RESINAS Y PLÁSTICOS (4, 21)

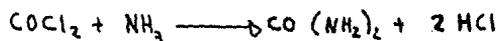
En los últimos decenios ha tenido gran impulso el descubrimiento y perfeccionamiento de plásticos y resinas sintéticas que contienen nitrógeno. En 1884, Haldzer fué de los primeros que estudiaron los productos de la reacción entre la urea y el formaldehído. El desarrollo comercial de resinas de urea-formaldehído comenzó aproximadamente en 1920, con la primera patente en que se propuso su utilización como adhesivos, posteriormente se dió a conocer el empleo de resinas de urea-formaldehído como plásticos transparentes y la producción de un vidrio orgánico.

En 1935 se produce por primera vez la urea cristalina.

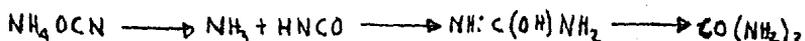
La producción de resinas anilina-formaldehído y de tiourea es de menor importancia.

La urea y el formaldehído son las materias primas más importantes para la fabricación de resinas y plásticos amínicos.

La urea puede ser preparada por la reacción entre amoníaco y fósforo:



Al parecer el primer paso es la hidrólisis, puesto que están presentes el amoníaco y el ácido cianúrico:



La tiourea no ha alcanzado en la rama de plásticos la importancia que tiene la urea y la melamina.

Amino-resinas. Con éste nombre se conocen los productos de condensación de compuestos aminados con aldehídos, los reactivos comunes de nitrógeno son la urea y la melamina, que se combinan con formaldehído.

La resina Urea-formaldehído ha encontrado gran aceptación como adhesivo para madera por su bajo costo, la resina más cara es la melamina formaldehído y se emplea como resina de laminación, es mejor debido a su resistencia al agua.

Historia. Hace 66 años H. John hizo reaccionar urea con formaldehído para obtener un fijador soluble en agua, la primera aplicación que él sugirió fué como adhesivo. La producción comercial de urea-formaldehído para moldeo comenzó en 1928. Pocos años después de la introducción de la primera resina de urea se patentó la de melamina formaldehído, la superioridad sobre la resina de urea se proyectó al usarla en la construcción de aviones durante la 2ª. Guerra Mundial. La resina de melamina se produjo comercialmente en los E.U. en 1939.

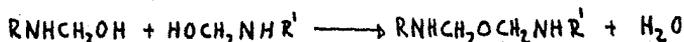
En los últimos años las resinas amino han tenido un gran crecimiento, han penetrado al mercado como pegamento para madera, lámina, tratamiento de papel y textiles, fundición, pegamento en cristal, etc. Su principal característica es su solubilidad en agua y su bajo costo.

Química. Su obtención es una reacción de policondensación formando grandes moléculas que son insolubles e infusibles. Esta reacción se describe en tres pasos:

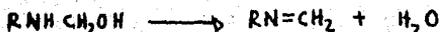
El primer paso es la reacción de un componente amino y formaldehído para dar un derivado metilolamina. La urea y la melamina son tetra y hexafuncionales respectivamente:



El segundo paso, es la condensación del derivado:



El tercer paso son condensaciones sucesivas:



La ocurrencia de éstos pasos y la polifuncionalidad de los reactantes origina macromoléculas ramificadas.

La reacción se controla por medio de la relación molecular de formaldehído y aminocomponente, pH, temperatura, tiempo y concentración de reactivos, obteniéndose el adhesivo adecuado para una aplicación específica.

Para la resina de urea-formaldehído la relación formaldehído/urea es 1.5-1.9/ 1.

Características.- Las propiedades de los adhesivos intermedarios, dependen de las condiciones de reacción. El peso molecu

lar varía desde el orden de 10^2 hasta 10^5 con una distribución molecular grande.

Las características del producto comercial son: su solubilidad, viscosidad, pH y concentración. El producto se utiliza tanto en forma seca como líquida.

El adhesivo de urea es generalmente líquido, debido a que no es muy estable su almacenamiento en forma seca.

El rango de aplicación de las resinas amino-adhesivas, incluye maderas, fibras, puertas, láminas, filtros de aire, regalos, etc.

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS ADHESIVOS.

Ventajas:

Urea

Bajo costo

Lineas de pegamento incoloro.

Pega a temperatura ambiente

Resiste fugas

Resistencia a la rotura

Adaptable a cuerpos electrónicos.

Melamina

Excelente resistencia al agua caliente.

Incoloro

Pega a temperatura ambiente

Resiste fugas

Resiste la rotura

Adaptable a cuerpos electrónicos.

Desventajas:

Poca resistencia al agua caliente.

Generalmente dos componentes.

Alto costo

La temperatura de curado o terminado es alta.

Materias primas.

Formaldehído, $HCHO$.— Se produce comercialmente a partir de etanol por oxidación parcial con aire. A temperatura ambiente es un gas, se adquiere en las siguientes formas comerciales: solu-

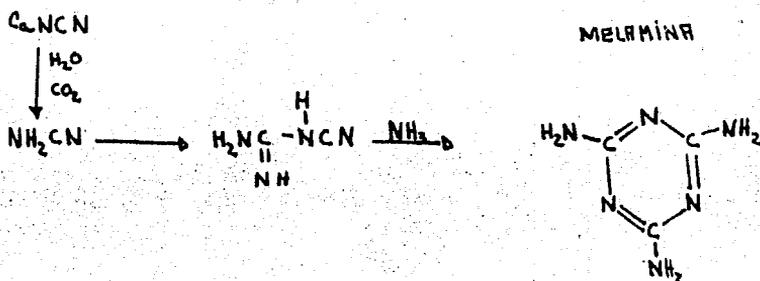
ción acuosa con 37-50% en peso de formaldehído, polímero parafor-
maldehído teniendo 90-95% de equivalente en formaldehído y solu-
ción alcohólica, conteniendo 40% de formaldehído en metanol. Pa-
ra la producción de aminoresinas el formaldehído acuoso es el
más extensamente usado.

Urea-Formaldehído concentrada (U.F.).-A la solución comercial
disponible de formaldehído acuoso, se le llama U.F. concentrado
85, conteniendo 85% en peso de materias primas activas, que son
urea y formaldehído en relación de 1 a 4.6 respectivamente.

Urea.- Se obtiene de CO_2 y NH_3 .

Melamina.- 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazina es un heterociclo
con tres átomos de nitrógeno, es un sólido con p.f. = 350°C , ofre-
ce un alto grado de polimerización por condensación debido a sus
tres grupos amino, en comparación con la urea.

En el proceso convencional la cianamida de calcio se convier-
te en cianamida la cual se dimeriza a dicianamida. La dicianami-
da reacciona con amoniaco a presión para formar la melamina:



Tecnología de fabricación. Todos los procesos comerciales
son del tipo intermitente. Debido a la corrosión del formaldehído
y su contenido de ácido fórmico, la reacción se lleva a cabo
generalmente en recipientes de acero inoxidable ó de vidrio.

El reactor enchaquetado para calentamiento ó enfriamiento,
contiene un agitador de turbina y un condensador de reflujo, sir-
ve para fabricar adhesivos de urea, para maderas compuestas de

varias hojas y para partículas de madera. Resinas para fundición; furfuril, urea-formaldehído y de alcohol modificado.

Durabilidad toxicidad y flamabilidad. Los adhesivos de melanina-formaldehído tienen un tiempo de vida de 20 años a la intemperie. Los de urea-formaldehído resisten prolongadas inmersiones en agua, se quiebran en 15 meses ó menos.

El formaldehído libre es altamente irritante para los ojos y nariz, ya que fácilmente se combina con las proteínas del cuerpo humano, la urea y la melanina son prácticamente no tóxicas.

De acuerdo con el A.S.T.M. D 635 las resinas amina están clasificadas como polímeros con grados de incineración variando desde: extinguido a sí mismo hasta 6.4 cm/min.

El vidrio orgánico sintético, aparece en el mercado en 1928, pero no era práctico por su tendencia a agrietarse espontáneamente poco después del vaciado. La adición a la resina de un material de relleno ligeramente higroscópico, produjo una composición que podía moldearse en forma de artículos estables.

Muchos de los plafones translúcidos, luces para lectura y los reflectores de aparatos para alumbrado, se hacen con plásticos de urea-formaldehído. Su extenso uso se debe a: la eficiencia para proporcionar luz difusa, su poco peso y su resistencia a los choques, por ser insolubles, infusibles, insípidos y químicamente inertes, se usan también en tapas y sellos de botellas, frascos y artículos de mesa ligeros.

Las resinas de urea-formaldehído se han introducido al campo de los plásticos laminares para aprovechar los numerosos colores estables que se encuentran en el comercio. Estos productos laminares se usan para fabricar puertas, cancelos y muebles de baño, bibliotecas, vestíbulos de hoteles y teatros así como otras aplicaciones arquitectónicas semejantes.

2.7 HERBICIDAS (22).

Se da el nombre de malas hierbas a las plantas perjudiciales.

Las malas hierbas interfieren en la producción de cosechas agrícolas aumentando el costo de estas cosechas para el consumidor, afectando las líneas de servicio público como: ferrocarriles, carreteras, parques, etc. Hay plantas venenosas que afectan la salud pública, es difícil evaluar el costo de los daños que causan las malas hierbas.

Las malas hierbas pueden destruirse por varios métodos, como arrancarlas a mano, acolchamiento de suelos, inundación, quema y control químico.

La destrucción de las malas hierbas por medios químicos puede ser tarea difícil y muchas veces delicada puesto que con frecuencia crecen en estrecha proximidad con plantas cuya recolección es preciosa.

Los herbicidas más antiguos son en su mayoría compuestos inorgánicos, clasificados como herbicidas no selectivos, ya que destruyen todas las plantas en general.

Los compuestos orgánicos más recientes con acción herbicida son selectivos porque actúan solo sobre las malas hierbas sin dañar a las especies más valiosas. Si se elige el producto químico adecuado y se ajusta su concentración muchas veces es posible destruir una especie sin dañar las otras puesto que las plantas varían mucho en su reacción frente a los compuestos químicos.

Entre los herbicidas orgánicos derivados de la urea están: 3-(p-Clorofenil)-1,1-Dimetil urea (CMU). Funde entre 169.8-170.4°C. Es ligeramente soluble en agua y se formula comercialmente en forma de polvo humectable. Cuando se usa normalmente, la CMU tiene acción no selectiva y destruye por igual la mayor parte de las especies. Se utiliza para exterminar toda vegetación de zonas industriales, lotes para estacionamientos, etc.

3-fenil-1,1-Dimetilurea (ADU). Este compuesto afín a la GU tiene propiedades químicas y fisiológicas análogas, pero su persistencia en el suelo es más corta que el derivado clorado, esto pudiera ser una indicación de considerables posibilidades para su uso en aplicaciones agrícolas.

Carbamato de N-isopropilo (IPC). Funde a 87-88°C, poco soluble en agua. Es un tóxico específico para las gramíneas y tiene poca toxicidad para las plantas dicotiledoneas.

2.8 TEXTILES (23).

Propiedades de las fibras.— Con excepción de la seda, todas las fibras naturales deben ser sometidas a un proceso de hilatura para que sirvan como materiales textiles. La seda y las fibras sintéticas pueden ser utilizadas en forma de filamento continuo ó cortadas en trozos de longitud seleccionada, éstos trozos ó hebras son después hilados para formar la hilaza, en el algodón cuanto más larga es la hebra mejor es la calidad. La hebra es una formación ordenada de fibras de longitud progresivas, desde la más larga hasta la más corta. La suavidad y flexibilidad de las fibras está en función de su diámetro.

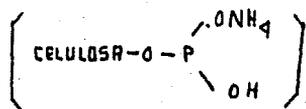
Aunque los primeros esfuerzos por hacer incombustible la celulosa se concentraron principalmente en la madera, se ha prestado más atención a las fibras vegetales y a sus productos textiles con ésta finalidad. La unión química entre las moléculas del retardador de la combustión y la celulosa debe producir un acabado que resista los efectos del lavado y de los agentes atmosféricos.

El ácido fosfórico presenta una gran eficiencia como retardador de la combustión pero degrada a la celulosa. Sin embargo en presencia de urea la celulosa se combina con ácido fosfórico sin degradación excesiva y forma un producto resistente contra la com-

bustión.

Una explicación que se da a ese efecto es que la urea obra como amortiguador del ácido fosfórico y como agente hinchador de la celulosa.

Se ha propuesto que se forma pirofosfato de amonio, como producto de la reacción entre el ácido fosfórico y la urea y que ésta sal reacciona con celulosa en presencia de urea



Los tejidos tratados con el retardador de tipo urea-fosfato deben de estar exentos de aprestos, ceras, pectinas y otras impurezas que perturben la reacción entre la celulosa y la solución retardadora.

Para obtener mejores resultados, los tejidos se limpian, blanquean, mercerizan, tñen ó estampan antes de la impregnación del retardador, luego se seca el tejido y se cuece ó cura por espacio de 3-15 min. a una temperatura de 163-177°C por último se lava y se seca nuevamente el tejido.

El fosfato de urea aumenta aproximadamente 15% el peso del tejido pero no produce efecto adverso al tacto ni en la soltura del mismo, afecta muy poco el color y estampado, reduce la resistencia a la tracción y la combustión del tejido, aumenta la capacidad de lavado con jabones neutros y detergentes no iónicos. Los tipos mas sencillos de tejido tratados con fosfato de urea son los más adecuados para decorados de interiores y para telas que se puedan lavar en condiciones mitigadas.

Resistencia del rayón.- Las telas de rayón requieren del acabado químico para asegurar el control dimensional mucho más que otros materiales textiles. Los rayones son muy susceptibles al

encogimiento y además se alargan y deforman por el uso.

Los correctivos para el control dimensional del rayón son las resinas de urea, de melanina y sus equivalentes. No solo inhiben la contracción, sino también aminoran el estiramiento y alargamiento que las telas pesadas de rayón experimentan.

Aunque los condensados de urea y melamina con formaldehído son una necesidad para el acabado de ciertos tipos de rayón tienen el inconveniente de que comunican varios defectos a las fibras celulósicas por lo que es inevitable su futura sustitución.

Los rayones tratados con éstas resinas pierden poco a poco su resistencia al encogimiento en lavados repetidos, tienden a generar malos olores en el almacenamiento, a menudo se hacen quebradizos, se cortan por las agujas durante el cosido y absorben el color del hipoclorito empleado para el blanqueo. Con todo, la resistencia al encogimiento comunicada por éstas resinas es tal, que compensa con creces los defectos mencionados.

Para controlar las dimensiones de los tejidos de rayón se emplean condensados cíclicos de alquil-urea-formaldehído, éstos inhiben el encogimiento del rayón con igual eficacia que las resinas ordinarias de urea-formaldehído, tienen un valor de retención de color mucho menor y comunican a las telas un tacto más suave y mayor flexibilidad.

Se aplican a las telas en que son de gran importancia la baja retención de color y suavidad al tacto.

2.9 DISTRIBUCION DE USOS

El uso mayoritario de la urea producida, tanto a nivel mundial como por países, lo constituye su aplicación como fertilizante.

encogimiento y además se alargan y deforman por el uso.

Los correctivos para el control dimensional del rayón son las resinas de urea, de melanina y sus equivalentes. No solo inhiben la contracción, sino también aminoran el estiramiento y alargamiento que las telas pesadas de rayón experimentan.

Aunque los condensados de urea y melamina con formaldehído son una necesidad para el acabado de ciertos tipos de rayón tienen el inconveniente de que comunican varios defectos a las fibras celulósicas por lo que es inevitable su futura sustitución.

Los rayones tratados con éstas resinas pierden poco a poco su resistencia al encogimiento en lavados repetidos, tienden a generar malos olores en el almacenamiento, a menudo se hacen quebradizos, se cortan por las agujas durante el cosido y absorben el cloro del hipoclorito empleado para el blanqueo. Con todo, la resistencia al encogimiento comunicada por éstas resinas es tal, que compensa con creces los defectos mencionados.

Para controlar las dimensiones de los tejidos de rayón se emplean condensados cíclicos de alquil-urea-formaldehído, éstos inhiben el encogimiento del rayón con igual eficacia que las resinas ordinarias de urea-formaldehído, tienen un valor de retención de cloro mucho menor y comunican a las telas un tacto más suave y mayor flexibilidad.

Se aplican a las telas en que son de gran importancia la baja retención de cloro y suavidad al tacto.

2.9 DISTRIBUCION DE USOS

El uso mayoritario de la urea producida, tanto a nivel mundial como por países, lo constituye su aplicación como fertilizante.

La distribución de su demanda como tal respecto al resto de usos señalados, ha variado en función del tiempo. Un ejemplo representativo es su distribución de usos observada en E.U.A. (24):

USO EN E. U. A.			
	<u>1965</u>	<u>1975</u>	<u>1984</u>
Fertilizantes	81	60	68
Alimento para animales	12	25	20
Resinas y miscelaneos	7	14	11
Otros	-	11	1
<u>T o t a l.</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

En México la urea se usa en más de 95 % como fertilizante, el resto de usos practicamente no tiene impacto económico en la industria nacional a la fecha (20).

	1975	1984 (25)
Fertilizantes	100	> 95
Resinas	--	< 5
<u>T o t a l</u>	<u>100</u>	<u>100</u>

CAP. 3 ASPECTOS ECONOMICOS (5).

El presente capítulo constituye una revisión del plan de desarrollo de la industria mexicana de los fertilizantes, debido al uso exclusivo en nuestro país, de la urea en dicho campo.

México es un país que posee pocas áreas de tierra cultivable, ya que gran parte de su territorio se encuentra cubierto por desiertos, selvas y montañas, lo cual reduce la superficie disponible para la agricultura a aproximadamente un 14 % del total, equivalente a 27.5 millones de hectáreas.

El aumento de población ha traído como consecuencia una demanda elevada de alimentos y se ha visto que al no poder aumentar las áreas de cultivo en una proporción congruente con el crecimiento de la población, la solución es mejorar las técnicas agrícolas, empleando semillas mejoradas, plaguicidas, maquinaria agrícola, riego y desde luego fertilizantes.

Actualmente se fertilizan 20.44 millones de hectáreas de maíz y frijol, es decir, 13 millones más que en 1982.

3.1 INDUSTRIA MEXICANA DE FERTILIZANTES.

El único productor nacional de urea es: Fertilizantes Mexicanos S.A. (Fertimex).

La estructura productiva actual de Fertimex, está constituida por 75 plantas, que se agrupan en 14 unidades industriales, de las cuales en 12 se elaboran fertilizantes, en una insecticidas y en las restantes diversos productos químicos (26).

Del total de plantas, 24 fabrican productos intermedios que se utilizan en 25 instalaciones productivas en las que se elaboran fertilizantes nitrogenados, fosforados y complejos NPK como producto final. La capacidad de producción es de 3,871,000 ton de

producto bruto, que en términos de nutrientes equivale a 1,201,300 Ton anuales. En lo que se refiere a productos intermedios, Fertimex disponía de una capacidad de producción en 1980 de 2,689,000 Ton.

La tabla 3.1 muestra un panorama general de la estructura que presenta Fertimex industrialmente (25).

METAS PARA LOS PROXIMOS AÑOS.

Se prevé una tasa de crecimiento del producto interno bruto de 8 a 8.3 % en promedio; las importaciones de bienes y servicios observarán un ritmo elevado, pero con tendencia decreciente que en promedio será de 20.8 %; en tanto que en las exportaciones de bienes y servicios alcanzarán una tasa de 14.4 % anual en promedio con una tendencia ascendente en las exportaciones de manufacturas. Se estima que la participación relativa del sector agropecuario en el producto interno bruto será de 7.6 % en 1987 contra 9.4 en 1970.

El sector fertilizantes creció con tasas superiores al promedio industrial durante 1980-1982, alcanzando tasas de 11.2 % en 1981. En el período de 1982-1985 la producción de fertilizantes crece con una tasa media del 10.5 % medio anual, semejante al promedio industrial; esperando para el resto de la década un crecimiento ligeramente menor.

Este crecimiento permitiría elevar las exportaciones globales de fertilizantes de 1985 en un orden de 6.3 % para 1986 y 11.0 % en 1987.

Las importaciones, podrán reducirse desde 240 millones de pesos en 1970 a solo 89 millones de pesos para fines de la década de los ochentas. Esta situación aportaría divisas por 400 millones de pesos en 1986 y 684 millones de pesos en 1990.

La formación bruta de capital para mantener éste crecimiento, ascendió a 2,295 millones de pesos en 1980; 2,724 millones en



TABLA 3.1

Fertilizantes Mexicanos, S.A.

OFICINAS:

Morena No. 804
Col. Narvarte
03020 México, D. F.

Teléfono:
536-90-20

Cables Guanumex
Télex: 017 71 136 FMISAME
017 71 292 FMISAME
017 73 018 FERFOSMEX
017 73 103 FERFOSMEX
017 13 058 GUNOMEX

Chiapas 184
Col. Roma
06760 México, D. F.

Teléfono:
584-08-77

Anaxágoras No. 250
Col. Narvarte
02300 México, D. F.

Teléfono:
587-42-22

PLANTAS:

BAJIO
Salamanca, Gto.
CAMARGO
Camargo, Chih.
COATZACOALCOS
Coatzacoalcos, Ver.
CUAUTITLAN
Crautitlán, Méx.
ECATEPEC
Ecatepec de Morelos, Méx.
GUADALAJARA
Toluquilla, Tlaquepaque, Jal.

MINATITLAN
Minatitlán, Ver.
MONCLOVA
Monclova, Coah.
PAJARITOS
Coatzacoalcos, Ver.
QUERÉTARO
Querétaro, Qro.
SALAMANCA
Salamanca, Gto.
SAN LUIS POTOSÍ
San Luis Potosí, S.L.P.
TOURREÓN
Torreón, Coah.

CAPITAL SOCIAL \$7,483,200,000.00

DIRECTOR GENERAL
CONTRALOR GENERAL
JEFE DEL CENTRO DE INFORMATICA
SISTEMAS E INVESTIGACION DE OPERACION
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION
DIRECTOR GENERAL DE OPERACION INDUSTRIAL
DIRECTOR DE CONTABILIDAD
GERENTE GENERAL DE VENTAS
GERENTE GENERAL DE PLANEACION Y DESARROLLO
ASESOR DE LA SUBDIRECCION DE ADMON. DE RELS. LABORALIS
GERENTE DE ADQUISICIONES Y TRANSPORTE
SUBDIRECTOR DE PRODUCCION
GERENTE DE TESORERIA
GERENTE DE CAMPO
GERENTE DE PLANEACION
SUBDIRECTOR DE OPERACIONES INTERNACIONALES
GERENTE DE FILIALES

C.P. Miguel Angel Mendoza
C.P. Mario Salazar Camiña

Ing. Eduardo Carranza Acevedo
C.P. José Antonio Romero Santolilo
Ing. Adolfo Sisto Velasco
C.P. Aurelio Ruiz Chávez
Ing. Raúl Torres Rodríguez
V a c a n t e
Sr. Enrique Cortes Mora
Lic. Ernesto López León
Ing. Raúl Mireles Hurtado
C.P. América Pavía Cisneros
Dr. Armando Puente Berumen
Ing. Jesús Avila Galinzog
Lic. Javier Villegas Serralla
Ing. Manuel Díaz Mercenario

PRODUCTOS QUE FABRICA

Acidos muriáticos y sulfúrico, cloro, coque, gasea, hipoclorito e hiposulfito de sodio, óxum, parationes, toxa cáustica, sulfatos de aluminio, de magnesio, de amonio y ferroso, sulfuro de sodio, fosfato diamónico, nitrato de amonio, superfosfato simple urea e insecticidas B.H.C., D.D.T. y toxafeno.

BREVE RESEÑA DE LA EMPRESA

Fue fundada por Decreto Presidencial en 1943, como una Empresa de Participación Estatal; inició sus operaciones con la explotación del Gasco y en 1947-1950 inicia la producción de Fertilizantes Químicos en San Luis Potosí y Cuautitlán, Edo. de México. Durante el período 1965-1967 se fusionaron Las Empresas: Industria Petroquímica Nacional, Fertilizantes Delta, Fertilizantes de Monclova, Fertilizantes del Istmo y Fertilizantes del Bajío. En 1968 se fusionaron a la Empresa las Compañías productoras de insecticidas denominadas Montrose Mexicana, S. A. y su filial Lerma Industrial, S. A. En los años 1966-1968 entran en operación las unidades de Guadalajara, Torreón y Camargo. El 22 de Noviembre de 1977 se acordó el cambio de razón social de Guantos y Fertilizantes de México al de Fertilizantes Mexicanos, S. A. (FERTIMEX). A partir de 1978 se inicia la etapa de desarrollo de Fertimex con el inicio de operación de la Unidad Querétaro y ampliaciones a la capacidad instalada de diferentes plantas que permiten obtener para el periodo 1978-1980 un incremento significativo en la producción de Fertilizantes y productos intermedios. Se encuentran en proceso de construcción los complejos industriales de fertilizantes de: Querétaro, Pajaritos y Lázaro Cárdenas.

1981 y 3,066 millones en 1982, disminuyendo progresivamente su crecimiento hasta cifras de 3,773 millones en 1985 y un valor estimado de 3,252 millones en 1990.

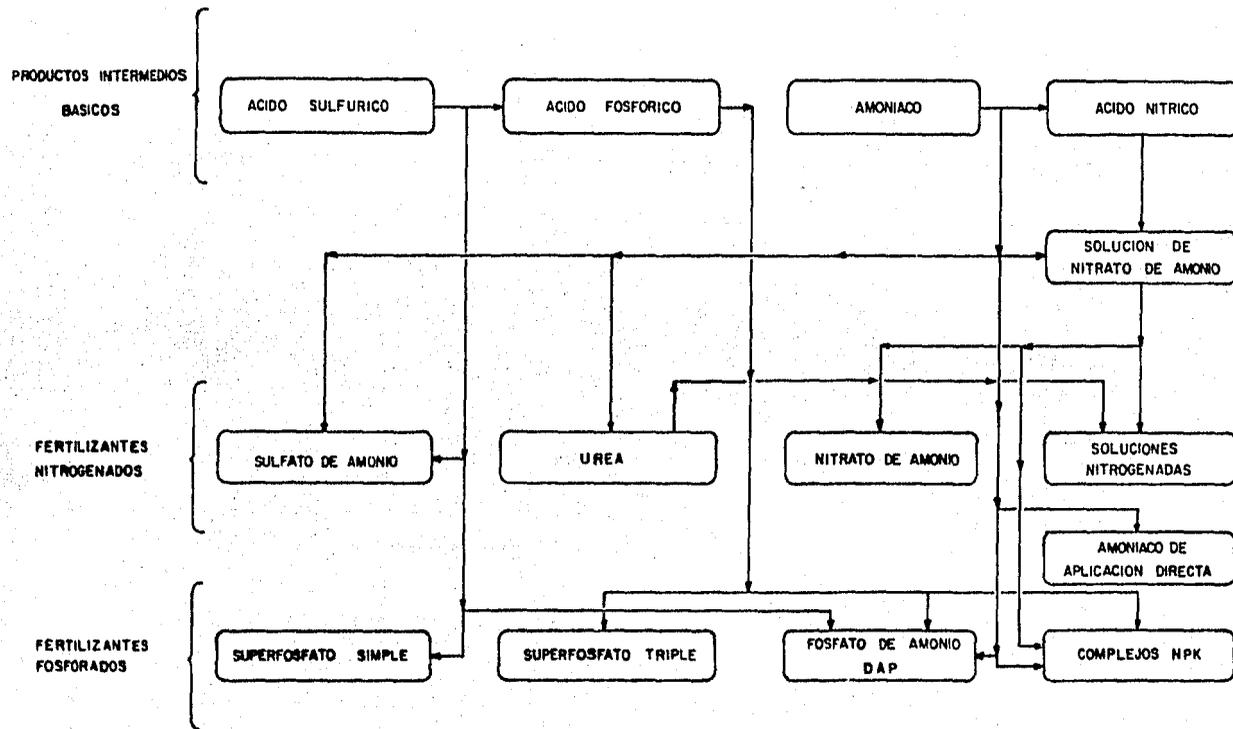
El Plan Nacional de Desarrollo Urbano en su aspecto más importante señala las zonas en las cuales se busca, en beneficio de los asentamientos humanos, un crecimiento acelerado de la actividad económica y aquellos en los cuales éste crecimiento debe ser controlado. Esta zonificación aunada al otorgamiento de estímulos económicos para quienes la apoyen, es un elemento adicional en la selección de la localización de las nuevas inversiones.

Fertinac en los últimos años, ha incrementado su ritmo de inversión y si bien su relación capital-trabajo es muy elevada, está creando empleos en una proporción mayor a los promedios exigidos a nivel nacional y del sector industrial, la tendencia a mediano plazo es continuar generando empleos a un ritmo mayor del establecido.

3.2 PRODUCTOS INTERMEDIOS.

En los procesos de fabricación de fertilizantes intervienen los siguientes productos intermedios básicos: amoníaco anhidro, ácido sulfúrico, fosfórico y nítrico. Fig. 3.1. Los tres últimos se obtienen generalmente dentro de la misma unidad productora de fertilizantes y en el caso del amoníaco, las plantas productoras de fertilizantes se encuentran ubicadas cerca de las fuentes de suministro del mismo. La disponibilidad de los productos mencionados deberá satisfacer las necesidades fluctuantes requeridas por la industria de fertilizantes.

Fig. 3.1 PRODUCTOS INTERMEDIOS BASICOS PARA LA INDUSTRIA DE LOS FERTILIZANTES



AMONIACO

Se emplea en la elaboración de sulfato de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio (DAP), complejos N.P.K, fertilizantes líquidos y para la aplicación directa a los suelos, es el producto intermedio más importante para la industria de los fertilizantes.

El uso de amoniaco para fines industriales no fertilizante, ha venido creciendo de una manera muy dinámica, ya que mientras en 1970 su consumo llegó a 25 mil ton, en el año de 1980 sobrepasó las 44 mil ton y en 1985 fué de 68 mil ton.

La tendencia de la demanda del amoniaco anhidro es función tanto del volumen de producción de los bienes de consumo final no fertilizantes que usan al amoniaco como materia prima en su elaboración, así como del amoniaco transformado a fertilizantes.

En la fabricación de fertilizantes la tendencia de la demanda se considera dependiente de 2 variables: plantas actuales en operación y proyectos en construcción.

La capacidad productiva de amoniaco se verá sensiblemente incrementada en los próximos 2 años con la instalación que hará PEMEX de 3 plantas. La capacidad instalada de este insumo se elevará en 1.335×10^6 ton/año, al pasar de 3.435×10^6 ton/año actualmente, a 4.77×10^6 ton a finales de 1987. El arranque cronológico de las plantas proyectadas es:

Planta	Localización	Cap. Inst. (miles de tons)	Arranque
CD. CAMARGO	Chih.	445	1985.
SALINA CRUZ	Oax.	445	1986.
PROYECTO I	S/Loc.	445	1987.
PROYECTO II	S/Loc.	445	1987.
<hr/> T o t a l		<hr/> 1 780	

3.3. PROYECCION DE LA DEMANDA DE FERTILIZANTES (5).

La necesidad de información fidedigna ha llevado al desarrollo e implementación de varios métodos de pronóstico confiables, cuya aplicación depende de la información disponible, condiciones existentes y propósito buscado, ya que cada uno presenta ventajas y limitaciones.

Las técnicas de pronóstico se pueden clasificar en tres tipos básicos: técnicas cualitativas, análisis de proyección de series de tiempo y los modelos causales.

La mayoría de los analistas prefieren predecir la demanda extrapolando las tendencias históricas. Los motivos principales son: La insuficiencia de información confiable y la falta de un conocimiento adecuado respecto a la relación que existe entre los fertilizantes y los factores técnicos y económicos que afectan la demanda de nutrientes.

Las técnicas empleadas por Fertimex han evolucionado desde métodos estadísticos puros (información histórica disponible de consumo aparente y ventas), pasando por la inclusión de algunos ajustes que reflejan cambios importantes (como el Sistema Alimentario Mexicano, La Ley de Fomento Agropecuario y el Programa Quinquenal del Sector Agropecuario); hasta llegar a la implementación de un modelo que incorpora el análisis de distintos factores causales que influyen en el consumo de fertilizantes.

Los estudios realizados en 1981 que consideraron una amplia gama de ecuaciones de ajuste, determinaron que las correspondientes a las funciones cuadrática y logística de comportamiento cíclico, fueron las que mejor representaron el comportamiento real de la demanda, tanto en términos del consumo aparente como de las ventas a nivel nutriente, en el período 1950-1976.

Los resultados más congruentes con los incrementos esperados, correspondieron a la correlación logística con un techo de 2,700 miles de ton, correspondientes a una superficie fertilizada de

30'000,000 de hectáreas con una dosis promedio de 90 Kg de N/Ha y las metas anuales en el período de 1981-1990 ya que reproduce el comportamiento a corto y mediano plazo que considera un crecimiento más acelerado de la demanda y posteriormente una dinámica conservadora; tabla 3-2.

Se estima que de 1981 a 1990 la demanda de nitrógeno total aumentará de 1,119 miles de ton de N (2'822,000 ton de producto bruto), a 1'920,000 ton de N (4'930,000 ton de producto bruto). Estas proyecciones se obtuvieron en base al comportamiento histórico de la demanda total de nitrógeno.

3.4 UREA

Durante el período 1981-1990 se estima que la demanda de urea crecerá a un ritmo del 5.2 % anual, que en términos de volumen hará que evolucione de 390,000 ton de N (848,000 ton de producto bruto), a 615,000 ton de N (1'366,000 ton de producto bruto).

La demanda en México, Estados Unidos de Norteamérica y Mundial es respectivamente: 1.1×10^6 , 9×10^6 y 95.1×10^6 ton, que a un costo de 240 U.S. Dll/ton representan para nuestro país 2.2×10^{11} pesos (1 Dll = \$ 820).

Las cifras anteriores implican un incremento en la participación futura de la urea en la demanda total de nitrógeno, que será de 33.5 % promedio en el período de referencia. Esta cifra resulta lógica si consideramos la tendencia que se ha apreciado en el mercado hacia la sustitución de productos de bajo contenido de nutrientes por fertilizantes de alta concentración, situación que se aprecia con claridad al observar las cifras de participación de la urea en la demanda total de nitrogenados, que ha evolucionado de valores de 8.9 % en el período 1950-59 y 1960-1969 con un 18.6% hasta participaciones de 24.3% en 1970-1980.

TABLA 3.2

FERTILIZANTES MEXICANOS, S. A.

PROYECCION DE LA DEMANDA DE FERTILIZANTES
(Miles de toneladas de producto bruto)

PRODUCTO	AÑO	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	TOTAL
NITROGENADOS:												
Amoniaco anhidro		305	325	338	349	361	372	384	395	407	418	3,654
Nitrato de amonio		125	228	290	359	418	467	526	595	642	704	4,354
Sulfato de amonio		1,544	1,763	1,803	2,030	2,109	2,130	2,162	2,275	2,373	2,472	20,661
Urea		848	1,049	1,118	1,130	1,133	1,162	1,175	1,224	1,268	1,336	11,443
SUBTOTAL		2,822	3,365	3,549	3,868	4,021	4,131	4,247	4,489	4,690	4,930	40,112
FOSFORADOS												
Superfosfato simple		343	437	437	437	437	437	437	437	437	437	4,276
Superfosfato triple		110	190	246	280	337	351	361	379	417	456	3,127
Fosfato de amonio		403	445	460	482	500	522	554	591	622	659	5,238
Complejos NPK		262	330	373	432	457	471	529	536	542	565	4,497
SUBTOTAL		1,118	1,402	1,516	1,631	1,731	1,781	1,881	1,943	2,018	2,117	17,138
POTASICOS												
Cloruro de potasio		40	40	46	52	59	68	77	89	100	114	685
Sulfato de potasio		24	20	23	26	29	33	38	43	49	55	340
SUBTOTAL		64	60	69	78	88	101	115	132	149	169	1,025
TOTAL		4,004	4,827	5,134	5,577	5,840	6,013	6,243	6,564	6,857	7,216	58,275

Esta congruencia también se aprecia en términos del crecimiento que se ha estimado para el período 1981-1990. Fig. 3.2.

Se espera que las plantas actualmente en operación incrementen su producción en 237 mil toneladas al pasar de 3,412 miles de toneladas en 1981 a 3,649 miles de toneladas en 1990.

En el período 1981-1990 se producirán 36.4 millones de toneladas de producto, de las cuales el 72 % corresponderán a fertilizantes nitrogenados y el 28 % a productos fosforados.

El grupo de fertilizantes sólidos nitrogenados comprende al sulfato de amonio, al nitrato de amonio y a la urea.

La urea, se produce en la actualidad en 5 plantas, con una capacidad instalada conjunta de 763,000 ton/año. Estas plantas se encuentran localizadas en tres unidades propiedad de Fertimex, como se muestra a continuación:

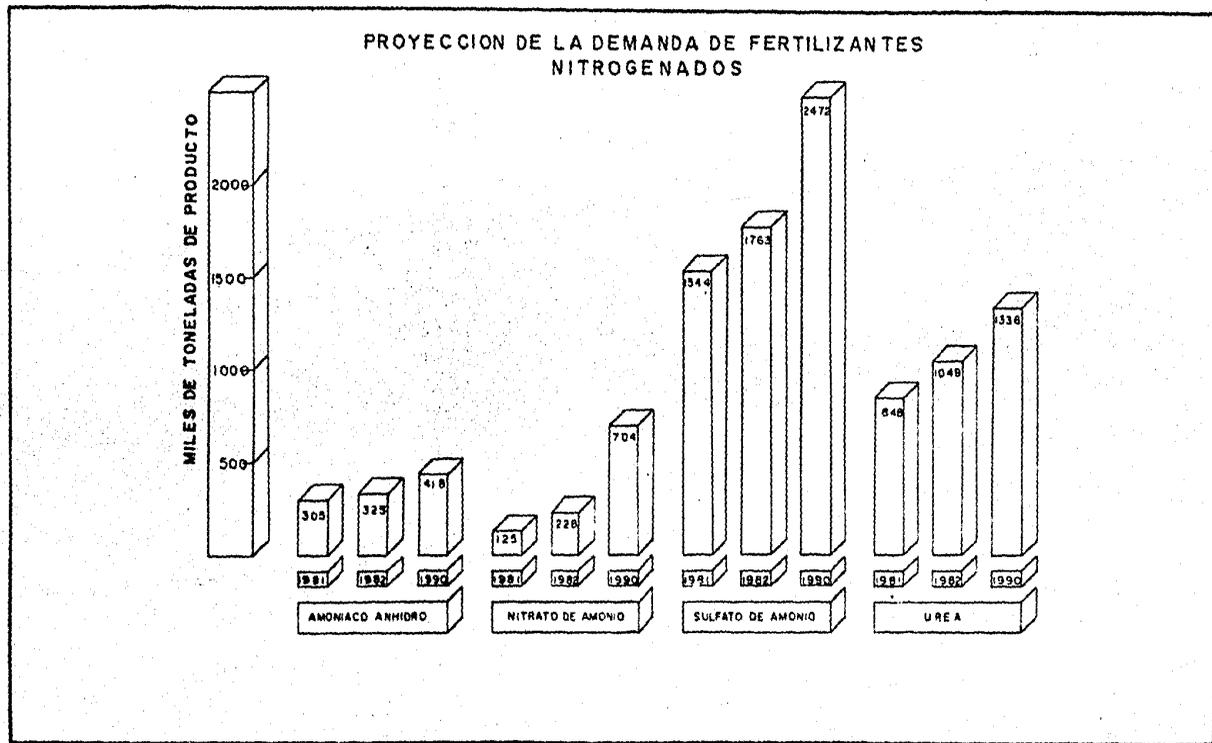
Unidad	Capacidad instalada (t.p.a.)
Bajío (2 plantas)	380 000
Camargo	75 000
Minatitlán (2 plantas)	308 000
Total.	763 000

La producción de urea en el período de 1981-1984 se incrementó de 601,000 a 681,000 ton, volumen en el cual se estabilizará lo que significa un índice de aprovechamiento de 89 % de la capacidad instalada.

3.5 PROYECTOS EN CONSTRUCCION.

De acuerdo a las directrices señaladas por el Ejecutivo Federal, en el sentido de lograr la autosuficiencia alimentaria, la

FIGURA 3.2.



administración actual de Fertimex inició un programa de proyectos que contribuirá a satisfacer en forma plena la demanda de fertilizantes.

Con respecto a urea, se encuentran actualmete en construcción 4 plantas, que tendrán una capacidad instalada conjunta de 1'980,000 t.p.a. distribuida de la siguiente manera:

Proyecto	Capacidad Inst. (t.p.a.)	Localización
75-IST	495 000	Pajaritos, Ver.
83-IST	495 000	Pajaritos, Ver.
106-CGO	495 000	Camarzo, Chich.
107-SAC	495 000	Salina Cruz Oax.
Total	1 980 000	

La producción esperada considerando dichos proyectos se muestra en la tabla 3.3.

Durante el período 1981-1990 se presentan excedentes que fluctúan desde 49,000 ton de producto (23,000 ton de N) en 1983, hasta llegar en 1990 a 993,000 ton de urea (429,000 ton N). Sin embargo para los años 1981 y 1982, se presentan déficits de 166 mil ton y 210 mil ton respectivamente. A partir de 1983 se empieza a normalizar, lográndose excedentes de 49 mil ton, los cuales se incrementan hasta alcanzar 1,077 miles de ton de urea en 1987 motivado por la operación a su máxima capacidad productiva de las plantas de los proyectos en construcción en Cd. Camarzo, Salina Cruz y Chich. En los años sucesivos el excedente de urea crece paulatinamente, hasta alcanzar su punto mínimo en 1990 con 443 mil toneladas (429 mil ton de N).

Este acelerado crecimiento es congruente con el comportamiento histórico de la demanda de urea, el cual es motivado fundamentalmente por las ventajas que se derivan de su alta concentra --

PRODUCCION ESPERADA DE UREA EN LAS PLANTAS ACTUALES Y LOS PROYECTOS EN CONSTRUCCION
(Miles de toneladas de Producto)

Año	Plantas Actuales			Subtotal	Proyectos en Construcción				Subtotal	Total
	JIO	CGO	MIN		75-IST	83-IST	106-CGO	107-SAC		
1981 ✓	290	75	236	601	250	-	-	-	250	851
1982	304	75	236	615	347	87	-	-	434	1,049
1983	337	75	236	648	396	347	-	-	743	1,391
1984	370	75	236	681	446	302	260	87	1,095	1,776
1985	370	75	236	681	495	346	396	347	1,584	2,265
1986	370	75	236	681	495	382	446	396	1,719	2,400
1987	370	75	236	681	495	370	495	446	1,806	2,487
1988	370	75	236	681	495	370	495	495	1,855	2,536
1989	370	75	236	681	495	370	495	495	1,855	2,536
1990	370	75	236	681	495	370	495	495	1,855	2,536
Total	3,521	750	2,360	6,631	4,409	2,944	3,082	2,761	13,196	19,827

✓ Datos proporcionados por la Gerencia General de Operaciones Industriales

ción que reduce en forma significativa los niveles de costo en su transporte, manejo y aplicación.

3.6 PRODUCCION

Antes de la 2a. Guerra Mundial la urea comercial se producía a partir de la cianamida de calcio, pero después se desarrolló un equipo que trabaja a presión y que aprovecha la producción de urea a partir de amoníaco y CO_2 . Las plantas actuales varían en su capacidad desde 18,000 hasta 600,000 ton/año. La mayoría caen en el intervalo de 45,000 a 190,000 ton/año. El costo de la planta varía de acuerdo a la capacidad de la misma y del proceso utilizado y oscila dentro de valores del orden de 225,000 a 900,000 dolares. Todas las plantas están ligadas a una planta de amoníaco, para producir nitrato de amonio-urea ó líquidos semejantes para la industria de fertilizantes.

En E.U., La E.I. Du Pont de Nemours & Company inició la producción de urea sintética en 1935.

La mayor parte de la producción de urea en los E.U. en el período de 1976-1980, se dedicó al uso como fertilizante nitrogenado sólido. La producción de urea en solución casi se duplicó de 1977 a 1978, atribuyéndosele su importancia también como fertilizante líquido.

En los últimos años se han construído muy pocas plantas nuevas en los E.U. a pesar de existir más de 30 productores en dicho país, éstas son (24):

Agrico Chemical Co. Donaldsonville, La.

Air products and Chemicals Inc. Pansacola, Fla.

Agway Inc. Olean, N.Y.

Allied Chemical Corp. South Point, Ohio.

American Cyanamid Co. New Orleans, La.

Arkansas Louisiana Gas Co. Helena, Ark.
 Atlas Powder Co. Joplin, Mo.
 Borden Inc. Geismar, La.
 CF Industries Inc. Tynor, Tenn.
 Coastal States Gas Corp. Cheyenne, Wyo.
 Collier Carbon and Chemical Corp. Erea, Calif.
 Columbia Nitrogen Corp. Augusta, Ga.
 E.I. Dupont de Nemours & Co. Inc. Belle, W. Va.
 Goodpasture Inc. Dimmitt, Texas.
 W.R. Grace and Co. Memphis, Tenn.
 Hawkeye Chemical Co. Clinton, Iowa.
 Hercules Inc. Hercules, Calif.
 Kaiser Aluminum and Chemical Corp. Savannah, Ga.
 Lone Star Gas Co. Kerens, Texas.
 Mississippi Chemical Corp. Yazoo City, Miss.
 Mobil Oil Corp. Beaumont, Texas.
 Olin Corp. Lake Charles, La.
 Phillips Pacific Chemical Co. Kennewick, Wash.
 Phillips Petroleum Co. Beatrice, Neb.
 Premier Petrochemical Co. Pasadena, Texas.
 Reichhold Chemicals Inc. St. Helens, Ore.
 St. Paul Ammonia Products Inc. East Dubuque, Ill.
 Tennessee Valley Authority. Muscle Shoals, Ala.
 Terra Chemicals International Inc. Port Neal, Iowa.
 Triad Chemical Co. Donaldsville, La.
 Valley Nitrogen Producers Inc. El Centro, Calif.
 Vistren Corp (SOHIO). Lima, Ohio.

Las tablas 3.4 y 3.5 nos dan un panorama cronológico de producción de urea en nuestro país (25), así como estadísticas de importación, exportación, consumo aparente y capacidad instalada para este producto.

**UREA
(TONELADAS DE NITROGENO)**

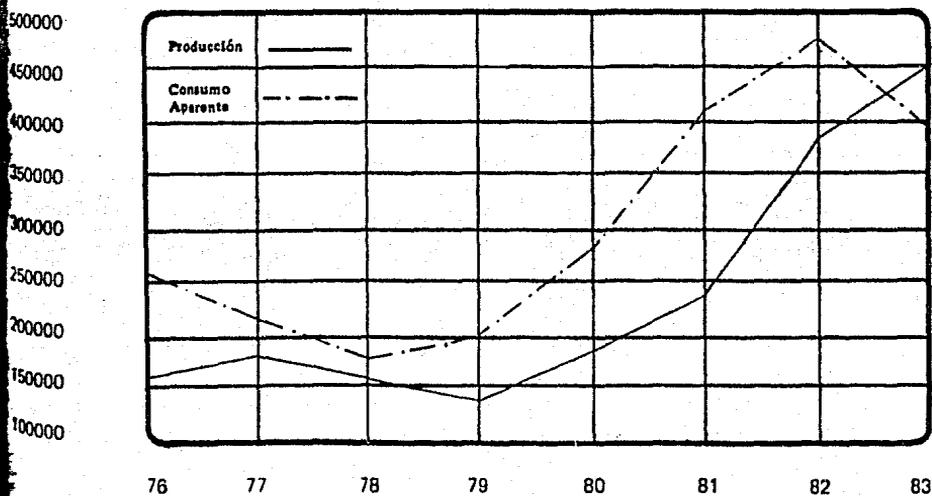
FIGURA 3.3

	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983
Producción	161,431	179,080	156,041	138,366	184,695	236,311	381,604	449,534
Importación	105,363	37,910	22,713	70,040	101,798	167,230	91,228	18,880
Exportación	- - - -	- - - -	4,600	7	- - - -	- - - -	2,265	69,356
Consumo Aparente	266,794	216,990	174,154	208,399	286,399	286,493	470,567	399,058
Crecimiento C. A. o/o	52.2	(18.7)	(19.7)	19.7	19.7	37.5	16.6	(15.2)
Capacidad Instalada	199,180	199,180	199,180	199,180	199,180	350,980	505,080	581,196

FUENTES: A.N.I.Q. Investigación Directa
Fertilizantes Mexicanos, S. A.
Instituto Mexicano de Comercio Exterior (IMCE)

NOTAS: (1) Incluye Urea para uso industrial Principalmente destinada a la fabricación de Resinas.
La derivación para este uso es menor del 5o/o.

(2) Productor: Fertilizantes Mexicanos, S. A.



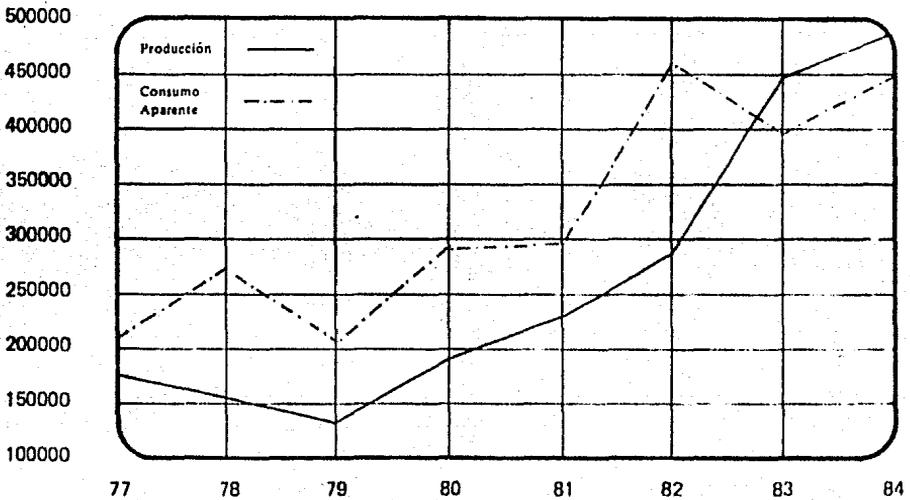
**UREA
(TONELADAS DE NITROGENO)**

FIGURA 3-4

	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Producción	179,080	156,041	138,366	184,695	236,311	281,604	449,511	486,840
Importación	37,910	22,713	70,040	101,798	167,230	91,228	18,880	...
Exportación	...	4,600	7	2,265	69,536	37,829
Consumo Aparente	216,990	174,154	208,399	286,399	286,391	470,567	499,058	449,020
Incremento C.A. o/o	(18.7)	(19.7)	19.7	19.7	37.5	16.6	(15.2)	12.5
Capacidad Instalada (5)	199,180	199,180	199,180	199,180	350,980	505,080	581,196	581,196

FUENTES: A.N.I.Q. Investigación Directa
Fertilizantes Mexicanos, S. A.
Instituto Mexicano de Comercio Exterior (IMCE)

- NOTAS:
- (1) Incluye Urea para uso Industrial Principalmente destinada a la fabricación de Resinas. La derivación para este uso es menor del 50/o
 - (2) Productor: Fertilizantes Mexicanos, S. A.
 - (3) Existen proyectos de ampliación por: 228,690 T/A., en planta II de Pajaritos, Ver



El siguiente cuadro muestra el consumo aparente (C.A.) de la urea usada como nutriente en México, para el período 1969-1976; Producto: urea (Contenido de nitrógeno) (miles de toneladas.).

	1969	1970	1973	1974	1975	1976	1977	Tasa Increment. 76-77/69-70.
C.A.	75	70	131	145	175	266	217	18.8
Prod.	74	73	167	154	154	161	179	12.7
Import.	9	5	—	5	23	105	38	39.4
Export.	8	8	36	14	2	—	—	—

3.7 COSTO DE MANUFACTURA Y PRECIO DE VENTA.

A partir de 1971 y como consecuencia de las economías derivadas de la integración de las operaciones de fabricación de fertilizantes en una sólo empresa, se iniciaron algunas reducciones en los precios de los fertilizantes. En los últimos años la venta del aménfaco que produce Pemex se realiza a un precio sustancialmente menor que el precio del mercado internacional cuando se usa en fertilizantes.

Los precios de venta de los fertilizantes que vende Fertimex son en la mayor parte de los casos, menores que los de otros países. Es interesante compararlos con los precios prevalecientes en el mercado de Estados Unidos, ya que esos precios son muy próximos a los internacionales (27).

Precios comparativos de fertilizantes

México - Estados Unidos.

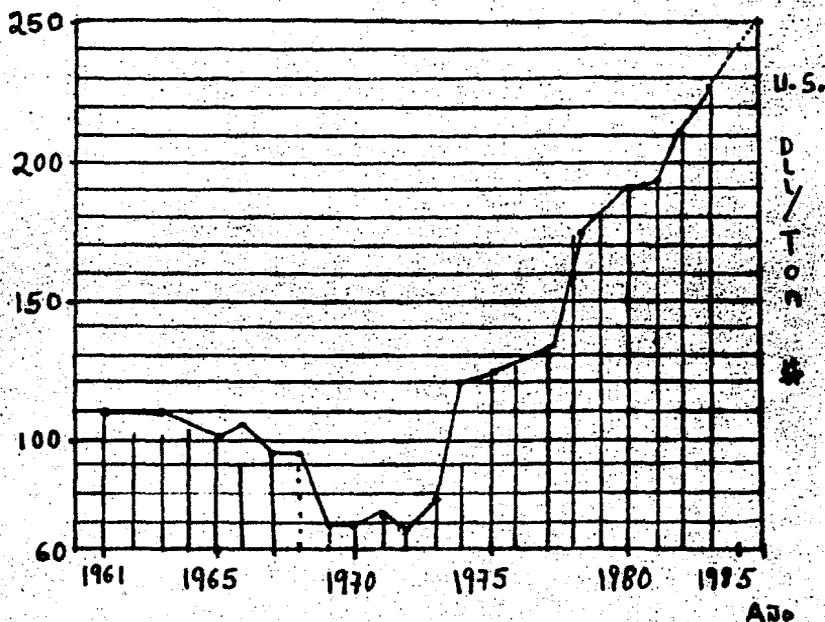
Dólares por tonelada 1977:

Fertilizante	México	E. U. A.
Urea	110	132

Nitrato de amonio	91	100
Sulfato de amonio	54	66
Cloruro de potasio	71	40
Sulfato de potasio	102	87
Amoníaco anhidro	120	132

El precio de venta de la urea en E.U. fué disminuyendo gradualmente en la década de los 60's desde 110 hasta 68 U.S. Dll/Ton debido al uso de gas natural como materia prima predominante y menos cara para la producción de amoníaco. A partir de 1973 fué ascendiendo hasta alcanzar el nivel actual del orden de 250 U.S. Dll/Ton (24).

Fig. 3.5 Precio de la urea en E.U.



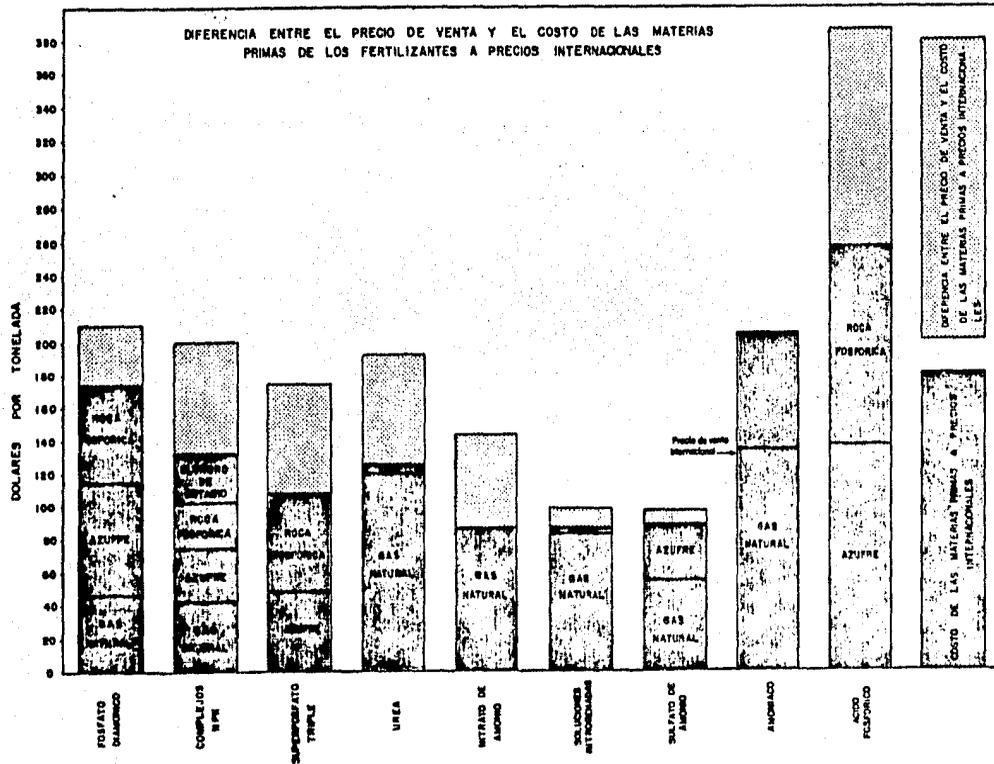
Los diferentes procesos existentes en operación están basados en la misma reacción química, los precios de manufactura de c/u dependen de los costos de operación y de capacidad de la planta instalada ya que el consumo unitario de materias primas, una vez recuperados sus excedentes, es el mismo en todas ellos.

La integración comparativa de éstos factores económicos en el costo de manufactura para cinco procesos típicos con un precio de venta de la urea de 120 U.S. Dll/Ton en la fecha que fueron estimados dichos costos es (26):

Proceso	Reciclado	Pechiney	Inventa	Jhenico	Monte catini
Materias primas	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00
Potencia	2.80	1.30	3.64	1.62	1.39
AGUA	0.50	0.75	0.73	0.33	0.20
Vapor	2.50	2.00	2.16	1.80	1.20
mano de obra,	3.40	4.64	4.13	3.60	5.86
Mantenimiento	6.06	2.00	3.81	4.00	2.41
Depreciación, imp.	16.00	13.00	10.90	9.20	7.30
Costo de fabricación	79.26	71.69	73.37	68.55	66.40
Inversión \$1,000/T/día.	20-40	15-25	30-40	12-30	21

Estos datos permiten correlacionar el costo de las materias primas con el de manufactura, precio de venta, resto de renglones; como indicadores estimativos.

Para México se dispone de la relación entre el precio de venta y costo de materias primas, Figura 3.6, que publicó Fortinex (5) en la que se manifiesta un menor margen de utilidad respecto a las compañías estadounidenses.



Estadísticas seleccionadas de las principales industrias. (29).

Actividad	Establecimientos		Personal ocupado ¹		Sueldos ²	
	1977	1978	1977	1978	1977	1978
Abonos y Fert.	18	18	7 271	7 710	952	1 184

Valor de la producción (millones de pesos).

1977	1978
5 627	7 487

1 = Promedio mensual; 2 = Incluye sueldos, salarios y prestaciones sociales.

3.8 APLICACIONES EN OTROS CAMPOS.

En 1980 el consumo de urea para otras áreas ha decaído, pero no lo suficiente para opacar el brillante futuro de este material. La urea en cristales e gránulos compite gradualmente con el nitrato de amonio. El alto precio de la urea se contrarresta por su alto contenido en nitrógeno y su fácil manejo.

El fertilizante más importante es el nitrato de amonio-urea líquido, el cual se aplica directamente a los suelos por aspersión ó inyección directa de un irrigador de agua.

Un gran campo para la aplicación de urea, es la fabricación de resinas urea-formaldehído. Estas resinas por su resistencia al calor se utilizan particularmente para la fabricación de artículos de molde y como pegamentos. Pequeñas cantidades industriales de urea se utilizan para fabricar adhesivos, pinturas contra el fuego, textiles, fármacos, tinturas, etc.

La resina de urea es la más importante y menos costosa de todas las empleadas en los adhesivos orgánicos sintéticos. La figura 3.7 nos muestra la distribución de resinas urea-formaldehído en el mercado mexicano. (25).

**RESINAS UREA FORMALDEHIDO
(TONS.)**

	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Producción	19,384	20,497	24,670	37,027	39,894	47,852	37,330	40,000
Importación	59	49	32	116	180	59	11	70
Exportación	18	13	17	-	-	-4	1	-
Consumo Aparente	19,425	20,533	24,675	37,143	40,074	47,907	37,340	40,000
Incremento C.A. o/a	2.8	5.7	20.2	50.5	7.9	19.5	(22.1)	7.1
Capacidad Instalada (5)	n.d.	44,000						

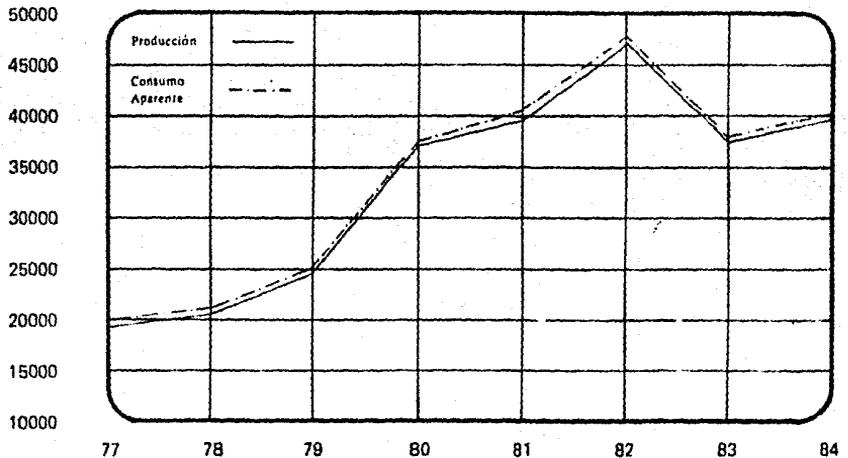
FUENTES: A.N.I.Q. Investigación Directa
S.H.C.P. Dirección General de Estadística
Instituto Mexicano de Comercio Exterior (IMCE)

**PERFIL DE LA DISTRIBUCIÓN
EN EL MERCADO EN 1984**

NOTAS: (1) Productores: Adhesivos, S. A.
Duraplay de Parial, S. A.
Industrias Resistol, S. A.
Petrudensados, S. A.
Química Borden, S. A.
Rehesa Química, S. A.
Resinas Sintéticas, S. A.
Soquimex, S. A.

Mercado	o/a
Madera y laminados	79
Papel	2
Abrasivos	0.5
Fundición	3
Polvos Moldes	11
Textiles	2.5
Adhesivos	2
Total	100

TON



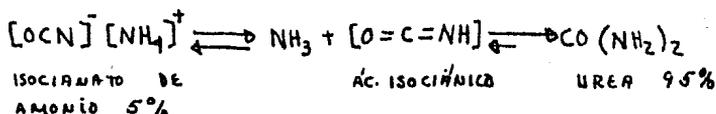
64

CAP. 4 PROCESOS DE OBTENCIÓN

4.1 OBTENCIÓN INICIAL (2,4)

La urea puede obtenerse de la orina; el procedimiento sólo presenta interés histórico. Se aprovecha su propiedad de formar sales insolubles con los ácidos nítrico u oxálico, la orina, reducida a pequeño volumen por evaporación, se trata con ácido nítrico, la sal de urea precipita. Se filtra, se descompone con carbonato de bario y se extrae la urea con alcohol.

La síntesis de Wöhler aún se utiliza en el laboratorio. Cuando una solución acuosa de isocianato de amonio se evapora a sequedad en baño María, el residuo sólido está constituido prácticamente por urea (95%):

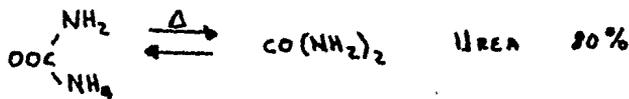


La reacción es reversible; la urea en solución acuosa calentada a 100°C, se convierte parcialmente en isocianato de amonio; el equilibrio se alcanza con un 5% de éste. Extrayendo el residuo con alcohol, solo la urea entra en solución.

4.2 SÍNTESIS (30).

Las síntesis de la urea revisten importancia por las aplicaciones industriales. El cloruro de carbonilo, como cloruro de ácido, reacciona con el amoníaco, originando urea. Los rendimientos son bajos (5-31%), porque el cloruro de carbonilo que se forma como intermediario se descompone muy fácilmente originando ácido cianúrico, que se polimeriza en ácido cianúrico y cianamida; Reac. Si la reacción con el amoníaco no se efectúa directamente el cloruro de carbonilo puede ser empleado en la síntesis industrial de la urea, aunque actualmente éste método no puede competir con

La síntesis industrial más importante utiliza la descomposición del carbamato de amonio formado a partir de CO_2 por calentamiento a $130-150^\circ\text{C}$ con exceso de amoníaco, a 30-35 atmósferas. El proceso puede hacerse continuo, no siendo necesario aislar el carbamato calentando la mezcla de gases a 190°C y a 200 atm, el rendimiento en éste caso es del 50%. La fácil y económica obtención del amoníaco, hace que la síntesis de la urea por intermedio del carbamato sea la más práctica.

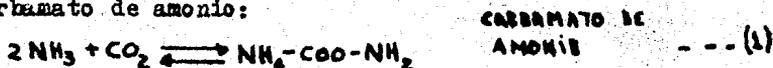


4.3 PROCESO ACTUAL DE FABRICACION

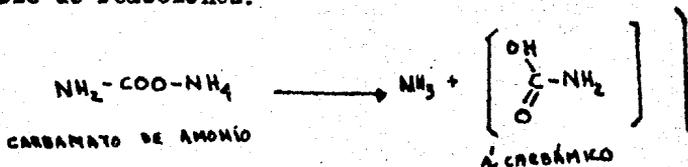
Aunque la urea fué el primero de los componentes orgánicos que se formó sintéticamente, su producción comercial tuvo que esperar el desarrollo del proceso para la síntesis de amoníaco.

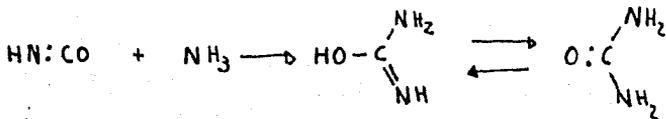
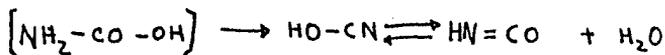
Aquí el principal producto, amoníaco y su coproducto CO_2 , constituyen las materias primas para la producción de urea, éstas se consideran muy baratos (28).

La urea se produce a partir del amoníaco líquido y dióxido de carbono gaseoso a altas presiones y temperaturas, los cuales dan primero carbamato de amonio:



A altas temperaturas el carbamato se transforma en urea por la serie de reacciones:





ÁC. CIÁMNICO

SOLUCIÓN

UREA CRISTALINA.

2)

La reacción es altamente exotérmica, en la formación de carbamato. El calor de reacción a 25°C y 1 atmósfera está en el rango de 159 KJ/mol (38 Kcal/mol) de carbamato sólido. El exceso de calor debe ser eliminado de la reacción.

La reacción 2) es endotérmica, para fines de transmisión de calor es conveniente mantenerla en fase líquida, ya que en la fase sólida la reacción y la transmisión son mucho más lentas con una menor variación en el volumen.

CARBAMATO DE AMONIO (4).

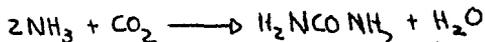
Es un sólido cristalino blanco, soluble en agua, se forma a t temp. ambiente, haciendo pasar amoníaco gas sobre hielo seco. Esta solución a temperatura ambiente se convierte poco a poco en carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, por la adición de una mol de agua.

Arriba de 60°C el carbonato de amonio en solución se recubre de la solución de carbamato y a 100°C, solo hay solución de carbamato. Arriba de los 150°C, el carbamato de amonio pierde una mol de agua y se forma urea.

El carbamato de amonio funde a 150°C y tiene un calor de fusión de 4 Kcal/mol. La conversión de carbamato a urea empieza más ó menos a los 100°C. La rapidez de conversión con el incremento de temperatura es notable. Para tener 50 %

de carbamato de amonio convertido a urea, en un lapso de 30 min, se requiere de una temperatura de 185° C.

Para propósitos prácticos la formación de carbamato de amonio y su deshidratación para formar urea, se toman como simultáneas:



La materia prima requerida para obtener 1 ton de urea (50% sólida, 40% líquida) en base a un rendimiento global de 80% es:

amoníaco	1,814.4 Kg	(4,000 lb)
CO ₂	816.5 Kg	(1,800 lb)

PROCESO

A la fecha todos los procesos para producción de urea parten de NH₃ y CO₂ y constan de dos etapas fundamentales: 1) formación de carbamato de amonio y 2) deshidratación. En ésta etapa la conversión a urea es del orden de 50-70 % (24, 31).

Las corrientes de NH₃ y CO₂ en una relación en peso 3 a 1 respectivamente, se comprimen y alimentan en fase líquida al reactor.

Los reactivos requieren de alrededor de 2 h. para completar la reacción, la temperatura del reactor es aproximadamente de 190° C con presiones de 100 a 200 atm. Durante este tiempo el NH₃ y CO₂ reaccionan para dar carbamato de amonio, el que después se convierte a urea.

La mezcla de reacción consiste aproximadamente de 35% de urea, 8% de carbamato de amonio, 10.5% de agua y 46.5% de amoníaco sin reaccionar. Se descarga del reactor a presión y se enfría hasta aproximadamente 150° C. Se pasa a una columna de amoníaco a 60° C, donde se destila 60 a 65 % de amoníaco que no reacciona más algo de CO₂ y se recolecta en un sistema de absorción de amoníaco.

Estos materiales absorbidos, se neutralizan en el reactor ó bien se convierten en fertilizantes líquidos.

El residuo del destilador de amoníaco, consistente de urea, NH_3 y agua se descarga a un cristalizador donde se enfría hasta 15°C . Por medio de vacío se recupera alrededor del 70 % de amoníaco libre el cual se utiliza para fabricar fertilizante líquidos.

La producción de urea basada en el CO_2 alimentado es de 80 a 85 %. Tomando en cuenta la recuperación de amoníaco por absorción es esencialmente la misma basada en el amoníaco alimentado. Alrededor del 60 % de ésta urea cruda se recupera como un producto cristalizado.

El proceso descrito anteriormente es un proceso básico en la síntesis de urea. Los distintos procesos comerciales varían en la cantidad de amoníaco utilizado, la presión y la temperatura del reactor, detalles en sus etapas para la descomposición del carbamato de amonio y los métodos para recircular los gases que no reaccionan.

El principal problema en la fabricación de urea es, la separación del carbamato de amonio no convertido y el amoníaco que no reacciona (32).

El carbamato que no se convierte en urea se descompone en CO_2 y NH_3 (gases), calentando la mezcla a baja presión.

El amoníaco y dióxido de carbono como gases escapan de la solución de urea y se utilizan en la producción de sales de amonio por absorción de amoníaco en ácido sulfúrico, nítrico ó fosfórico.

Debido al incremento en la demanda de fertilizantes a partir de urea grado técnico, las plantas para producción de sales de amonio son poco atractivas y han caído en desuso.

Los sobrantes se utilizan para fabricar fertilizantes líquidos (licor de amoníaco-urea).

4.4. CONVERSION AL EQUILIBRIO

La velocidad y el equilibrio de la reacción 1) dependen grandemente de la presión y la temperatura, debido a que ocurre un cambio en el volumen de la mezcla. Este equilibrio se desplaza hacia producto a una presión por arriba de la presión de vapor del carbamato de amonio, ya que de otra manera se observa disociación.

La presión de disociación del carbamato de amonio se ha investigado intensamente, los valores promedio se muestran en la siguiente tabla (2):

Presiones de vapor del Carbamato de amonio
a las cuales empieza su disociación

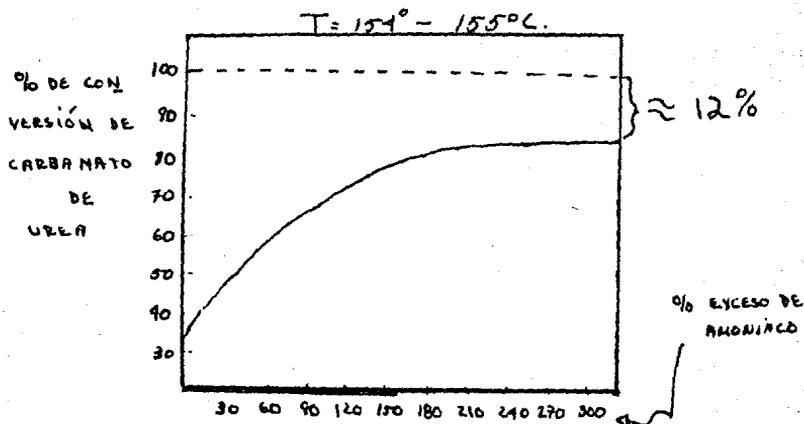
T °C	KPa	T °C	KPa
40	31	140	4660
60	106	160	9930
80	314	180	15200 ; 19300
100	861	200	20300 ; 36500
120	2130		

Aunque la transformación de carbamato de amonio a urea no es una deshidratación directa, la presencia de H_2O es sin embargo un factor limitante con respecto a la conversión de la reacción.

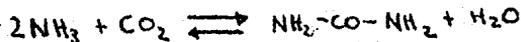
Se ha encontrado que para una temperatura dada se establece un determinado equilibrio y que éste se puede aprovechar en una sola dirección. Los experimentos muestran un gran cambio en el equilibrio carbamato-urea-agua que se obtiene empleando un exceso de amoníaco anhidro que funciona como un agente fuertemente deshidratante. El empleo del amoníaco en exceso rebasa el 280% del requerido estequiométricamente, obteniéndose un porcentaje de 81 a 85% de carbamato de amonio. Los resultados de los experimentos

se muestran en la siguiente gráfica; (28).

Efecto del exceso de NH_3 empleado en la producción de urea



La máxima conversión de urea al equilibrio a una temperatura de 185°C es de 53% a un tiempo infinito. Esta conversión se puede incrementar con un aumento de temperatura ó bien con un exceso de amoníaco. Un exceso de amoníaco desplaza el equilibrio de la reacción hacia la derecha:



El agua produce el efecto contrario. La tabla muestra las constantes de equilibrio a varias temperaturas:

Constantes de Equilibrio

$T^\circ\text{C}$	K
140	0.695
150	0.850
160	1.075
170	1.375
180	1.800
190	2.380
200	3.180

Procesos con reciclo.- Los gases de amoníaco y dióxido de carbono, se recuperan de la mezcla a varias presiones sucesivas, se absorben en agua y se recirculan isobáricamente al reactor en forma de solución acuosa amoniaca de carbamato de amonio. El sistema es independiente del resto del proceso. Casi la mitad de la producción total mundial de urea, se basa en éste tipo de procesos (33,34).

4.5 PROCESOS INDUSTRIALES (4, 24, 35).

PROCESO MONTECATINI

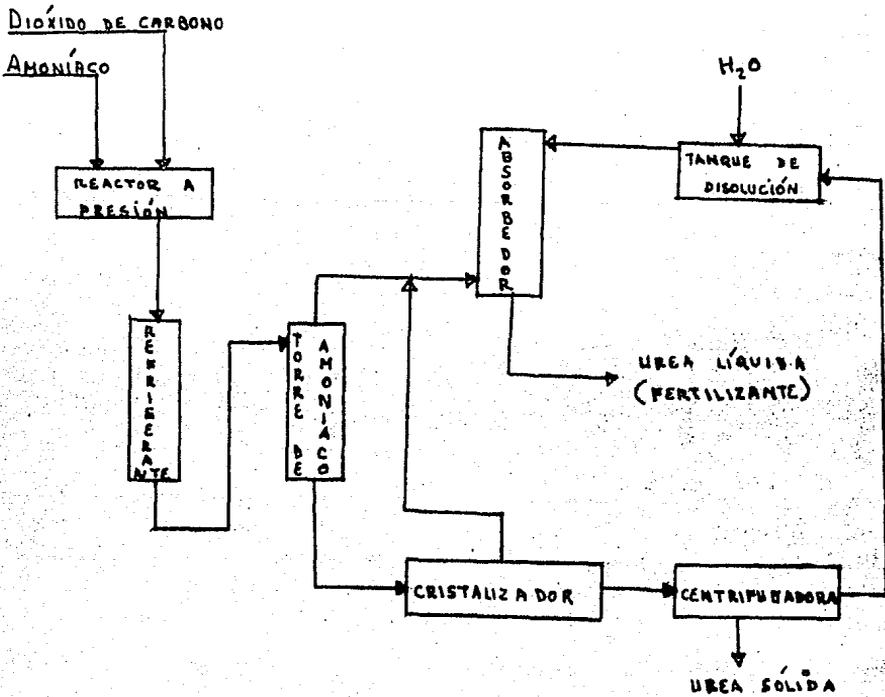
En éste proceso se utiliza un exceso de amoníaco que reacciona a 170 atm (2,500 psi) y 176.6°C (350°F). Los reactivos NH_3 y CO_2 , provenientes del reactor de descomposición, se absorben separadamente y se recirculan (31).

PROCESO QUIMICO

Utiliza una relación mol de NH_3 a CO_2 de 3.5 a 1 en la alimentación del reactor que opera a 200 atm. obteniéndose un 60 % de conversión de carbamato a urea. El carbamato de amonio se descompone en 2 etapas, una a 21.4 atm (300 psig) y otra a 2 atm. (15 psig). Los gases que no reaccionan se recuperan parcialmente por absorción en una solución de carbamato que se recircula, el exceso de amoníaco se almacena. La solución de urea proveniente del segundo tanque de descomposición se evapora, obteniéndose finalmente el producto en forma de hojuelas ó lentejas (31, 36, 37).

PROCESO DU PONT

Utiliza una relación molar de alimentación, incluyendo la recirculación, de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 5/0.73/1$, opera a 408.2 atm (6.000 psi) y 204.4°C (400° F). El producto de la reacción en el reactor a presión fluye a un destilador de amoníaco que opera a 118°C y 12.6 atm (185 psi), el exceso de amoníaco va al demo y se recupera por condensación. La corriente del fondo se alimenta a 2 reactores de descomposición de carbamato que están en serie, donde el amoníaco y CO_2 son separados de la solución acuosa de urea. Los gases desprendidos se absorben en agua y la solución resultante de carbamato de amonio se recircula (38).



PROCESO PECHINEY

Este proceso hace uso de aceite mineral como medio de reacción y recirculación del amoníaco y CO_2 que no reaccionan, El aceite también actúa como un agente de transferencia de calor en el reactor. La relación mol de amoníaco a CO_2 es de 2 a 1, éstos se alimentan al reactor junto con el aceite recirculado. La reacción se lleva a cabo a 180°C y 200 atm. El carbamato de la mezcla urea-carbamato-aceite proveniente del reactor, se descompone a 5,44 atm (80 psi). El amoníaco y CO_2 que no reaccionan son fraccionados de la fase líquida, en una columna empacada y recombinados con el aceite (decantado de la solución de urea). En un reactor especial llamado "reactor de aceite y sales" parte del carbamate se recircula y parte se bombea al reactor a presión (31).

PROCESO INVENTA

Utiliza solo un pequeño exceso de amoníaco en la alimentación. El reactor opera a 180°C - 200°C y 200 atm. La conversión en este paso es de 50 %, de aquí el producto se manda a un reactor de descomposición de carbamate que trabaja a baja presión, el amoníaco y CO_2 que no reaccionan son almacenados. Generalmente la solución de nitrato de urea absorbe solo el amoníaco y expulsa al CO_2 , el amoníaco se separa de la solución de urea y se reutiliza. La solución regenerada de nitrato de urea retorna al absorber de amoníaco. (31,39).

PROCESO MITSUI-TOATSU (MTC).

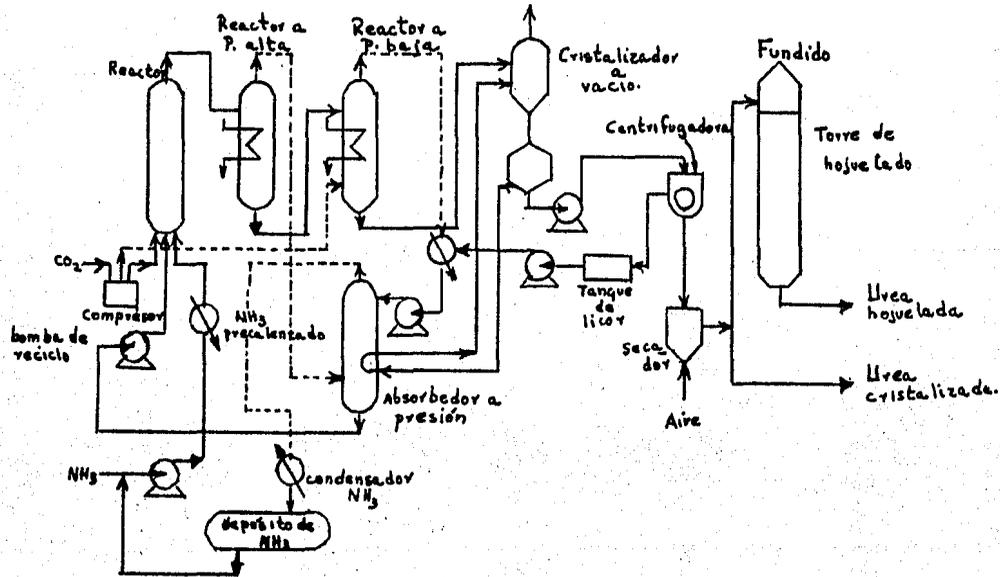
El reactor opera a 246 atm y 195°C, la relación mol de NH_3 a CO_2 debe ser de 4 a 1 (incluyendo alimentación mas reciclo). Se reporta una conversión relativamente alta de carbamato en urea del 67-70 %.

El carbamato que no se convierte a urea y el exceso de amoníaco se recupera de la corriente que fluye del primer reactor y se transportan por medio de vapor caliente a otro reactor que opera a 168 atm y 155°C. Después baja a 3 atm y 130°C. El gas se condensa en un absorbedor a baja presión y el líquido se bombea a un absorbedor a presión alta, después se pasa a un reactor de descomposición de gases. El exceso de amoníaco no absorbido proveniente del absorbedor a presión, se condensa en el condensador de amoníaco y se recircula al reactor. La solución concentrada de carbamato se recupera en el absorbedor a presión (40).

La urea se cristaliza a vacío, recuperándose 72-74 % del total obtenido en el absorbedor de baja presión. El producto se lava, se seca y se eleva al domo de la torre granuladora. La urea fundida se divide finamente en un sistema de esparado, se solidifica en esferas por una corriente de aire y se descarga por el fondo de la torre. La etapa intermedia de cristalización arroja una producción de urea con menos del 0.5 % en peso de biuret, apropiado para numerosas aplicaciones (41).

El calor es recuperado por la circulación del medio usado para condensar el gas que proviene del separador de alta presión, hacia el absorbedor a alta presión y después a un cristalizador endotérmico a vacío. El reactor se recubre con titanio como una medida contra la corrosión. Otras piezas del equipo están hechas de acero inoxidable dependiendo de la presión y la temperatura de operación.

En el separador a presión se introduce aire para prevenir la corrosión del acero inoxidable en el equipo.



PROCESO MITSUI-TOTSU . CHEMICALS (MTC).

El vapor utilizado es de 0.9 ton por ton de urea producida. Un gran número de plantas con una capacidad arriba de 1800 ton/día, utilizan este proceso.

PROCESO LOWMEDISON

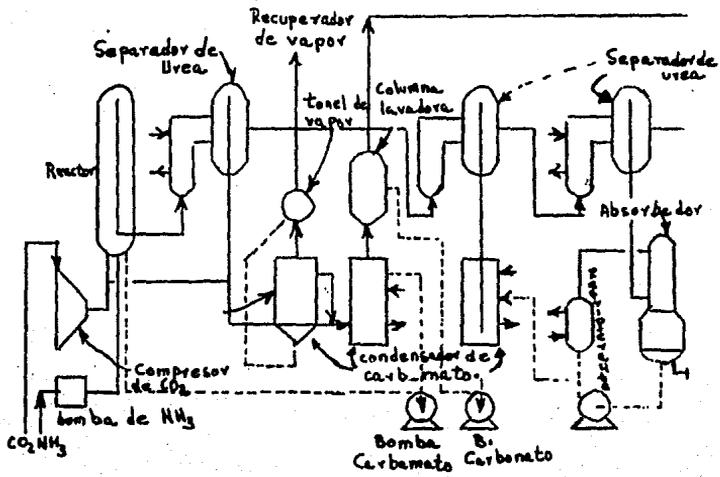
El reactor recubierto con acero inoxidable opera a 197-217 atmósferas. La relación molar de alimentación incluyendo recirculación de NH_3 y CO_2 es de 3.5 a 1. Se reporta un 62-63 % de conversión de carbamato a urea. Para recuperar el NH_3 y CO_2 que no reaccionan, de la solución de urea (producto), la presión se reduce a 74 atm y se calienta con vapor. El amoníaco y CO_2 residual se recuperan en dos fraccionadores a presión operando en serie a 12 y 2 atm respectivamente.

El 75% en peso de la solución acuosa de urea del tercer fraccionador de carbamato se concentra en un evaporador de doble efecto a vacío operando uno a 0.29 atm y otro a 0.034 atm, hasta 99.5 % en peso de urea fundida. El gas proveniente del tercer reactor de descomposición de carbamato, es condensado con un refrigerante de agua en el tercer absorbedor y bombeado al segundo absorbedor para su reutilización.

La solución pobre en carbamato, proveniente del 2do absorbedor se bombea al 1er. absorbedor para su absorción en el primer separador de carbamato (42).

El calor generado por la formación de carbamato se aprovecha para producir vapor a presión baja (3 atm), usado para descarga de diferentes equipos.

Una variante de éste proceso recientemente utilizada se hace en un doble reciclo isobárico, la corriente del 1er reactor se reacciona con amoníaco gaseoso y después con CO_2 (g), la presión del reactor está entre 180 y 210 atm.



Proceso de UREA MONTEBISON.

PROCESO UTI CON RECIRCULACION

A mediados de los 70's. un nuevo proceso con reciclaje de carbamato líquido gana gran atención por parte de la industria, fundamentándose en nuevos conceptos:

1.- Un reactor isotérmico se provee con una bobina interna abierta al final para transferir calor a contracorriente del proceso fuertemente exotérmico en la formación de carbamato, a la formación de urea que es endotérmica. Con esto se obtiene un incremento en la conversión en el reactor.

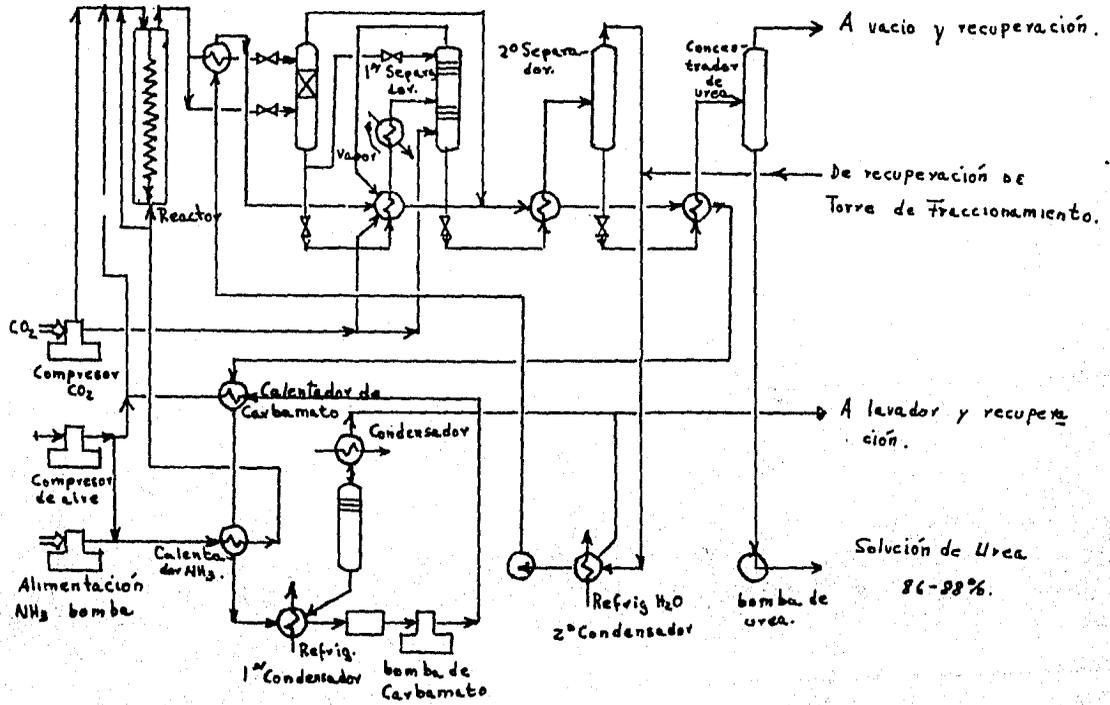
2.- Del CO_2 fresco alimentado estequiométricamente para producir urea, el 40-50 % es inyectado por medio de presión de la sección de descomposición de carbamato a 24 atm. Con esto se logra una considerable economía en la compresión del CO_2 .

3.- Más del 70 % del calor que se produce en la formación de carbamato, se interacciona con corrientes frías dentro del proceso para una recuperación interna del calor y una reducción en el consumo de vapor.

4.- El reactor opera a 200 atm y la relación molar de amoníaco a CO_2 es de 4 a 1. Se reporta 72-74 % de conversión de carbamato a urea. El exceso de amoníaco se separa del efluente del reactor de la solución de urea, por una reducción de presión a 22 atm.

El producto sin gas es precalentado en el primer tanque de descomposición, antes de pasarlo por el vapor caliente. El 30% del calor requerido para descomponer el carbamato residual se provee indirectamente en el primer tanque de descomposición de gases.

La presión de la solución de urea del 1er. tanque de descomposición se reduce a 2 atm y se calienta el 2do. tanque de descomposición, para recuperar el amoníaco residual y el CO_2 de la solución de urea. El calor requerido en el 2do. tanque de descomposición y en el concentrador de urea se recupera del primer tan -



PROCESO UREA RECIRCULACION DE CALOR

que de descomposición de la mezcla de gases. El concentrador de urea opera a vacío para producir 86-88 % de producto. Los gases provenientes del 1ro. y 2do. tanques de descomposición son condensados y recirculados. El proceso de recirculación de calor utiliza un analizador continuo de carbamato para balance de agua y control automático en el 1er. absorbedor. Con esto se elimina el problema de la solidificación del carbamato en los tubos del 1er. condensador que contiene agua fría.

El reactor se recubre con acero inoxidable y se le inyecta aire para prevenir la corrosión, ésta también se minimiza a causa del exceso de amoníaco empleado en el proceso (43).

El sistema de absorción y descomposición es de acero inoxidable, el resto del equipo es de material común de construcción.

Por éste método se operan varias plantas que producen de 300 a 1200 ton/día.

PROCESO DE GAS A ALTA PRESION

El primero de éstos procesos fué desarrollado y comercialmente aplicado a mediados de los 60's. Se basa en usar CO_2 gas a alta presión y temperatura. El carbamato no convertido se descompone a amoníaco y CO_2 por una corriente gaseosa de CO_2 que pasa primero a través del efluente del reactor, después al reactor a presión y se recircula y condensa por gravedad.

El NH_3 y CO_2 que quedan en el producto se recupera a baja presión, por el método convencional de carbamato caliente. El gas que se recupera se condensa y se recircula.

En un desarrollo posterior, la presión alta del reactor de amoníaco, se utilizó como un agente fraccionante del carbamato para el reactor a presión.

En contraste con el proceso de recirculación de solución, el

proceso de fraccionación original, requiere de estructuras altas para acomodar el reactor, el fraccionador y el condensador. Este equipo debe estar lo suficientemente alto para que el flujo de carbamato al reactor se efectúe por gravedad, esta necesidad representa una restricción.

Debido a su eficiencia energética el proceso de fraccionación ocupa casi la mitad de la producción mundial de urea.

PROCESO FRACCIONADOR SPALL-CARBON

El reactor de descomposición de carbamato y el condensador del mismo operan cada uno a 140 atm con una relación molar de NH_3 a CO_2 de 2.8 a 1.

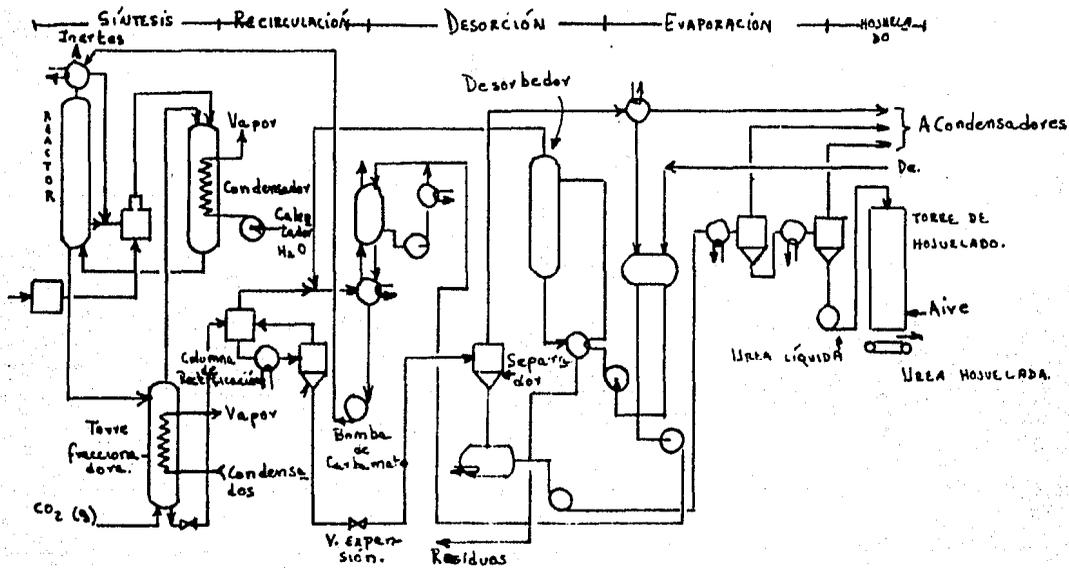
La presión del reactor está dirigida por el fraccionador, en el que debido a la baja relación mol y presión, se facilita la descomposición del carbamato.

El volúmen de carbamato de amonio que no se transforma en urea se descompone y es recirculado de un reactor isobárico a un reactor a presión. Esto logra reducir el tamaño de la bomba que se necesita para la recirculación.

El reactor está provisto de platos perforados para un mejor mezclado en fase líquida de amoníaco y carbamato recirculado del absorbedor a baja presión, así como la mezcla líquido-gas proveniente del condensador a presión.

El domo del reactor tiene un receptáculo de gases para la separación de los componentes ó condensables, producto de la solución de urea.

Los componentes no condensables son depurados pisando aire por la solución de carbamato proveniente del absorbedor a baja presión y son descargados en la cima por una ventana, como componentes inertes. El líquido de ésta ventana se alimenta al condensador de carbamato a través de un eyector operado por la presión



PROCESO DE AMICARBON FRACCIONAMIENTO DE CO_2 .

de alimentación del reactor de amoníaco. (44)

El vapor a alta presión proporciona el calor necesario para descomponer el carbamato y mantener una temperatura de 190°C . El CO_2 a presión se pasa a través de los tubos del reactor de descomposición a contracorriente con el flujo de urea producida.

En presencia de un exceso de CO_2 (5), el carbamato se descompone para dar NH_3 y CO_2 en fase gaseosa los cuales son eliminados de la solución. La presión se reduce con el desfogue de gases de la solución de urea, ésta contiene algo de carbamato y de amoníaco siendo factible también recuperar amoníaco y CO_2 . Posteriormente el producto se concentra por medio de vacío hasta un 99.7% de urea.

Después de la adición de amoníaco los gases provenientes del fondo del reactor de descomposición a presión, se condensan parcialmente para producir un vapor a presión baja.

La mezcla parcialmente condensada fluye por gravedad del condensador a presión alta, regresando al reactor. El calor se elimina del condensador a presión, de tal manera que cierta cantidad de gases de CO_2 y NH_3 de la corriente son recirculados al reactor, a fin de mantener el calor del reactor en equilibrio para una futura condensación del gas.

El reactor se fabrica con acero inoxidable, la presión tan alta que tienen los tubos del reactor de descomposición, obliga a hacerlos de un acero inoxidable especial, conteniendo un 26 % de cromo (45).

El vapor utilizado en el proceso está en una relación de 9 ton/ton de urea, producida en forma de hojuelas

Un gran número de plantas de urea, con capacidad de 1,200 ton/día usan este proceso con gran éxito.

PROCESO SMAILPROGETTI DE AMONIACO (44).

Este proceso se desarrolló a finales de los 60's. Se opera un ciclo de síntesis a 150 atm y la relación molar de amoníaco a CO_2 es de 3.8 a 1. La conversión de carbamato a urea alcanza un rango del 65 al 67%.

El flujo del reactor primario es alimentado a un reactor a alta presión para descomposición del carbamato no convertido. El gas que sale en lo alto del reactor de descomposición, es condensado y recirculado a otro reactor por medio de un conductor líquido, la alimentación del reactor de amoníaco líquido opera a presión alta. El vapor a baja presión para transporte se produce en el condensador a presión alta.

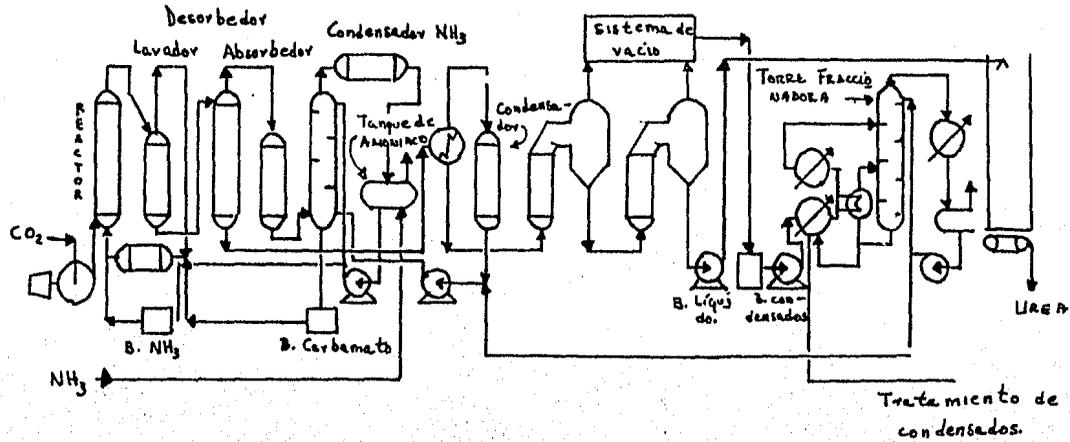
El amoníaco residual en la solución de urea proviene del reactor de descomposición, es bastante y requiere dos estados de descomposición y reciclado con poca corriente para realizar el ciclo de síntesis.

Para recuperar el amoníaco y CO_2 residual se introduce aire en el reactor y se expulsa del condensador a presión a través de un absorbedor que opera a una presión media de 15 a 18 atm.

El exceso de amoníaco no condensado proveniente del absorbedor que trabaja a mediana presión se condensa mezclándolo con la corriente de amoníaco fresco y se envía a un reactor, por medio de carbamato inyectado a alta presión de la bomba de amoníaco líquido.

La solución de urea obtenida como producto, se concentra hasta un 99.7 % en peso de urea líquida, trabajando a alto vacío, en procesos posteriores la urea se solidifica en gránulos.

Se reporta que varias plantas de urea a nivel mundial con una capacidad arriba de las 1,800 ton/día usan éste proceso, mismas que han optimizado el rendimiento hasta 85-90 % a últimas fechas (46).



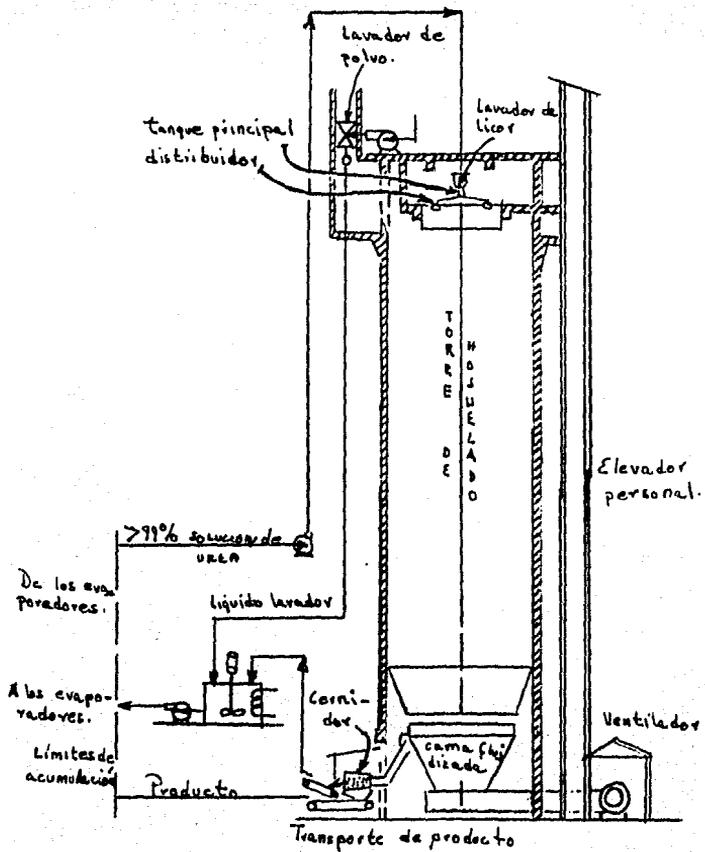
PROCESO SNAMPROGETTI.

4.6' TECNOLOGIA DE SEPARACION (47).

El proceso de urea proporciona una solución acuosa conteniendo del 70 al 87 % de urea. Esta solución se puede utilizar directamente para una suspensión de fertilizantes nitrogenados o soluciones tales como nitrato de amonio, la cual tiene una popularidad creciente. La solución de urea puede ser evaporada para concentrarla o puede ser cristalizada para la preparación de fertilizantes en forma granular y otros productos. La urea concentrada se solidifica, especialmente en forma de gránulos, hojuelas cilindros ó cristales. La urea se puede almacenar y distribuir más comodamente en forma sólida que en forma líquida. Además la urea sólida es más estable y la formación de biuret es menos probable (30).

EVAPORACION

El agua se evapora de la solución de urea con vapor caliente a presión reducida y adición de aire caliente como agente secante con un proceso con aire atmosférico que barre y evapora. Debido a que la formación de biuret se acelera a baja presión y alta temperatura la evaporación se emplea solamente en la urea grado agrícola. El promedio de biuret se incrementa a través de la unidad de evaporación hasta 0.4% dependiendo del grado de concentración. En el proceso de granulación que utiliza 95-96 % de la solución, la formación de biuret es menor por la baja concentración de urea en la corriente de salida del evaporador. La urea espreada puede tener un efecto tóxico, cuando esta en contacto con semillas, plantas cítricas y algunas otras cosechas. En general se prefiere un contenido de biuret menor al 0.25 % en peso (48).



CRISTALIZACIÓN Y RECRISTALIZACIÓN

CRISTALIZACION

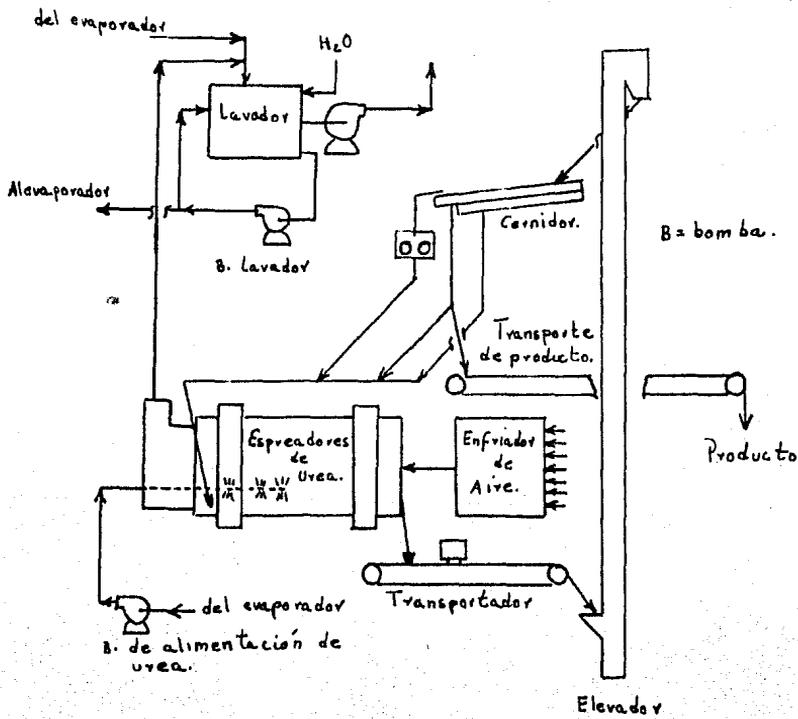
La presencia de biuret es determinante en el grado técnico de urea, utilizado en la fabricación de plásticos. La urea sólida obtenida por cristalización es relativamente pura y se adapta muy bien a esas aplicaciones.

La solución de urea se alimenta a un cristizador a vacío, operado a 60 mmHg y 60°C. El agua evaporada de la solución, se condensa por medio de un condensador provisto de una fuente de vacío. La corriente del cristizador conteniendo 30 % en peso de urea, se envía continuamente a un separador centrífugo. Los cristales separados de las aguas madres se lavan con agua, se secan, se elevan hasta la cima de la torre, y se funden. La urea fundida contiene generalmente 0.3 % de biuret y 2 % de humedad. Las aguas madres separadas en la centrifugadora se calientan sucesivamente por medio de vapor en el fundidor de cristales, a fin de proveer la cantidad de calor requerido para evaporar el agua de la solución y regresarla concentrada al cristizador.

Una pequeña porción de las aguas madres, rica en biuret, se purga del sistema periódicamente para evitar el aumento paulatino de biuret.

HOJUELADO Ó VAINADO

La urea líquida obtenida por evaporación ó fundición se rocía en pequeñas gotas, desde la cima de una torre cilíndrica de 50 a 60 m de altura y permite caer las gotas a contracorriente a través de un flujo de aire, que emana de una cama fluidizada y fría en la base de la torre. En algunas plantas se cierne el producto y el material que no tiene el tamaño requerido se funde nuevamente y se recicla a la cima para reprocesarlo. En algunas plantas el esrocado es húmedo, se forma en una bequilla cónica con la a-



UNIDAD DE GRANULADO.

bertura, forma y tamaño apropiado e con algunas otras desviaciones que producen pequeñas gotas distribuidas a través de toda la sección de la torre. Las gotas de urea son muy pequeñas resultando un producto con un diámetro promedio de 1.7 mm.

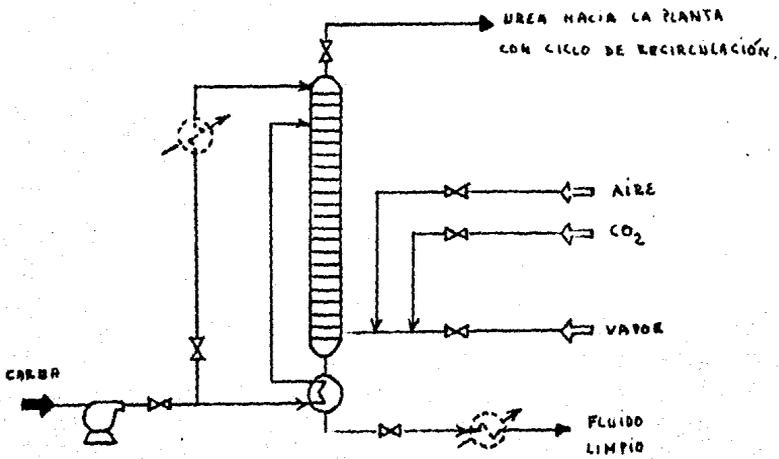
Las torres están diseñadas para obtener un tamaño de gránulo de 2.1 mm.

El material que reúne las características se utiliza en la industria de los fertilizantes. La urea en lentejas es generalmente más frágil que la urea granular, para obtener una resistencia al transporte y abrasión, se adiciona formaldehído a la urea fundida antes de ser solidificada. Stamicarbon ha hecho implementaciones recientes en esta área y la urea en lentejas obtenida es más resistente al transporte e impactos.

Las torres de vainado u hojuelado requieren grandes cantidades de aire libre de contaminantes. En sustitución, el proceso de granulación ofrece mayor flexibilidad en el tamaño de la partícula que se produce y en general, produce gránulos ó partículas con mejores características físicas.

4.7 GRANULACION (4).

La industria norteamericana está cambiando al proceso de granulación Girdler-Cemince, este proceso es seguro, confiable y el de mayor uso en la industria de la urea. Desarrollado por Cemince (Canada), el proceso es una variación del patentado por W. Girdler a mediados de los 50's. La urea se concentra hasta un 99.5% y se recía sobre una cama a través de orificios, se granula y se recircula a un cilindro rotatorio ó tambor de granulación de 4.3 m de diámetro y 15.2 m de longitud que gira a 9.5 rpm. Los toneles contienen bandas que retienen los gránulos a los que



TORRE FRACCIONADORA-MISCLIZADORA.

les hace circular aire frío a contracorriente y se les espresa urea adicional formándose una serie de capas sobre los mismos. La cascada de sólidos y el giro del tonel ayudan a mantener los gránulos con una configuración esférica. Para incrementar la dureza del producto, a la urea fundida, antes de ser espresada se le adiciona 0.3% de formaldehído, el cual actúa como plastificante. La velocidad del aire frío en el tonel, es alta y sirve para extraer polvo y pequeñas partículas las cuales son recolectadas en un depurador húmedo. El licor resultante se recircula a la unidad de urea que es la sección de concentración. La cantidad de polvos es generalmente mayor del 10 % de la producción. El rocío de ocurre en el 1er. tercio del granulador, la porción restante, se utiliza como un enfriador rotatorio. Los gránulos enfriados se descargan del tonel y son cernidos a un tamaño determinado, el polvo fino se recircula y se vuelve a procesar para aumentar su tamaño. La relación de recirculación es generalmente de 2 a 1 y se puede ajustar según las necesidades que se requieran en el producto.

La recirculación también consume energía ya que debe fundirse, espresarse y enfriarse con aire. La máxima capacidad de diseño por granulador es de alrededor de 381 t/d; algunas compañías han obtenido producciones de 454 t/d, en invierno. Para éste método se requieren 275 Kg de vapor y 38.6 Kw-h de energía eléctrica por tonelada métrica de urea al 99.5 % en forma líquida antes de entrar al granulador. Estos valores no incluyen aire frío ni refrigeración.

Las características físicas de los gránulos son muy buenas ya que son duros y esféricas, con menos del 0.15 % de agua. El tamaño de partícula se controla entre 4-6.7 mm e 1.7-3.4 mm. El contenido de biuret varía de planta en planta, pero generalmente es de 1-2 %.

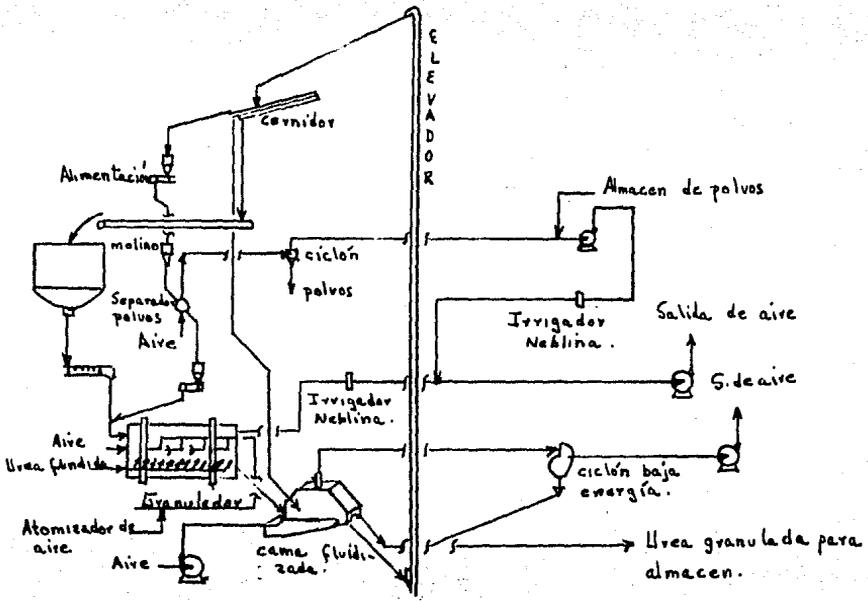
GRANULADORES DE PLATOS

En la granulación de platos se rocía urea fundida (98.5-99.8%) sobre una cama provista de un plato inclinado y giratorio para el reciclaje de finos. El granulado se descarga, se enfría y se criba, recirculando las partículas muy grandes y muy pequeñas para producir únicamente un tamaño estándar. En el proceso IVA (Tennessee Valley Authority) la cantidad de material reciclado se controla a una temperatura menor que la temperatura de cristalización de la urea líquida alimentada (132°C).

La temperatura óptima de la cama es de 104.4 a 107.2° F. Para controlarla se requiere una recirculación de sólidos a urea fundida de 2 a 3, cuando la temperatura del material recirculado es de 48.9 a 54.4° F. (49).

En el proceso llamado Norsk-Hydro, la relación de recirculación de sólidos es baja (1 a 1) y la urea fundida (99.7 % en peso) se rocía dentro de la parte profunda del plato de la cama, la temperatura se mantiene de 5 a 25°C abajo de la temperatura de cristalización de la urea, los gránulos se descargan a un tonel antes de ser enfriados y cernidos. La temperatura alta del proceso es muy importante para la resistencia del gránulo, la cual es mucho mayor que la obtenida a bajas temperaturas. Dos plantas con éste proceso tienen una capacidad de 300 t/d (1982).

Este proceso ofrece una granulación de urea más eficiente, con una inersión baja, ofrece menos problemas con la contaminación de aire y da al producto mejores propiedades, incluyendo gran dureza, baja humedad (menos del 1%), bajo contenido de biuret (0.3 % máximo) y un producto con una gama de tamaños desde 1.5 mm hasta gránulos mayores de 30 mm.



GRANULADOR DE PLATOS T.V.A.

PROCESO DE GRANULACION TVA TIPO CASADA

El proceso de granulación en cascada con evaporación-enfriado se basa en la tecnología TVA y la innovación de algunos pasos en la granulación. El tonel rotatorio se equipa con diseños internos especiales. Los gránulos se elevan un poco y son descargados antes de alcanzar la cumbre del tonel. Por un colector de platos inclinados se dirige una gran corriente de aire para formar una cortina donde rápidamente cae el material. A lo largo del tonel, los atomizadores rocían la urea fundida directamente sobre esta cortina incrementando el tamaño de los gránulos con el tiempo. El calor de cristalización rápidamente se transfiere al aire que fluye a través del tonel. El agua se atomiza directamente en el aire, al evaporarse, el aire se enfría. Éste se recircula por un ventilador a través de las áreas más densas donde caen los gránulos. El tonel posee un elevado coeficiente de transferencia de calor. La temperatura de los gránulos del tonel no es crítica va de 60 a 107° C. Los gránulos se descargan en forma continua del tonel a una cama fría fluidizada y a un cernider, donde las partículas muy grandes y muy chicas son eliminadas de la corriente del producto con tamaño estándar, el cual se enfría abajo de 49° C antes de almacenarlo, pasándolo a través de un 2do. compartimiento de la cama fluidizada provisto de un extractor de calor. El material de menor tamaño se recolecta en una desviación y se recircula al granulador. La relación de recirculación generalmente es la mitad de la producción total (50).

El aire que queda en el granulador se lava con la solución de recirculación, las partículas resultantes se rocían y son recolectadas por un eliminador irrigado de neblina.

La formación de polvos es de solo el 2% de la relación de recirculación. Los gránulos se utilizan como núcleos de crecimiento. Las partículas de la cama fluidizada son relativamente más

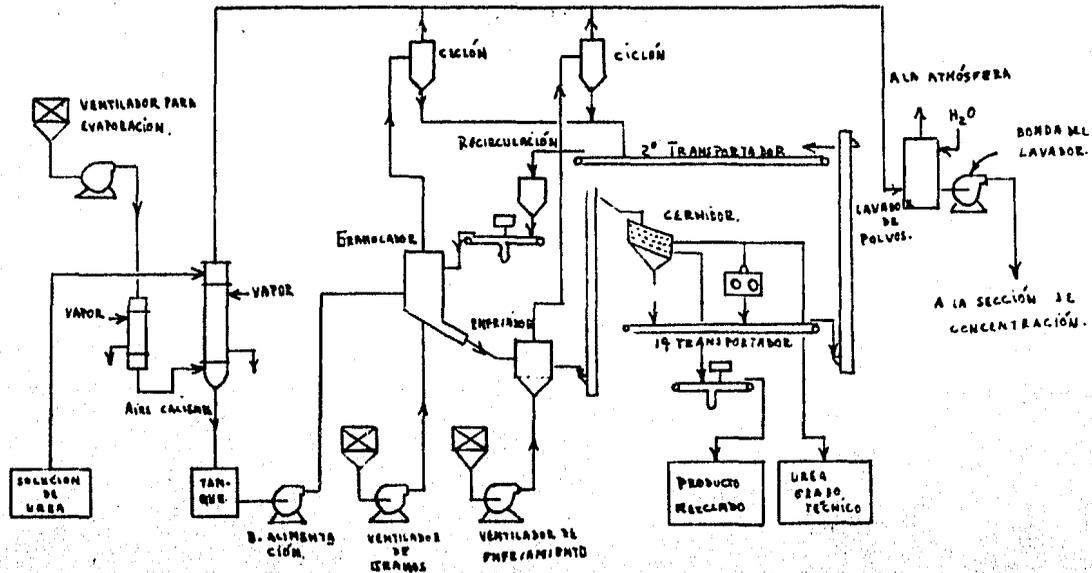
grandes y se recolectan en un ciclón horizontal por caída de presión. El proceso tiene una gran eficiencia energética trabajando en una planta piloto a 1.8 t/d. Se calcula que sirve para una planta de capacidad de 608 t/d, usando 22.1 Kw-h/t de producto. El vapor usado, incluyendo la concentración de la solución del lavador, se calcula alrededor de 75 Hg/día.

No se adicionan sustitutos ó formaldehído para incrementar la dureza ó reducir el apelmazamiento.

Se obtiene un producto de 3 mm de diámetro, teniendo una resistencia de 29 N (3 Kgf) y muy buenas propiedades para su almacenamiento. El diámetro granular se puede incrementar fácilmente de 1.5 hasta más de 30 mm.

PROCESO NSM (NEDERLANDESE STKS MAATSHAPPIJ).

La granulación se lleva a cabo en una cama fluidizada dividida en varias secciones. La profundidad normal de la cama es de 1 m. arriba de un plato perforado a través del cual el aire que fluye se distribuye en el granulador. Los orificios neumáticos de atomización se montan justo arriba del plato distribuidor de aire, orientados a un rociador de urea líquida al 95-96 % y 130-135°C dentro de la cama activa. El aire atomizador de la solución de urea se provee por medio de un ventilador a 2-2.5 atm y 145°C. Se prefieren partículas con un diámetro de 30-60 μ m. Los orificios son diseñados junto con la profundidad de la cama para obtener una buena penetración en la misma de las partículas espreadas. Las partículas obtenidas del compresor, controlando su tamaño, se introducen a la primera sección del granulador donde crecen por adición cuando las gotas son atomizadas con la solución de urea; el agua evaporada concentra la solución del cristallizador de urea. El calor liberado en éste cristallizador se ab-



PROCESO DE GRANULACIÓN DE NSM = NEDERLANDESE ETKS. M.

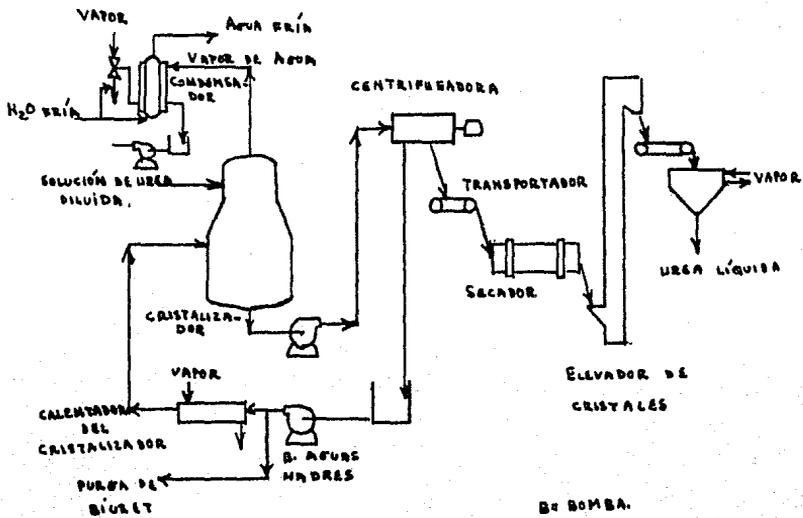
sorbe al evaporar el agua, combinando concentración y granulación en una sola operación. Las partículas crecen progresivamente en tamaño a través de las secciones de la cama fluidizada. El producto fluye del granulador al enfriador antes de ser cernido en tamaños chico, grande y estándar. Para eliminar polvos y neblina, el aire frío que sale del granulador se pasa a través de un lavador, antes del rociado, a la solución concentrada de urea se le agrega formaldehído ó un sustituto, esto reduce el apelmazamiento en el almacenaje. Para éste proceso no se necesita urea concentrada arriba del 95 %. El contenido de biuret es tan solo de 0.03 %.

PROCESO MITSUI Y TOYO

La solución concentrada de urea se aspersa sobre la superficie de las partículas que fluyen en un proceso de granulación. El calor liberado por la solidificación de la urea alimentada, es eliminado por una combinación de enfriadores de reciclo, aire fluidizado y algo de evaporación de agua. Las partículas se acurcean por una fuerte corriente de aire y se deja caer en la cama antes de ser elevados otra vez en un movimiento cíclico.

La urea se deposita en capas delgadas sobre las partículas que son asperjadas a la cama cuya temperatura no es crítica y oscila entre 60 y 100°C. Los gránulos son recolectados en otra unidad de lecho fluidizado, antes de ser cernidos. Las partículas fuera de límites se recirculan al granulador (41, 51).

Las grandes partículas de polvo se sacan del granulador y del enfriador, se separan en ciclones y se alimentan nuevamente al proceso. Se producen gránulos de 3 mm de diámetro teniendo una dureza a la compresión de 20 N(3 Kgf). Para obtener el producto de menor tamaño se estima una capacidad de producción de 100 t/d.



PROCESO MITSUI TOATSU-TOYO

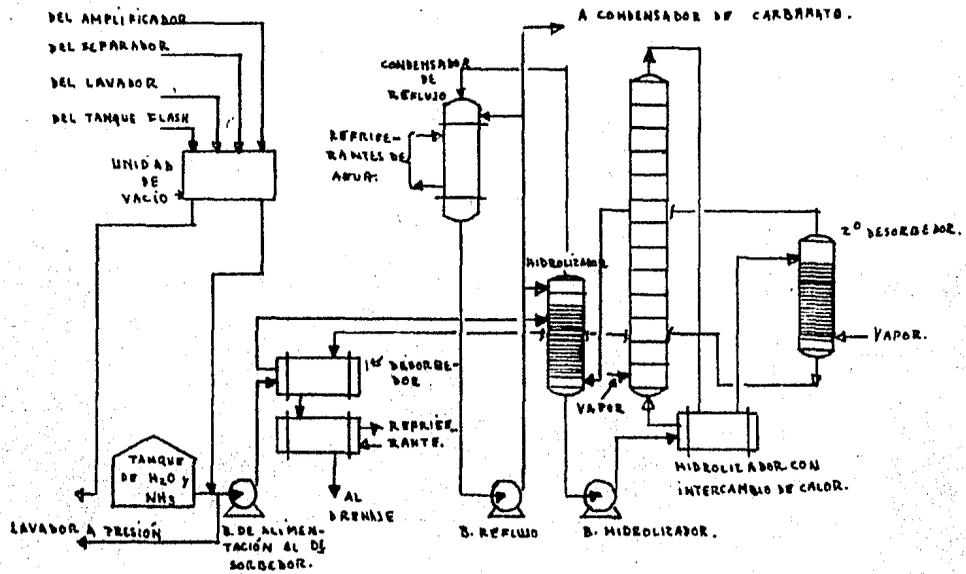
4.8 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.

Debido a que las leyes estadounidenses que regulan el desecho de productos químicos al drenaje restringen el contenido de urea y amoníaco, la industria de fertilizantes ha hecho énfasis para mejorar el tratamiento de aguas residuales. En un proceso de reciclo total por cada mol de urea producida una mol de agua se forma, ésta generalmente se descarga en la concentración de urea y de la sección de evaporación de la planta. Por ejemplo, para una planta que produce 1,200 t/d se descarga un mínimo de 360 t/d de aguas residuales. Si en la sección de evaporación a vacío el condensador es de tipo barométrico la cantidad de aguas residuales es muy alta y arrastran cantidades apreciables de urea.

El problema en reducir el amoníaco y la urea contenidas en las aguas residuales abajo de 100 ppm se debe a que es difícil sustraer uno en presencia del otro. Las aguas residuales pueden tratarse con sosa cáustica para volatilizar el amoníaco. En un método más eficiente, la urea se hidroliza a carbamato de amonio, el cual se descompone en amoníaco y CO_2 ; estos gases se eliminan entonces de las aguas residuales por desorción (4).

Los sistemas: Stamicarbon hidrolizador-desorbador y el de una sola etapa hidrolizador-eliminador de UTI y Vistron, son altamente efectivos en el tratamiento de aguas residuales. Ambos hidrolizan la urea a carbamato de amonio y eliminan el amoníaco y el CO_2 de las aguas residuales, reduciendo el contenido de amoníaco y de urea en las aguas residuales hasta alrededor de 70 y 80 ppm respectivamente.

Un buen número de éstas unidades, en un rango de capacidad de 100 a 1,200 t/d de tratamiento de agua, entraron en operación en los Estados Unidos.



PROCESO STAMICARBON DE TRATAMIENTO DE AGUAS.

CAP. 5 NORMAS Y ESPECIFICACIONES.

5.1 GRADOS REACTIVO Y SIMILARES.

Todas las especificaciones para el grado R.A. se basan en los límites recomendados por la Sociedad Química Americana (A. S. S.).
Ej: producto 4204 (J. F. Baker), art. 8487 (Merck) (52), U270-9 (Aldrich) (53), etc.
ESPECIFICACIONES A. S. S. (54);

Urea NH_2CONH_2 , R.A.

Peso Molecular = 60.06.

Requisitos:

Punto de fusión:

No menor a 132°C .
Ni arriba de 135°C .

Insolubles:

No más de 0.010 %.

Cenizas (residuo de ignición):

No más de 0.01 %.

Cloro (Cl^-):

No más de 0.0005%.

Sulfatos (SO_4^{2-}):

No más de 0.001 %.

Metales pesados (Pb):

No más de 0.001 %.

Hierro (Fe):

No más de 0.001 %.

PRUEBAS:

Materiales Insolubles.— Disolver 10 g en 100 ml de agua, calentar a ebullición y macerar 1 h. en baño de vapor en un recipiente cerrado, filtrar, lavar el sólido, pasarlo a un vidrio de reloj y secar a 105°C , el peso del residuo no debe exceder de 0.001 g.

Residuo de ignición.— Quemar 10 g en un crisol durante 2 h. para que la muestra se volatilice completamente. Enfriar y mezclar el residuo con 0.1 ml de ác. sulfúrico. Continuar el calentamiento hasta que el residuo de la muestra y el exceso de H_2SO_4 se ha volatilizado. Finalmente quemar a $800\pm 25^\circ\text{C}$ por 15 min, el peso del residuo no debe exceder de 0.001 g.

Cloruros.— Disolver 2 g en 20 ml de agua, filtrar si es necesario en un filtro libre de cloro, añadirle 1 ml de ác. nítrico.

y 1 ml de nitrato de plata en solución, la turbidez que se forme no debe exceder la producida por 0.01 mg del ión cloruro, en igual volúmen de solución, conteniendo las mismas cantidades de reactivos usados en esta prueba.

Sulfatos.- Disolver 4 g de ác. nítrico y reposarlos en un recipiente cerrado y a baño María hasta que termine la reacción. Destapar y evaporar a sequedad, disolver el residuo en 4 ml de agua y agregar 1 ml de HCl dil. (1+19). Filtrar y lavar dos veces con 2 ml de agua. Aforar a 10 ml, adicionar solución de cloruro de bario R.A. y comparar a los 10 min exístos. La turbidez no debe exceder a la que se obtiene cuando una solución conteniendo 0.04 mg de iones sulfato (SO_4^{2-}), se tratan exactamente igual como los 4 g de muestra.

Metales Pesados.- Disolver 2 g de urea en 20 ml de agua y aforar a 25 ml. La solución estándar debe contener 0.02 mg de iones plomo en 25 ml de agua. Se ajusta el pH de las soluciones estándar y problema entre 3 y 4 utilizando un potenciómetro, ácido acético 1 N y NH_4OH (10 % de NH_3), diluir a 40 ml y mezclar, adicionar 10 ml de H_2S en agua recién preparado.

El color que aparece en la solución problema no debe exceder el color de la solución estándar.

Hierro (Fe).- Disolver un gramo de urea en 50 ml de agua, agregar 2 ml de agua, 30 a 50 mg de persulfato de amonio y 3 ml de una solución de tiocianato de amonio R.A. La solución estándar se prepara con 0.01 mg del ión Fe en el mismo volúmen de agua, conteniendo las mismas cantidades de reactivos de esta prueba. El color rojo de la solución de prueba no debe exceder el color rojo de la solución estándar.

UREA REACTIVO ULTRAPURO ESTANDAR.

Producto 4836: urea Ultrex (J.T. Baker) (55).

Urea.- Referencia microanalítica estándar certificada para ni
trógeno.

NH_2CONH_2 P.L. = 60.06

	especificación	resultado típico.
Pureza, mín $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$:	99.80	99.96
Análisis elemental (%):		
C (por combustión)	20.00	19.82 ; 20.15
H (por combustión)	6.71	6.56 ; 6.69
N (por presión)	46.65	46.65 ; 0.02
Jenizas sulfatadas, % máx:	0.001	0.0004
Agua, % máx:	0.10	0.04

REACTIVO BIOQUIMICO (J.T. BAKER) (55).

$\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$ P.M. = 60.06

Límites máximos de impurezas:

Prueba de biuret, % máx.	0.010
Cianato, % máx.	0.010
Cu, Fe y Pb, % máx.	0.0005

5.2 GRADO FARMACÉUTICO. (56).

Urea $30(\text{NH}_2)_2$ Carbamida

Urea.- Contiene no menos del 99 % y no más del 100.5 % de
 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. Se almacena en recipientes muy bien cerrados.

Identificación:

A: Calentar 500 mg en un tubo de ensayo, la mezcla se licúa

con desprendimiento de amoníaco, se continúa calentando hasta que el líquido se enturbia, se enfría, se disuelve la masa difusa en una mezcla de 10 ml de agua y 1 ml de sosa (1:10) y se adiciona 1 ml de sulfato cúprico FS. La solución adquiere un color rojo-violeta.

B: Disolver 10 mg en 1 ml de agua, se añade 1 ml de ácido nítrico y se precipita un cristal blanco, que es el nitrato de urea formado.

Rango de fusión: Entre 132 y 135°C.

Residuo de ignición: No más de 0.1 % de cenizas.

Insolubles en alcohol: Disolver 5 g en 50 ml de alcohol caliente y si permanece algún residuo insoluble, filtrar el residuo. Lavarlo con 20 ml de alcohol caliente y secarlo a 105°C por espacio de 1 h. El peso del residuo no debe exceder de 2 mg (0.04 %).

Ensayo: Pesar con exactitud alrededor de 500 mg de urea, añadir a 200 ml con agua. Tomar con la pipeta 2 ml de ésta solución y determinar el contenido de nitrógeno en un microdigestor Kjeldhal. Cada ml de H₂SO₄ 0.01 N equivale a 0.3003 mg de CH₄N₂O.

CODIGO FARMACEUTICO (D.P.C.) (57).

Urea NH₂CONH₂

CH₄N₂O P.M. = 60.06

Descripción.- Cristales prismáticos con sabor salino. Incoloros, inodoros, poco higroscópicos.

Solubilidad.- Soluble a 20°C en una parte de agua y 12 partes de alcohol, prácticamente insolubles en éter y cloroformo.

Esterilización.- Las soluciones inyectables se esterilizan por filtración.

Almacenamiento.- Se almacena en recipientes de cierre hermético.

Identificación.- En un tubo de ensayo se calientan 500 mg, al

licuarse se obtiene amoníaco. Continuada el calentamiento se en turbia la solución, la mezcla se disuelve en una solución de se sa y se le agregan unas gotas de sulfato de cobre, se produce un color rojo violáceo.

Punto de fusión.- 133°C.

Metabolismo. Absorción.- Se absorbe por administración oral, en el colon se convierte en amoníaco y éste es absorbido.

Concentración en el cuerpo.- La concentración normal en el hu mano adulto es de 300 mg/ml y baja en los niños. Después de infusiones intravenosas de 0.24 a 1.5 g/Kg en solución al 30 % de urea y 10 por ciento de azúcar, administradas a intervalos de 10 min por varias horas, se obtiene en la sangre una concentración de 2 mg/ml. .

Tiempo de vida media biológica.- Aproximadamente de una hora.

Reacción metabólica.- Se convierte en amoníaco en el colon.

Excreción.- La excreción normal urinaria está en un rango de 10-35 g en 24 hrs.

La dosis usual como diurético y para la prueba de eficiencia renal es de 5 a 15 g. La velocidad de eliminación de urea se determina por su contenido en la orina después de 1-2 h. de su digestión.

PRUEBAS NO OFICIALES (The Extra Pharmacopeia (58)).

Urea. Inestabilidad.- Las soluciones con ácido nítrico, nitr tos y álcalis son inestables, almacenadas se hidrolizan liberando NH_3 y dióxido de carbono.

La estabilidad de las soluciones de urea 2, 4, 6 y 8 M a 25, 35 y 45°C es extremadamente baja.

Toxicidad.- La urea puede ocasionar irritación gástrica con náuseas y vómito, cuando se toma vía oral. La administración in-

travenosa causa dolor de cabeza, vómito y baja de presión. La administración continua de urea puede conducir a una excesiva pérdida de Na y K. Causa también trombosis venosa, impotencia y la muerte si se extradosifica. Las soluciones con 90 g de urea en 1 l de agua causan anemia.

Aplicaciones no desulficadas pueden irritar, dañar ó provocar lesiones exsudativas en la piel.

Precaución.- La urea no debe ser usada con pacientes con incompatibilidad de funciones hepáticas, renales ó con deshidratación. Debe ser usada con precaución en presencia de flujo de sangre intracraneal.

Absorción.- La urea es fácilmente absorbida por el sistema gastrointestinal y es excretada en la orina, el tiempo de vida media de la urea es de 1.17 hrs.

La urea ha sido utilizada en el tratamiento de alta presión intracraneal debida a un edema cerebral. La urea decremanta la tensión ocular interna.

Todos los niños, de 10 casos con malaria cerebral y continuas convulsiones, se mejoraron rápidamente 2 h. después de una infusión intravenosa suministrada como solución al 30 % a razón de 1 g/Kg de peso corporal.

5.3 GRADOS COMERCIALES (24,59).

Urea grado comercial ó técnico (conteniendo 46 % de nitrógeno). Urea grado fertilizante (condicionado ó mezclado con algunas materiales como piedras, fosfatos, piedra caliza, para hacerla menos higroscópica, conteniendo alrededor de 42 % de nitrógeno). Urea amoniacal. se producen también fertilizantes líquidos como liceres de amoniaco-urea. Como ejemplo tenemos: U.A.L. que contiene 45 % de nitrógeno repartido en: inorgánicos como amoniaco

Libre 30.4 %; Orgánicos como urea 15.1 %. Urea grado alimenticio (conteniendo 42% de nitrógeno).

UREA GRADO TECNICO

El material típico para éste grado debe ser sólido, cristalino, de color uniformemente blanco, exente de grumos y otros materiales extraños.

Debe cumplir las siguientes especificaciones: pH de la solución al 10 % a 20°C, 7-9.8; agua 0.5% como máximo; cenizas 35 ppm máx; hierro 2 ppm máx; amoníaco libre 40 ppm máx.; color A.P.H.A. (10 g en 100 ml de metanol) 10 máx.; turbidez A.P.H.A. (50 g en 100 ml de agua) 30 ppm como máximo (4).

El agua se determina mediante el reactivo de Karl-Fischer. En las determinaciones de pH y cenizas se aplican los métodos analíticos comunes. El hierro se valora por espectrofotometría en base a la intensidad del color rosa formado por la adición de ácido tioglicólico, el amoníaco libre se valora con HCl 0.01 N con rojo de metilo como indicador. Para determinar la turbidez se utiliza también un método fotométrico.

Otras determinaciones son: el contenido de cobre por espectrofotometría, color en presencia de formaldehído.

Capacidad amortiguadora y alcalinidad según la A.O.A.C. (Association of Official Agricultural Chemists). En la prueba de color A.P.H.A. se usa un colorante de referencia que sirve como patrón en la medición de color espectrofotométricamente.

CAP. 6 CONCLUSIONES.

La urea tiene un gran campo de aplicación. Con este estudio podemos destacar la importancia que presenta la urea como materia prima de diversos productos entre ellos medicamentos, insecticidas, adhesivos, plastificantes, herbicidas, resinas, reductor de viscosidad, cosméticos, sustituto proteínico, etc.

El uso de mayor impacto económico es como fertilizante, este renglón representa el 95 % de su distribución de consumo nacional.

Una aplicación importante, con mayor potencialidad a futuro, es la elaboración de combustibles para aviación y aceites lubricantes a partir del petróleo, dada la problemática actual de los energéticos.

La producción suficiente de fertilizantes como apoyo al campo para incrementar la productividad agrícola confiere a esta industria un papel estratégico en el cumplimiento de los objetivos del Sistema Alimentario Mexicano y lo convierte en un puente entre el sector agrícola y el industrial.

En el país existe una amplia disponibilidad de las materias primas básicas para la elaboración de urea. Su producción una vez superada la demanda interna, abriría las puertas a la exportación, como fuente de divisas para México.

A la fecha todos los procesos en operación se basan en la decomposición del carbamato de amonio. Mediante los procesos con reciclo y fraccionación se produce el 90 % de la urea consumida a nivel mundial.

Las numerosas variantes industriales surgen de la optimización a las tecnologías de proceso y de separación, típicas de la ingeniería química.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Miall L.M.- A new dictionary of chemistry. 3rd. Ed Longmans
Gree & Co. Ltd. London. 1961.
- 2) Novelli A.- Química Orgánica (Acíclica). Vol.1, Ed. El Ateneo.
Buenos Aires, Argentina. 1955.
- 3) Windholz M. (Ed).- The Merck Index. 10th. Ed. Merck & Co.
Inc. Rahaway, N.J. 1983.
- 4) Othmer K.- Encyclopedia of Chemical Technology. (ETC). 3rd.
Ed. Vol. 23 J. Wiley & Sons Inc. N.J. 1983.
- 5) Fertimex.- Plan de desarrollo de la industria mexicana de los
Fertilizantes. Fertilizantes Mexicanos S.A.
México. 1981.
- 6) Starskenstein E.- Tratado de farmacología, toxicología y arte
de recetar 14a. Ed. Gustavo Gili. España 1978.
- 7) Kelley L.- Organic Chemistry. 2nd Ed. McGraw-Hill, N.Y. 1957.
- 8) Benton W & Henningway H. (Publ).- The New Encyclopaedia Bri-
tannica 3rd. Ed. Encyclopaedia Britannica Inc. .
Chicago, Ill. 1980.
- 9) Morrison R.T. y Boyd R.N.- Química Orgánica. Versión española
de la 3a. Ed. en inglés. Fondo Educativo Interame-
ricano S.A. México. 1976.
- 10) Chemical Week. 115 (3), 28 (July 17, 1974).
- 11) Erwin E. S. " Rumiand Feed". U.S.Pat 3,502,478 (Nov 24, 1970).
(Monsanto, Delaware). U. S. Cl 99-2.
- 12) Kent J. (Ed).- Riegel's Handbook of Industrial Chemistry
7th. Ed. Van Nostrand-Reinhold, N.Y. 1974.
- 13) Chemical Reviews, 56, 95 (1956).
- 14) U.S. Pat: 2,378,110 (1945). CA. 39, 3973⁶ (1945).

- 15) U.S. Pat: 2,311,062 (1943). EGT 15, 731 (1961).
- 16) Science. 133, 1923 (1961).
- 17) U.S. Pat: 1,440,056 (1922). EGT. 15, 731 (1961).
- 18) Chem. Revs. 55, 181 (1955).
- 19) Jour. Am. Chem. Soc. 63, 1507 (1941).
- 20) Segura G.J.M.- Los fertilizantes en México. Tesis. Fac.de Química, UNAM. México, 1978.
- 21) Skeistt V.N.R.- Handbook of Adhesives. 2nd Ed. J. Wiley & Sons Inc. N.Y. 1982.
- 22) J. Agr. Food Chem. 1, 45 (1953).
- 23) U.S. Pat: 2,482,755 (1949). C.A. 44, 1716h (1950).
- 24) Faith W.L. Keyes D.B. & Clark E.L.- Industrial Chemicals 3rd.Ed.J.Wiley & Sons Inc. N.Y. 1965. 4th. Ed. 1975. 5th. Ed. 1984.
- 25) ANIQ.- Anuario de la Industria Química Mexicana. 10a. Ed.84-85. Talleres de Arte y Litografía ANIQ, México 1985.
- 26) Censo Nacional Agrícola y Ganadero. S.A.G. México. 1980.
- 27) Giral J.B.--La Industria química en México. la. Edición. Ed. Redacta S.A. México. 1978.
- 28) Groggins P.H.- Unit Processes in Organic Synthesis. 5th. Ed. McGraw-Hill-Kogakussha. N.Y. 1958.
- 29) Olizar N.K. Anuario Estadístico del Mercado Mexicano 1979-80. la. Edición Privada, México. 1980.
- 30) Chemtech 1, 32 (1974).
- 31) Chemical Engineering. 62 (10), 186 (1955).
- 32) Hydrocarbon Processing. 60 (9), 203 (1981).

- 33) Hydroc. Proc. 52 (11), 187(1973).
- 34) Hydroc. Proc. 61 (11) 87 (1982).
- 35) Chem. & Eng. News. 37 (47), 84 (1959).
- 36) Fr. Pat: 1,366,487 (jul. 10, 1964). C. n. 62, 7424b (1965).
- 37) Chem & Eng. News. 43 (36), 120 (1965).
- 38) Chem. Week 75 (22), 90 (1954).
- 39) Brit. Pat: 844, 110 (1960). J. n. 55, 7298b (1961).
- 40) Jap. Pat: 84,157.066 (1984). J. n. 101, 232218j (1984).
- 41) Eur. Chem. News. 2, Jan 17 (1969).
- 42) Nitrogen. 135, 26 (1982).
- 43) Eur. Chem. News. 15, Aug 9 (1982).
- 44) Hydroc. Proc. 56 (11), 232 (1977).
- 45) Nitrogen. 131, 39 (1981).
- 46) Hydroc. Proc. 64 (11), 172 (1985).
- 47) Foust A.S. y Wensel L.A.- Principios de Operaciones Unitarias
14a. Impr. J. Wiley & Sons, N.Y.- México. 1932.
- 48) Ind. & Eng. Chem. 50 (4), 633 (1958).
- 49) Blovin G. M.- TVA Bulletin V-92. 1975.
- 50) U.S. Pat: 4,213,924 (1980). ECT 23, 575 (1983).
- 51) Hydroc. Proc. 59 (11), 247 (1979).
- 52) Merck.- Productos Químicos Reactivos 1975; 1979; etc.
Cat. 1984. Darmstad, Alemania- México. 1984.
Reactivos diagnóstica 1986. Merck-México. 1986.
- 53) Aldrich Chem. Co.- The 1986-87 Aldrich Catalog Handbook of
Fine Chemicals. Aldrich Chem. Co. Inc. Milwaukee,
Wisc. 1986.

- 54) The Am. Chem. Soc.- A.C.S. Specifications for Reagent Chemicals. 4th. Ed. Washington, D.C. 1986.
- 55) J.T. Baker.- Chemical Reagents and laboratory Products Catalog 80. J.T. Baker Chem. Co. N.Y. 1980.
- 56) USP XXI/NF XVI.- The United States Pharmacopeia 21st Rev. The National Formulary 16th Ed. USP Convention Inc. Rockville, Md. 1985.
- 57) D.P.C. The Pharmaceutical Codex, Incorporating the B.P. Codex. 11th. Ed. The Pharm. Press. London 1979.
- 58) Martindale.- The Extra Pharmacopeia 27 Ed. The Pharmaceutical Press. London 1983.
- 59) Guía de la Industria Química.- Productos Químicos 1979-80. Vol. 1. Ed. Cosmos, México. 1979. Productos Químicos 1985-86, México 1986.
- 60) Aries R. y Newton R.- Chemical Engineering Cost Estimation Ed. McGraw-Hill Book Co. N.Y. 1955.
- 61) Montaña A.E.- La Industria de Procesos Químicos. Publicación de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química. Méx. D.F. 1984, 1985.

COSTOS

COSTO DE EQUIPO DE PROCESO (miles de pesos).

	costo unitario	costo total
1 Reactor	393,600	393,600
2 Desorbedores	95,120	190,240
3 Tanques de almac.	49,200	147,600
2 Condensadores	108,240	216,480
3 T. fraccionadoras	118,080	354,240
2 Sist. de vacío	108,240	216,480
3 Refrigerantes	65,600	196,800
9 Bombas	3,280	29,520
T o t a l		1,597,360

INSTALACIONES (miles de pesos).

Instalación	118,080
Estructura	65,600
Instrumentación y control	72,160
Tuberías y conexiones	295,200
Sistema eléctrico	39,360
Edificios y terreno	164,000
Servicios	229,600
Ingeniería y supervisión	147,600
T o t a l	1,131,600

Inversión fija total = C. Equipo + Instalaciones
 = 1,597,360 + 1,131,600
 = 2,728,960,000 pesos
 = 3,328,000 dolares.

CAPITAL DE TRABAJO (miles de pesos)

Materias primas (30 días)	319,423
Producto en proceso	159,713
Prod. terminado (30 días)	455,002
S u m a	934,138
Efectivo en caja	13,120
Cuentas por cobrar	821,558
S u b t o t a l	1,768,816
Cuentas por pagar	319,423
Capital de trabajo	<u>1,449,393</u>

Inversión Total = Inversión fija + Capital de trabajo.
 = 2,728,960,000 + 1,449,353,000
 = 4,178,353,000 pesos
 = 5,100,000 dolares.

COSTO DE PRODUCCION Ó MANUFACTURA

COSTOS DIRECTOS (Variables)

Materias primas	Costo a 1 año
NH ₃	1,681,820,000
CO ₂	1,469,961,000
H ₂ O	<u>42,450,000</u>
Total	3,194,231,000
Mano de obra	sueldo anual
32 trabajadores	66,007,000
Supervisión directa	sueldo anual
4 Ingenieros	36,080,000
Servicios (Energ. vapor)	95,826,938

Mantenimiento y rep.	sueldo anual
5 personas	12,792,000

COSTOS FIJOS

Depreciación	315,667,000
Impuestos	27,289,600
Seguros	27,289,600

Gastos Generales de planta:

Costo de mano de obra	65,007,000
Supervisión	36,080,000
Mantenimiento	12,792,000
Total	114,879,000

114,879,000 (0.50) = 57,439,000

Gastos Generales:

Costos de distribución = 2,728,960,000 (0.02)
= 54,579,200

Gastos Administrativos = 90,891,351

Suma = 145,470,551

Costo de producción = 145,470,551 + 3,832,622,100
= 3,978,092,700 pesos.
= 4,851,333 dolares.

Costo unitario
de producción = $\frac{4,851,333 \text{ dol.}}{19,000 \text{ Ton.}}$ = 255 Doll/Ton.
(1er. año)

El primer año se trabaja al 60 % de la capacidad inst.
(1 dollar = 820 pesos).

ESTADO DE RESULTADOS PROFORMA (miles de pesos).

INGRESOS	
Ventas urea	8,215,580
Ventas licor de NH ₃	320,227
Ventas totales	8,535,807
IVA (15%)	1,280,371
COSTOS Y GASTOS VARIABLES	
Materias primas	3,194,231
Servicios auxiliares	95,827
COSTOS Y GASTOS FIJOS	
Mano de obra directa	66,007
Supervisión directa	36,080
Mantenimiento y reparaciones	12,792
Depreciación	315,667
Impuestos sobre propiedad	27,290
Seguros	27,290
Gastos generales de planta	57,439
Gastos de administración	90,892
Gastos de venta	54,580
UTILIDAD DE OPERACION	3,277,341
GASTOS FINANCIEROS	177,120
UTILIDAD NETA	3,100,221,000 pesos
UTILIDAD NETA	3,781,000 dolares
ROI = $\frac{U.O.}{I.T.}$	78.43