



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ZARAGOZA

ESTUDIO TECNICO - ECONOMICO DE LA INDUSTRIA
DE COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO.

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

MA. MAGDALENA GUTIERREZ CORTES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

I N D I C E

	Página
1. Introducción y Objetivos	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Estructura del estudio	4
2. La Industria de Compuestos Fluorados en México	6
2.1 Principales productos fluorados	8
2.1.1 Compuestos inorgánicos fluorados	8
2.1.2 Compuestos orgánicos fluorados	15
2.2 Aplicaciones genéricas de compuestos fluo- rados	17
2.3 Estructura del consumo de compuestos fluo- rados	17
2.4 Potencial de México en la Industria de - Compuestos Fluorados.	19
3. Actividad económica de la Industria de Compues- tos Fluorados en México.	24
3.1 Producción	25
3.2 Importación	34
3.3 Exportación	35
3.4 Consumo Aparente	40
3.5 Precios	45
3.6 Balanza Comercial	48
3.7 Superávit/Déficit	48
3.8 Comparación del sector de compuestos fluo- rados con la Industria Química Mexicana.	51

	Página
3.8.1 Comparación del valor de la producción.	51
3.8.2 Exportaciones comparativas.	54
3.8.3 Importaciones comparativas.	56
4. Estructura de la Planta Productiva de los Compu _o uestos Fluorados en México.	58
4.1 Capacidad Instalada	58
4.2 Estructura de Empresas Productivas	60
4.3 Sistema de Comercialización	66
4.4 Localización de las Empresas	66
4.5 Aspectos Críticos	68
4.5.1 Situación del mercado interno y externo	69
4.5.2 Disponibilidad de tecnología	70
4.5.3 Contaminación	71
5. Catálogo de Procesos	72
5.1 Procesos para la producción de Acido - - Fluorhídrico	76
5.2 Procesos para la producción de Fluorocarb _o nos	129
5.3 Procesos para la producción de Trifluor _o ros Inorgánicos	171
6. Comparación de Procesos	189
6.1 Comparación de Procesos de producción de Acido Fluorhídrico	190

	Página
6.2 Comparación de Procesos de producción de Fluorocarbonos	201
6.3 Comparación de Procesos de producción de Trifluoruros Inorgánicos	212
7. Conclusiones y Recomendaciones	221
7.1 Conclusiones	221
7.2 Recomendaciones	228
Bibliografía	231

INDICE DE TABLAS

	Página
2.1 Clasificación básica de Compuestos Fluorados	8
2.2 Materias primas básicas y aplicaciones de - productos fluorados	18
2.3 Distribución del consumo de Fluorita en Méxi co	21
2.4 Distribución del consumo del ácido fluorhídri co en México	21
2.5 Producción mundial de Fluorita de 1977 y 1983	22
2.6 Reservas probadas mundiales de Fluorita de - 1983	23
3.1 Producción de Fluorita en México de 1978 a - 1984	28
3.2 Producción de ácido Fluosilícico en México de 1983	29
3.3 Producción de ácido Fluorhídrico en México de 1978 a 1984	30
3.4 Producción de Fluoruro de Aluminio en México de 1978 a 1984	31

	Página
3.5 Importación por producto de compuestos inorgánicos Fluorados de 1978 a 1984	37
3.6 Importación por producto de compuestos orgánicos Fluorados de 1978 a 1984	38
3.7 Exportación por producto de compuestos Fluorados de 1978 a 1984	42
3.8 Consumo aparente por producto de compuestos - inorgánicos Fluorados de 1978 a 1984	43
3.9 Consumo aparente por producto de compuestos - orgánicos Fluorados de 1978 a 1984	44
3.10 Precios de compuestos Fluorados inorgánicos - de 1978 a 1984	46
3.11 Precios de compuestos Fluorados orgánicos de 1978 a 1984	47
3.12 Balanza comercial de la industria de compuestos Fluorados	49
3.13 Superávit/Déficit de la industria de compuestos Fluorados	50
3.14 Valor de la producción de los diferentes compuestos Fluorados en México	52

	Página
3.15 Comparación del valor de la producción del sector de compuestos fluorados con la Industria Química de México	53
3.16 Exportaciones comparativas	55
3.17 Importaciones comparativas	57
4.1 Capacidad instalada de empresas productoras de compuestos Fluorados en México	61
4.2 Capital social de empresas productoras de compuestos Fluorados en México	63
4.3 Porcentaje de producción de compuestos de Fluor por empresa y por producto en el país	64
4.4 Empresas distribuidoras de compuestos Fluorados en México	66
4.5 Localización de empresas mineras productoras de Fluorita en México	67
4.6 Localización de empresas productoras de compuestos químicos Fluorados en México	68
5.1 Índice de complejidad tecnológica de proceso para los procesos de producción de compuestos Fluorados	74

	Página
5.2 Disponibilidad de materias primas en el país para el proceso de producción de ácido Fluor <u>h</u> ídrico a partir de ácido Fluosilícico y Sul <u>f</u> úrico	82
5.3 Factores técnicos del proceso de producción de ácido Fluorhídrico a partir de ácido Flu <u>o</u> silícico y ácido Sulfúrico	84
5.4 Índice de la complejidad tecnológica para el proceso de producción de ácido Fluorhídrico a partir de ácido Fluosilícico y ácido Sulfúrico	86
5.5 Disponibilidad de materias primas en el país para el proceso de producción de ácido Fluorhídrico a partir de ácido Fluosilícico	92
5.6 Factores técnicos del proceso de producción del ácido Fluorhídrico a partir de ácido Flu <u>o</u> silícico	94
5.7 Índice de la complejidad tecnológica para el proceso de producción de ácido Fluorhídrico a partir de ácido Fluosilícico	96
5.8 Disponibilidad de materias primas en el país para el proceso de producción de ácido Fluorhídrico a partir de ácido Fluosilícico y amoníaco	103

	Página
5.9 Factores técnicos del proceso de producción de ácido fluorhídrico a partir de ácido Fluosilícico, ácido sulfúrico y amoníaco	106
5.10 Índice de complejidad tecnológica para el proceso de producción de ácido Fluorhídrico a partir de ácido Fluosilícico, ácido sulfúrico y amoníaco	107
5.11 Disponibilidad de materias primas en el país para el proceso de producción de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico	114
5.12 Factores técnicos del proceso de producción de ácido fluorhídrico y sílica finamente dividida a partir de ácido fluosilícico	117
5.13 Índice de la complejidad tecnológica para el proceso de producción de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico	118
5.14 Disponibilidad de las materias primas en el país para el proceso de producción de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico y amoníaco	124
5.15 Factores técnicos del proceso de producción de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico y amoníaco	126
5.16 Índice de la complejidad tecnológica para el	128

proceso de producción de ácido fluorhídrico
a partir de ácido fluosilícico y amoníaco

- 5.17 Disponibilidad de materias primas en el país para el proceso de producción de dicloro difluorometano a partir de 1,1 dicloro-1,2,2,2 Tetrafluoroetano, 1,2 dicloro-1,1,2,2 - Tetrafluoroetano y cloro elemental 133
- 5.18 Factores técnicos del proceso de producción de dicloro difluorometano a partir de 1,1 - dicloro-1,2,2,2 Tetrafluoroetano, 1,2 dicloro-1,1,2,2 Tetrafluoroetano y cloro elemental 135
- 5.19 Índice de la complejidad tecnológica para la producción de dicloro difluorometano a partir de 1,1 dicloro-1,2,2,2 Tetrafluoroetano, 1,2 dicloro-1,1,2,2 Tetrafluoroetano y cloro elemental 137
- 5.20 Disponibilidad de materias primas en el país para el proceso de producción de ácido fluorhídrico, triclorofluorometano, dicloro fluorometano a partir de ácido fluosilícico, amoníaco, cloruro de sodio 143
- 5.21 Índice de complejidad tecnológica para el proceso de producción de ácido fluorhídrico, triclorofluorometano, diclorodifluorometano a partir de ácido fluosilícico, amoníaco, -- 146

tetracloruro de carbono y cloruro de sodio	
5.22 Disponibilidad de materias primas en el país para la producción de triclorofluorometano a partir de Fluorita y tetracloruro de carbono	151
5.23 Factores técnicos del proceso de producción de triclorofluorometano y diclorofluorometano a partir de fluorita y tetracloruro de carbono	154
5.24 Índice de complejidad tecnológica para el proceso de producción de triclorofluorometano y diclorodifluorometano a partir de fluorita y tetracloruro de carbono	155
5.25 Disponibilidad de materias primas en el país para el proceso de producción de trifluoroetano a partir de triclorotrifluorometano y clorotrifluoroetano	160
5.26 Factores técnicos del proceso de producción de trifluoroetano a partir de triclorotrifluoroetano y clorotrifluoroetano	162
5.27 Índice de la complejidad tecnológica para el proceso de producción de trifluoroetano a partir de triclorotrifluoroetano y clorotrifluoroetano	163

	Página
5.28 Disponibilidad de materias primas en el - país para el proceso de producción de clo- rotrifluorometano a partir de ácido tri--- fluoroacético y fluorosulfonato de cloroacé- tico y fluorosulfonato de cloro	167
5.29 Factores técnicos para el proceso de pro- ducción de clorotrifluorometano a partir - de ácido trifluoroacético y fluorosulfonato de cloro	169
5.30 Índice de la complejidad tecnológica para el proceso de producción de clorotrifluoro- metano a partir de ácido trifluoroacético y fluorosulfonato de cloro	170
5.31 Disponibilidad de materias primas en el - país para el proceso de producción de tri- fluoruro de boro a partir de ácido bórico y fluoro-fluorosulfonato de calcio	176
5.32 Factores técnicos para el proceso de pro- ducción de trifluoruro de boro a partir de ácido bórico y fluoro-fluorosulfonato de - calcio	178
5.33 Índice de la complejidad tecnológica para el proceso de producción de trifluoruro de boro a partir de ácido bórico y fluoro- fluorosulfonato de calcio	180

	Página
5.34 Disponibilidad de materias primas en el país para el proceso de producción de trifluoruro de fósforo a partir de ácido fosfórico y fluoro-fluorosulfonato de calcio	185
5.35 Factores técnicos para el proceso de producción de trifluoruro de fósforo a partir de ácido fosfórico y fluoro-fluorosulfonato de calcio	187
5.36 Índice de complejidad tecnológica para el proceso de producción de trifluoruro de fósforo a partir de ácido fosfórico y fluoro-fluorosulfonato de calcio	188
6.1 Disponibilidad de materias primas en México para diferentes procesos de producción de ácido fluorhídrico	192
6.2 Índice de complejidad tecnológica para diferentes procesos de producción de ácido fluorhídrico	194
6.3 Parámetros críticos a controlar por diferentes procesos de producción de ácido fluorhídrico	196
6.4 Etapas de proceso de los diferentes procesos de producción de ácido fluorhídrico	198

	Página
6.5 Contaminantes potenciales de diferentes procesos de producción de ácido fluorhídrico	200
6.6 Disponibilidad de materias primas en México para diferentes procesos de producción de fluorocarbonos	203
6.7 Índice de complejidad tecnológica para los procesos de producción de fluorocarbonos	205
6.8 Parámetros críticos de procesos de producción de fluorocarbonos	207
6.9 Etapas de proceso para los procesos de producción de fluorocarbonos	209
6.10 Contaminantes potenciales de diferentes procesos de producción de fluorocarbonos	210
6.11 Disponibilidad de materias primas en México para procesos de producción de trifluoruros inorgánicos	214
6.12 Índices de complejidad tecnológica para procesos de producción de trifluoruros inorgánicos	215
6.13 Parámetros críticos a contar por procesos de producción de trifluoruros inorgánicos	217

	Página
6.14 Etapas de proceso de los procesos de producción de trifluoruros inorgánicos	218
6.15 Contaminantes potenciales de los procesos - de producción de trifluoruros inorgánicos	220

INDICE DE FIGURAS

	Página
3.1 Producción, exportación, importación y consumo aparente de compuestos fluorados en México	26
3.2 Importación total de compuestos fluorados - en México de 1978 a 1984	36
3.3. Exportación total de compuestos fluorados - en México de 1978 a 1984	41
5.1 Proceso para la producción de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico y ácido sulfúrico	80
5.2 Proceso para la producción de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico	90
5.3 Proceso para la producción de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico, ácido sulfúrico y amoníaco	101
5.4 Proceso para la producción de ácido fluorhídrico y sílica finamente dividida a partir de ácido fluosilícico	110
5.5 Sistema de electrodiálisis para el proceso	112

	de producción de ácido fluorhídrico y sílica a partir de ácido fluosilícico	
5.6	Proceso para la producción de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico y amoníaco	122
5.7	Proceso para la producción de difluorometano a partir de 1,1 dicloro-1,2,2,2 - tetrafluoroetano, 1,2 dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano y cloro elemental	132
5.8	Proceso para la producción de ácido fluorhídrico, freón 11 y freón 12 a partir de ácido fluosilícico, amoníaco, cloruro de sodio y tetracloruro de carbono	140
5.9	Proceso para la producción de triclorofluorometano y diclorodifluorometano a partir de fluorita y tetracloruro de carbono	149
5.10	Proceso para la producción de freón 123 a partir de freón 133 y freón 113	158
5.11	Proceso para la producción de trifluorometano a partir de ácido trifluoroacético y - - fluorosulfonato de cloro	165
5.12	Proceso para la producción de trifluoruro -	174

de boro a partir de ácido bórico y fluoruro-
fluorosulfonato de calcio

- 5.13 Proceso para la producción de trifluoruro de 183
fósforo a partir de ácido fosfórico y fluoro-
ro-fluorosulfonato de calcio

CAPITULO 1

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

México cuenta con las mayores reservas probadas de fluorita (principal mineral de fluor de importancia industrial en el mundo), estimadas en 60 millones de toneladas, lo cual representa alrededor del 18% de las reservas mundiales (REF.26). Este hecho ha ocasionado que México se haya convertido en el principal productor de mineral de fluor, siendo en 1983 la producción de alrededor de 605,000 toneladas lo cual constituye el 16% de la producción mundial (REF.26). Desde este punto de vista el país se encuentra en una situación altamente favorable para el desarrollo de la industria de compuestos fluorados al contar con la materia prima básica en forma abundante. Por lo anterior, la motivación fundamental

para la realización del trabajo que aquí se sustenta, es la pre-sentación de un marco de referencia técnico y económico de la in-dustria de compuestos fluorados en México que coadyuve al desa--rrollo de estudios técnico-económicos de productos fluorados es-pecíficos.

La importancia de un estudio técnico-económico de tipo sectorial estriba en que permite caracterizar y comparar variables macro-económicas del mismo, tales como: empleos, activos fijos (inver-sión), valor de la producción, contribución al PIB, localización de fuentes de materias primas, comercialización, disponibilidad de tecnología, índices de complejidad tecnológica, etc.. Ahora - también a través de esta caracterización se puede coadyuvar a determinar qué tan estratégico es el sector, en cuanto a la generación de empleos, generación de divisas, incidencia en productos de con-sumo final básicos, contribución a la integración de la planta --productiva, etc., así mismo puede servir como base de estudios - específicos sobre problemas del propio sector o de una parte del mismo (por ejemplo: escases de materias primas, recursos financie-ros, distribución, comercialización, etc.).

Específicamente para el sector de compuestos fluorados en México - no existe un reconocimiento oficial como tal. Este un sector inci-piente ya que aunque se cuenta con las materias primas básicas pa - ra la producción de compuestos fluorados en el país (fluorita y - ácido fluorhídrico) éstas se exportan mayoritariamente.

La información técnico-económica disponible para este sector es -

escasa y dispersa, por lo cual la intención del presente trabajo es establecer las bases de un estudio sectorial de compuestos fluorados con el objeto de que en futuros estudios se llegue a una caracterización más profunda del mismo que contribuya a la toma de decisiones.

El alcance del presente trabajo está dado por los rubros mencionados en los objetivos, los cuales se consideraron básicos, algunos otros rubros, (activos fijos, contribución al PIB, incidencia en productos de consumo final, etc) que también son básicos, no se consideraron porque dada la dispersión de información se estimó - que no se alcanzarían a cubrir en un tiempo razonable para un estudio como el que aquí se presenta.

1.1 OBJETIVOS

A partir de lo antes mencionado, se plantean los objetivos siguientes:

1. Efectuar un estudio económico de los principales productos fluorados en México contemplando las siguientes variables: producción, importación, exportación y precios.
2. Efectuar un estudio de las características de la estructura de la industria del fluor en México, contemplando los rubros siguientes: capacidad instalada, estructura de la planta productiva y sistemas de comercialización.

3. Reportar los principales procesos de producción de productos fluorados con potencial de producción en el país, contemplando los puntos siguientes: descripción del proceso, principales equipos, principales materias primas, principales servicios y principales factores técnicos.

1.2 ESTRUCTURA DEL ESTUDIO

El presente trabajo se encuentra estructurado en tres partes como sigue:

La primera parte es el estudio económico; el cual está constituido por los capítulos 2, 3 y 4. En el primero de éstos se presentan los compuestos fluorados de mayor importancia económica, sus aplicaciones, la estructura de consumo y las perspectivas de los mismos en México. En el capítulo 3 se presenta la producción, importación, exportación, consumo aparente, precios, balanza comercial, superávit/déficit de los compuestos fluorados y finalmente una comparación económica del sector de compuestos fluorados con la Industria Química Mexicana. En el capítulo 4 se presenta una semblanza de la planta productiva de compuestos fluorados en México en cuanto a su capacidad instalada, la estructura de empresa, el sistema de comercialización, la localización de las mismas y los aspectos críticos fundamentales.

La segunda parte es el estudio técnico el cual está constituido

por los capítulos 5 y 6. En el capítulo 5 se presentan doce diferentes procesos de producción de compuestos fluorados con teniendo cada uno básicamente lo siguiente: descripción del proceso, materias primas y su disponibilidad en el país, los principales servicios auxiliares requeridos, los principales contaminantes potenciales, los principales aspectos críticos, los factores técnicos de materias primas, servicios y subproductos y finalmente un índice de la complejidad tecnológica del proceso. En el capítulo 6 se presenta una comparación de procesos en cuanto a los requerimientos de materias primas y su disponibilidad en el país, los parámetros críticos de proceso, las etapas de proceso, el índice de complejidad tecnológica y los contaminantes potenciales.

Finalmente en la tercera parte de este trabajo se presentan las conclusiones y recomendaciones constituidas en el capítulo 7.

CAPITULO 2

LA INDUSTRIA DE COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO

La industria del fluor es una rama de la industria química de reciente creación, surge alrededor de 1930 en los Estados Unidos de Norte América con la primera planta de producción de ácido fluorhídrico anhidro con una capacidad de 500 toneladas anuales.

En México de 1930 a 1960 la industria del fluor se desarrolló únicamente como una actividad primaria y se concretó a extraer y purificar fluorita.

En la década de los sesentas en México se inicia la producción de ácido fluorhídrico, fluoruro de aluminio y los refrigerantes -

clorofluorometanos.

Para la década de los setentas se ve incrementada notablemente la producción de estos compuestos, asimismo se inicia la producción de otros compuestos fluorados como son los fluoruros de sodio, potasio, litio, magnesio y las sales fluoradas de boro.

En este capítulo se incluyen los aspectos más relevantes de los compuestos fluorados de mayor importancia económica o que es factible que la tengan, sus aplicaciones genéricas, la estructura de consumo y el potencial de México en la industria de compuestos fluorados.

2.1 PRINCIPALES PRODUCTOS FLUORADOS

En la tabla 2.1 se presentan los principales compuestos fluorados por grupo.

TABLA 2.1

CLASIFICACION BASICA DE COMPUESTOS FLUORADOS

I N O R G A N I C O S	O R G A N I C O S
Minerales de fluor	Fluorocarbonos
Acidos de fluor	Halofluorocarbonos
Sales puras	Polifluorocarbonos
Sales de boro	Otros
Sales de silicio	
Otros	

Fuente: REF.24

2.1.1 COMPUESTOS INORGANICOS FLUORADOS.

A continuación se describen brevemente los compuestos fluorados inorgánicos de mayor importancia económica ya presentados en la tabla 2.1.

A. MINERALES DE FLUOR

De los minerales que contienen fluor solo tres son de importancia industrial:

CRIOLITA (Na_3AlF_6), es de todos los minerales comerciales conocidos el que contiene más fluor, 54% en peso, sólo se extrae de las minas de Ivigtud Groenlandia y por razón de su alto costo no se utiliza como materia prima en la industria química del fluor.

FLUORAPATITA ($\text{Ca}_{10}\text{F}(\text{PO}_4)_6$) también llamada roca fosfórica, contiene aproximadamente 3.7% en peso de fluor. Este mineral ha venido tomando importancia como fuente de fluor debido a que existe en abundancia en casi todo el mundo, según algunos científicos las reservas de este mineral como fuente de fluor superan los 600 años, considerando el consumo actual de fluor a partir de fluorita. Los valores de fluor son obtenidos como un subproducto del proceso de producción del ácido fosfórico y fertilizantes fosfatados a partir de la fluorapatita; se obtiene como solución acuosa de ácido fluosilícico (H_2SiF_6) con una concentración aproximada del 20% en peso. En los países con alto desarrollo tecnológico ya existen varios procesos en operación donde utilizan la solución del ácido fluosilícico como materia prima para la producción de ácido fluorhídrico (HF) y otros compuestos derivados de éste. En México es desechado después de un costoso tratamiento de neutralización.

FLUORITA (CaF_2), también llamado espato fluor, es el mineral fluorado más importante en la industria, ---

contiene aproximadamente 40% en peso de fluor, se podría decir que es abundante en la naturaleza, está -mezclado con proporciones variables de calcita, baritina, cuarzo y otras impurezas; es necesario reducir dichas impurezas para satisfacer las especificaciones de los diversos grados comerciales. Existen básicamente tres grados, los cuales difieren en la cantidad de fluoruro de calcio e impurezas que contenga el mineral: Grado metalúrgico, es un producto que contiene no menos del 60% de fluoruro de calcio, este grado se obtiene en forma de grava, se utiliza como fundente en altos hornos; Grado cerámico, debe ser blanco y contener no menos del 95% de fluoruro de calcio ni más del 3% de dióxido de silicio, anteriormente -este grado se utilizaba básicamente en la industria de la cerámica como fundente y para dar acabados opalecentes en esmaltes, actualmente aunque se especifica igualmente como grado cerámico, su utilización básica es en la industria del vidrio para disminuir la viscosidad, para grabar y dar acabados opalescentes y como fundente en la industria del acero; Grado ácido, debe contener más del 97% de fluoruro de calcio y un máximo de 1.5% de dióxido de silicio, este producto se vende como mineral de flotación reducido a polvo fino (mineral altamente refinado), es la materia prima para la producción de compuestos fluorados.

B. SALES PURAS

Así se denominan a los fluoruros metálicos del grupo alcalino y alcalinotérreo, los de mayor importancia son los siguientes:

Fluoruro de sodio (NaF)

Fluoruro de litio (LiF)

Fluoruro de potasio (KF)

Fluoruro de magnesio (MgF_2)

La mayoría de estas sales se obtienen como producto de la reacción del óxido o carbonato del metal con el ácido fluorhídrico. Se utilizan en la industria del vidrio y cerámica, como fundentes en metalurgia, como productos de lavandería, como insecticidas, en la preservación de la madera, para la fluoración de agua, como antisépticos, como antifermentativos, como bases para pigmentos, etc.

C. ACIDOS DE FLUOR.

Acido fluorhídrico (HF), es la fuente de fluor para la fabricación de la mayoría de los compuestos orgánicos e inorgánicos de fluor, en la actualidad se han propuesto varios métodos para producir ácido fluorhídrico a partir de diferentes fuentes de fluor. En México toda la producción de este ácido procede de la reacción de la fluorita grado ácido y el ácido

sulfúrico. El ácido fluorhídrico y sus soluciones acuosas se venden en el mercado tanto interno como externo en gran variedad de concentraciones siendo líquidos incoloros todos.

Acido fluosilícico(H_2SiF_6), subproducto en el proceso de manufactura del ácido fosfórico y fertilizantes-fosfatados a partir de la roca fosfórica (fluorapatita). Este ácido está teniendo mayor importancia como fuente de valores de fluor, por su alta producción - como también por el desarrollo de la tecnología que ha permitido su utilización, sin embargo, esto está restringido a los países con alto desarrollo tecnológico. Específicamente en México este ácido es desechado después de un costoso tratamiento de neutralización con carbonato de calcio.

Acido fluosulfónico(HSO_3F), en la industria se obtiene tratando ácido fluorhídrico con trióxido de azufre, se usa como catalizador en la alquilación de isoparafinas, aromáticos, etc.

Acido fluobórico(HF_4), es considerado como ácido fuerte, se produce disolviendo trifluoruro de boro (BF_3) en agua. Industrialmente se produce disolviendo ácido bórico (H_3BO_3) en ácido fluorhídrico, su desarrollo comercial estriba en gran parte en la utilidad de este compuesto como catalizador en gran

variedad de reacciones orgánicas.

D. SALES DE BORO.

Los fluoboratos metálicos de mayor importancia económica son los siguientes:

Fluoborato de sodio	(NaBF_4)
Fluoborato de potasio	(KBF_4)
Fluoborato de amonio	(NH_4BF_4)
Fluoborato de plomo	(PbBF_5)

La mayoría de estos productos pueden ser obtenidos neutralizando ácido fluobórico con el hidróxido o carbonato apropiado. Los fluoboratos alcalinos se recomiendan como agentes refinadores y como fundentes-purificadores de metales no ferrosos, especialmente del aluminio. El fluoborato de plomo es de particular interés por razón de que puede servir para chapear directamente sobre acero o hierro colado para formar una cubierta resistente a los ácidos.

E. SALES DE SILICIO.

Estos productos se preparan tratando ácido fluosilícico con un agente precipitante o neutralizante adecuado. Dentro de los fluosilicatos más importantes se encuentran los siguientes:

Fluosilicato de sodio	(Na_2SiF_6)
-----------------------	-------------------------------

Fluosilicato de potasio	(K_2SiF_6)
Fluosilicato de magnesio	$(MgSiF_6)$
Fluosilicato de amonio	$((NH_4)_2SiF_6)$
Fluosilicato de zinc	$(ZnSiF_6)$

Se utilizan en la industria del vidrio, para tratar pieles, en la fabricación de pigmentos de circonio, como insecticidas, en lavanderías, para conservar la madera, etc.

F. OTROS.

Otros compuestos de importancia económica son los siguientes:

Fluoruro de aluminio (AlF_3), este compuesto se produce a partir de una reacción del trihidrato de alumina con ácido fluorhídrico, se usa básicamente para la producción de aluminio y como catalizador en varias reacciones de compuestos orgánicos.

Bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), este compuesto se prepara tratando amoníaco con ácido fluorhídrico, es muy usado en la industria del vidrio, es disolvente de sílice, silicatos y óxidos de berilio, se usa también para limpiar acero carburado, como fungicida, etc.

Hexafluoruro de azufre (SF_6), se obtiene de la reacción del azufre sólido con gas de fluor, se utiliza-

principalmente en diversos equipos eléctricos como son en transformadores, interruptores automáticos de circuito, generadores, piezas de energía de microonda, - etc.

- Trifluoruro de boro (BF_3), uno de los métodos de obtención de este compuesto es a partir de la reacción del bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) con ácido fluorhídrico u óxido de boro (B_2O_3) o a partir del ácido bórico (H_3BO_3) con una sal fluorada. El trifluoruro de boro se usa básicamente como catalizador en numerosas reacciones orgánicas.
- Trifluoruro de fósforo (PF_3), este compuesto se produce a partir de la reacción del ácido fosfórico con una sal fluorada, se utiliza como catalizador en reacciones de compuestos orgánicos.

2.1.2 COMPUESTOS ORGANICOS FLUORADOS

A continuación se presenta una breve descripción de los compuestos fluorados de mayor importancia económica mencionados anteriormente:

A. FLUOROCARBONOS ALIFATICOS.

La forma más sencilla de producir estos compuestos es -

mediante la reacción de ácido fluorhídrico y un hidrocarburo, o por fluoración directa de un hidrocarburo con un fluoruro metálico de alta valencia. Los miembros inferiores de los fluorocarbonos se usan como refrigerantes y propelentes, los fluorocarbonos de alto punto de ebullición se usan como lubricantes. A partir de la polimerización de los fluorocarbonos se pueden obtener plásticos sólidos, como es el caso del cloro difluorometano comercialmente llamado freón 22 que al polimerizarse forma un plástico llamado comercialmente teflón.

B. HALOFLUOROCARBONOS.

En el caso de los clorofluorocarbonos, se pueden obtener utilizando la reacción de hidrocarburos con ácido fluorhídrico y posteriormente tratarlos con cloro o tratar clorohidrocarburos con ácido fluorhídrico anhidro. Estos productos se utilizan principalmente como refrigerantes y propelentes de aerosoles, la polimerización de algunos puede producir plásticos. Para el caso de los bromofluorocarbonos se preparan por medio de la bromación térmica de compuestos fluorados respectivos que contienen hidrógeno, estos compuestos son importantes como anestésicos y como extinguidores de incendios.

C. ACIDOS FLUORADOS

Dentro de estos compuestos uno de los más importantes comercialmente hablando es el ácido monofluorocético llamado "1080", por su utilización como veneno en la extinción de roedores, también es usado como materia prima para la producción de otros fluorocarbonos.

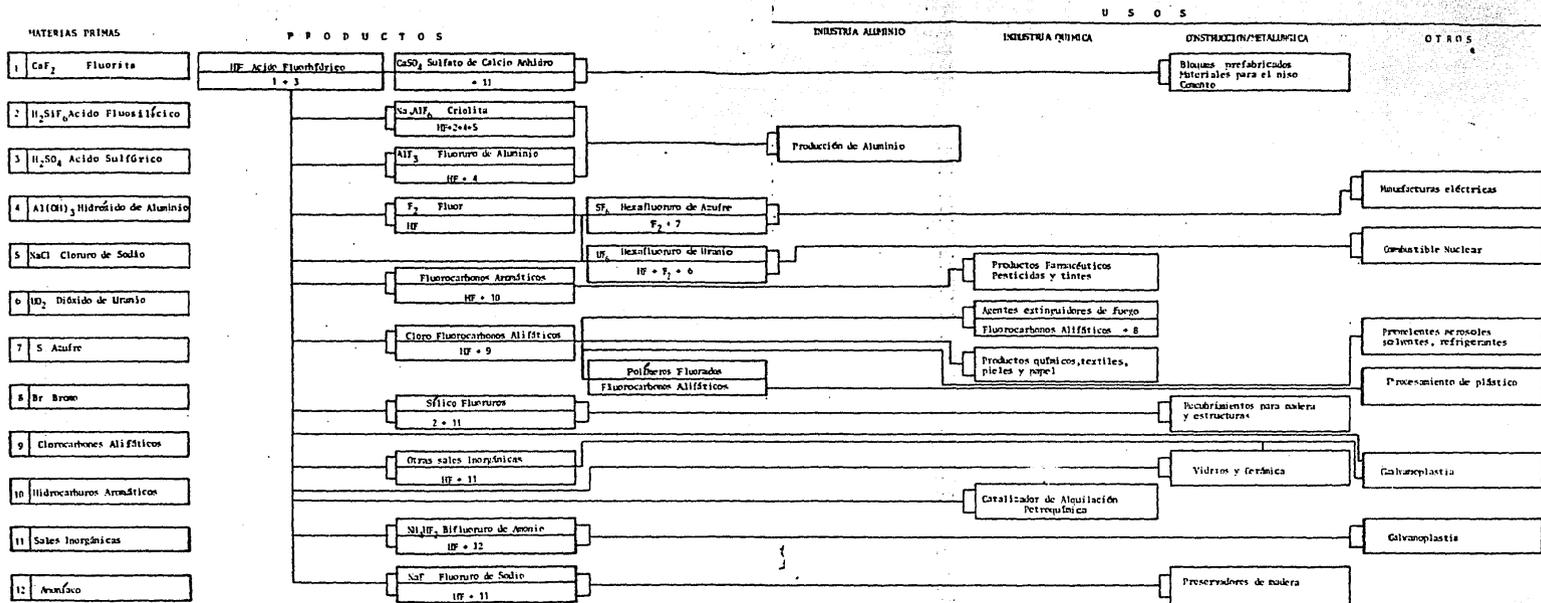
2.2 APLICACIONES GENERICAS DE COMPUESTOS FLUORADOS

Las investigaciones constantes de nuevos compuestos fluorados y sus aplicaciones han creado un gran número de éstos que tienen actualmente una gran importancia comercial o probabilidades de tenerla de tal forma que es casi imposible especificar las diferentes aplicaciones para cada uno, por lo que genéricamente se presentan en la tabla 2.2 las materias primas básicas, los productos de éstas y sus principales usos en la industria de la construcción, química, eléctrica y otros usos.

2.3 ESTRUCTURA DEL CONSUMO EN MEXICO

La distribución del consumo de compuestos fluorados en el país es muy limitada, ya que de la producción total de éstos se exporta alrededor del 72%, esto se explica por el bajo

TABLA 2.2
MATERIAS PRIMAS Y APLICACIONES DE PRODUCTOS FLUORADOS



NOTA: Los números que aparecen en la sección de productos representan las materias primas requeridas para dicho producto.

desarrollo del mercado nacional. En las tablas 2.3 y 2.4 se presentan la distribución del consumo para la fluorita y el ácido fluorhídrico respectivamente. Por lo que se refiere a los demás compuestos fluorados de producción nacional, no se encontró información en la literatura disponible.

2.4 POTENCIAL DE MEXICO EN LA INDUSTRIA DE COMPUESTOS FLUORADOS

México goza de una situación privilegiada, dada su riqueza en reservas probadas de fluorita que en 1983 ascendían a sesenta millones de toneladas, lo que le permite ser el país de mayor producción de fluorita con una participación de alrededor del 16% de la producción mundial. Esto trae como consecuencia el contar con amplia disponibilidad de la materia prima básica para la industria del fluor. En la tabla 2.5 se presenta la producción mundial de fluorita y en la tabla 2.6 se presentan las reservas probadas mundiales de fluorita.

Respecto al ácido fluorhídrico México es el primer productor de América Latina y el octavo en el mundo. Comparando la producción nacional del ácido con respecto al país de mayor producción mundial que es Estados Unidos representa el 23%. El incremento pronosticado por el Instituto Mexicano de la Fluorita, A.C. para años futuros colocarán a México en situación comparativa en cuanto a la producción de ácido-

fluorhídrico con los países altamente industrializados.

En lo que se refiere a los demás compuestos fluorados, sobresalen el fluoruro de aluminio por el rápido crecimiento que ha tenido, así como los fluorocarbonos. Existen proyectos -- por parte de Fertilizantes Mexicanos para producir fluoruro de aluminio utilizando como materia prima parte del ácido -- fluosilícico que desechan sus plantas y por el grupo CYDSA -- un proyecto para la producción de fluorocarbonos (freones) -- que probablemente inicie en operación en 1986 cubriendo con éstos la demanda nacional e iniciando la exportación de los mismos a gran escala (REFS. 50 y 51).

En términos generales al contar en el país con las materias primas básicas (fluorita y ácido fluorhídrico) los compues-- tos fluorados cuentan con un buen potencial en el país para su producción y se requeriría profundizar en estudios de factibilidad técnica y económica para cada producto en particular para analizar las ventajas de instalar plantas en México así como de un análisis del mercado internacional para determinar el potencial de exportación estando este tipo de estudios por producto, fuera del alcance de este trabajo.

TABLA 2.3

DISTRIBUCION DEL CONSUMO DE FLUORITA EN MEXICO

CONCEPTO	% RESPECTO PRODUCCION
Exportación	63
Ind. Metalúrgica, cerámica y vidrio	10
Producción ácido fluorhídrico	20
Otros	7

Fuente: Elaborada a partir de las Refs. 17, 26 y 49.

TABLA 2.4

DISTRIBUCION DEL CONSUMO DEL ACIDO FLUORHIDRICO EN MEXICO

CONCEPTO	% RESPECTO PRODUCCION
Exportación	81
Producción de fluoruro de aluminio	9
Producción de clorofluorometanos	6
Otros	4

Fuente: Elaborada a partir de las Refs. 17, 26, 49 y 51

TABLA 2.5

PRODUCCION MUNDIAL DE FLUORITA PARA 1977 Y 1983 (MILES TONS)

P A I S	1977 ^a	1983 ^b
México	896	605
Francia	675	595
U.R.S.S.	490	495
China	354	410
Mongolia	308	265
Sudáfrica	288	290
España	255	196
Reino Unido	217	231
Tailandia	195	110
E.U.A.	149	125
Checoslovaquia	90	72
Alemania Democrática	90	86
Canadá	72	61
Alemania Federal	66	56
Otros	136	92
TOTAL	4281	3689

Fuente: a.Ref. 24, b.Ref. 26

TABLA 2.6

RESERVAS PROBADAS MUNDIALES DE FLUORITA PARA 1983

P A I S	MILLONES DE TONELADAS
México	60
Sudáfrica	46
Otras regiones de Africa	39
E.U.A.	28
U.R.S.S.	31
Reino Unido	25
España	22
Italia	12
Canadá	9
Francia	16
China Popular	11
Otros	41
TOTAL	340

Fuente: Ref. 26

CAPITULO 3

ACTIVIDAD ECONOMICA DE LA INDUSTRIA DE COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO

En este capítulo se presentan los factores más importantes de la actividad económica de la industria de compuestos fluorados en el país como son: producción, importación, exportación, consumo aparente, precios, balanza comercial, superávit/déficit y una comparación económica del sector de compuestos fluorados con la industria química mexicana.

Con lo anterior se pretende presentar un panorama general de la historia de la actividad económica de la industria de compuestos fluorados.

En el presente estudio se observa que la actividad económica de la industria de compuestos fluorados ha sufrido las consecuencias de la contracción económica tanto nacional como internacional, sin embargo se considera que en términos generales en los próximos años va a presentarse un mayor dinamismo en la actividad económica de esta industria, el cual será limitado a sectores donde se justifiquen económicamente las inversiones. En la figura 3.1 se presenta un resumen gráfico de los principales renglones de la actividad económica de la industria de compuestos fluorados.

3.1 PRODUCCION

La producción promedio nacional de la industria de compuestos fluorados en los últimos siete años fué de 994 mil toneladas anuales lo que representa aproximadamente tres veces el volumen del consumo aparente promedio del mismo período, ésto se debe básicamente a la producción de fluorita y ácido fluorhídrico que representan aproximadamente el 89.4% y el 7.1% respectivamente del volumen total de la producción de compuestos fluorados en el país. A continuación se presenta una breve reseña en cuanto a la producción de los compuestos fluorados de mayor importancia económica en México (REFS. 26,38,49,50 y 51).

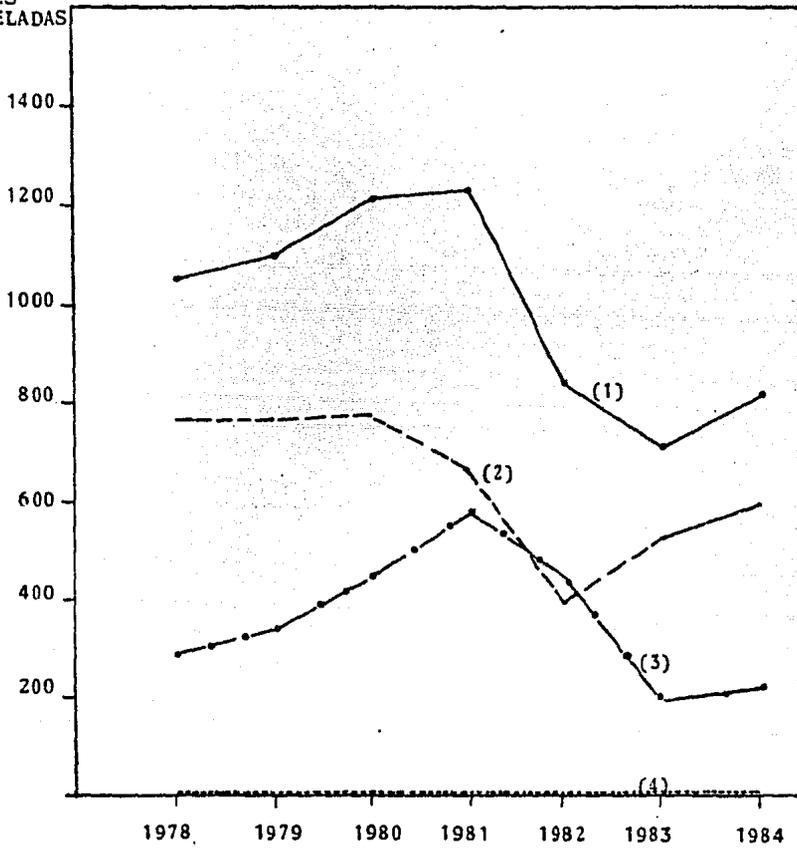
A. FLUORITA (CaF_2)

La producción de la fluorita se inició en México en 1939 con treinta mil toneladas anuales, a partir de este año el

FIGURA 3.1

PRODUCCION, EXPORTACION, IMPORTACION Y
CONSUMO APARENTE DE COMPUESTOS FLUO-
RADOS EN MEXICO.

VOLUMEN
MILES
TONELADAS



—●— Producción
- - - Exportación
—■— Consumo Aparente
..... Importación.

Fuentes: (1) Refs. 26, 38, 49, 50 y 51
(2) Ref. 17
(3) Elaborada a partir de
las gráficas (1), (2) y
(4)
(4) Ref. 18

crecimiento de la producción promedio anual fue de 3.6% -- hasta 1960, iniciándose en esta fecha un crecimiento promedio del 18% anual hasta 1978. Este desarrollo de la producción, se explica por la gran expansión y demanda comercial de los compuestos creados en la década de los sesentas y - parte de los setentas.

En los últimos siete años la producción promedio de fluorita fué de ochocientas ochenta y nueve mil toneladas anuales. De 1978 a 1981 el crecimiento promedio fué de alrededor del 5% anual. A partir de 1982 el auge de la producción de fluorita se detuvo e incluso se redujo en un 34% - con respecto a 1981, como consecuencia de la contracción - económica nacional e internacional (REF.26).

La distribución de la producción por grados de fluorita en promedio respecto a los últimos siete años es como sigue: - grado ácido 51%, grado metalúrgico 38% y grado cerámico 11%.

Hasta la década de los cincuentas la producción más importante de fluorita era grado metalúrgico, a raíz de las investigaciones concretadas en el desarrollo de sustancias químicas de interés económico, la fluorita grado ácido --- desplazó a los otros grados. En la tabla 3.1 se presentan los datos de producción nacional de fluorita en sus diferentes grados de 1978 a 1984.

Las proyecciones hacia el futuro realizadas por el -

Instituto Mexicano de la Fluorita, A.C., indican que la producción de fluorita, se recuperará cuando menos en un 51 - promedio anual, por lo que se espera que para 1985 el volumen de la producción ascienda a más de setecientas mil toneladas y a más de ochocientas mil toneladas en 1987.

TABLA 3.1

PRODUCCION DE FLUORITA EN MEXICO DE 1978 A 1984 (MLS.TONS./AÑO).

GRADO / AÑO	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Metalúrgico	386	347	442	501	272	159	318
Cerámico	116	199	110	108	54	55	36
Acido	461	446	552	508	409	391	348
TOTAL	961	996	1104	1117	735	605	702

Fuente: Ref. 26

B. ACIDO FLUOSILICICO (H_2SiF_6)

El ácido fluosilícico se obtiene como subproducto del proceso de producción del ácido fosfórico y fertilizantes fosfatados a partir de la fluorapatita o roca fosfórica.

En México la producción total de ácido fluorhídrico se

desecha después de un costoso tratamiento de neutralización la tabla 3.2 presenta la producción de 1983 de ácido fluosilícico en México.

TABLA 3.2

PRODUCCION DE ACIDO FLUOSILICICO EN MEXICO, POR FERTILIZANTES MEXICANOS EN SUS PLANTAS DE FOSFATOS EN 1983 (TONS.).

P L A N T A S	PRODUCCION ACIDO FLUOSILICICO AL 100% EN PESO.
Queretaro,Qro.	6,750
Cuautitlan,Edo. de Mex.	3,000
San Luis Potosí,S.L.P.	1,815
TOTAL	11,615

Fuente: Ref. 50

C. ACIDO FLUORHIDRICO (HF)

El volumen de la producción promedio del ácido fluorhídrico en los últimos siete años es de alrededor de setenta mil toneladas anuales. De 1978 a 1981 tuvo un crecimiento promedio del 7% anual, este crecimiento expresa de manera clara el rápido desarrollo de la industria química del fluor.

Durante el año de 1982, se hicieron notorios los fenómenos que marcan la etapa de crisis económica nacional e internacional, concretándose en una reducción de la producción del ácido fluorhídrico de 5.5% respecto de 1981.

Sin embargo, todas las posibilidades fundadas en las investigaciones y en el progreso tecnológico alcanzado en los compuestos químicos fluorados de importancia económica, son en el sentido de que continuará creciendo la producción de ácido fluorhídrico.

En la tabla 3.3 se presenta la producción de ácido fluorhídrico de 1978 a 1984.

TABLA 3.3

PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO EN MEXICO DE 1978 A 1984.

A Ñ O	C A N T I D A D (TONS.)
1978	58
1979	68
1980	72
1981	73
1982	69
1983	74
1984	79

Fuente: Refs. 1, 26, 38, y 51

D. FLUORURO DE ALUMINIO (AlF_3)

La producción del fluoruro de aluminio en 1981 alcanzó la cifra de 30,000 toneladas lo que representa un crecimiento del 27% respecto a 1978. Este notable incremento se debió, además del crecimiento normal de la industria química, al crecimiento de la industria de la construcción donde es utilizado el aluminio. A raíz de la contracción económica de 1982 la producción de fluoruro de aluminio se redujo en un 23% respecto de 1981. La tabla 3.4 presenta los datos de producción de fluoruro de aluminio de 1978 a 1979.

TABLA 3.4

PRODUCCION DE FLUORURO DE ALUMINIO EN MEXICO DE 1978 A 1984.

A Ñ O	C A N T I D A D (TONS.)
1978	22
1979	25
1980	28
1981	30
1982	23
1983	22
1984	21

Fuente: Refs. 1 y 51

Se estima que para el futuro la producción de fluoruro de aluminio se incrementará e incluso posiblemente sobrepase ampliamente la demanda interna, debido a que la empresa Fertilizantes Mexicanos cuenta con un proyecto de producción de fluoruro de aluminio que probablemente arrancará en 1986.

E. SALES PURAS

La producción de sales puras (fluoruro de sodio, fluoruro de litio, fluoruro de potasio y fluoruro de magnesio) es relativamente nueva en México ya que se inició a partir de 1977, con una producción promedio agregada en los últimos 3 años de mil quinientas toneladas anuales (REF.51).

La producción de estas sales no alcanza a cubrir la demanda nacional. (No se encontraron datos en la literatura disponible sobre la producción específica de cada una de las sales).

F. SALES DE BORO

Igualmente las sales de boro (fluoborato de potasio, fluoborato de sodio, fluoborato de amonio y fluoborato de plomo), se producen en México a partir de 1977, con una producción promedio agregada de dos mil toneladas anuales aproximadamente (REF. 51).

La producción de los fluoboratos cubre la demanda nacional. (No se encontraron datos en la literatura disponible sobre la producción específica de cada una de las sales)

G. SALES DE SILICIO

La producción de fluosilicatos (Fluosilicato de sodio, ---- fluosilicato de potasio y fluosilicato de magnesio) es prácticamente nueva en México ya que se inició en junio de 1984 por la compañía Química Irsa. No se encontró información en la literatura disponible respecto a datos de producción, -- sin embargo los proyectos de producción son en el sentido de cubrir la demanda nacional. Considerando el volumen promedio de las importaciones de estos compuestos en los últimos siete años, la demanda nacional sería de alrededor de mil quinientas toneladas anuales. (REFS. 18 y 51)

H. COMPUESTOS ORGANICOS.

Los únicos compuestos orgánicos que se producen en México, son los clorofluorometanos:

- Triclorofluorometano (Freón 11)
- Diclorodifluorometano (Freón 12)
- Diclorofluorometano (Freón 21)
- Clorodifluorometano (Freón 22)

Estos se produjeron a partir de 1963 con una capacidad de -

1,000 toneladas anuales hasta 1970 que se incremento a --- 2,000 toneladas, para 1981 se tenía una capacidad de 10,000 toneladas anuales. Este notable incremento se debió además del crecimiento normal de la industria química de estos -- años, al descubrimiento de nuevas aplicaciones para estos- productos.

De la producción total, el diclorodifluorometano (freón 12) representa el 62% en promedio anual y agregadamente el -- triclorofluorometano (freón 11), diclorofluorometano (fre- ón 21) y el clorodifluorometano (freón 22) el 38% anual en promedio.

Para el futuro se estima que la producción sobrepasará la demanda nacional, considerando los proyectos ya menciona-- dos del grupo CYDSA que plantean una ampliación de aproxi-- madamente 10,000 toneladas anuales de clorofluorometanos.- Estos proyectos posiblemente queden concluidos en el año - de 1986, con lo que se iniciará la exportación de freones- a gran escala (REF.51).

3.2 IMPORTACION.

Las importaciones promedio de los últimos siete años fueron de alrededor de 2,932 toneladas anuales con un valor prome-- dio de 3,690 miles de dolares anuales. De 1978 a 1981 el-

crecimiento total de éstas fué de alrededor del 7% promedio-anual. De 1982 a la fecha las importaciones disminuyeron en un 34% promedio anual. La irregularidad de las importaciones hacen casi imprevisible su trayectoria, por lo que para pronosticar en el futuro se tendrán que realizar estudios de demanda más profundos así como tomar en cuenta las políticas y reglamentos que en materia de importaciones se encuentren vigentes.

Considerando que no se ha logrado la integración en todos los renglones de la industria química del fluor, se prevé que se continuarán importando los compuestos no producidos y cuyos mercados no justifiquen su elaboración económica. En la figura 3.2 se presentan el valor y el volumen totales de las importaciones de los últimos siete años y en las tablas 3.5- y 3.6 se presentan las importaciones por producto para el mismo período (REF.18).

3.3 EXPORTACIONES

La exportación de compuestos fluorados se inició en 1939 con la explotación de las minas de fluorita. Durante este año la exportación fué de veinticinco mil toneladas.

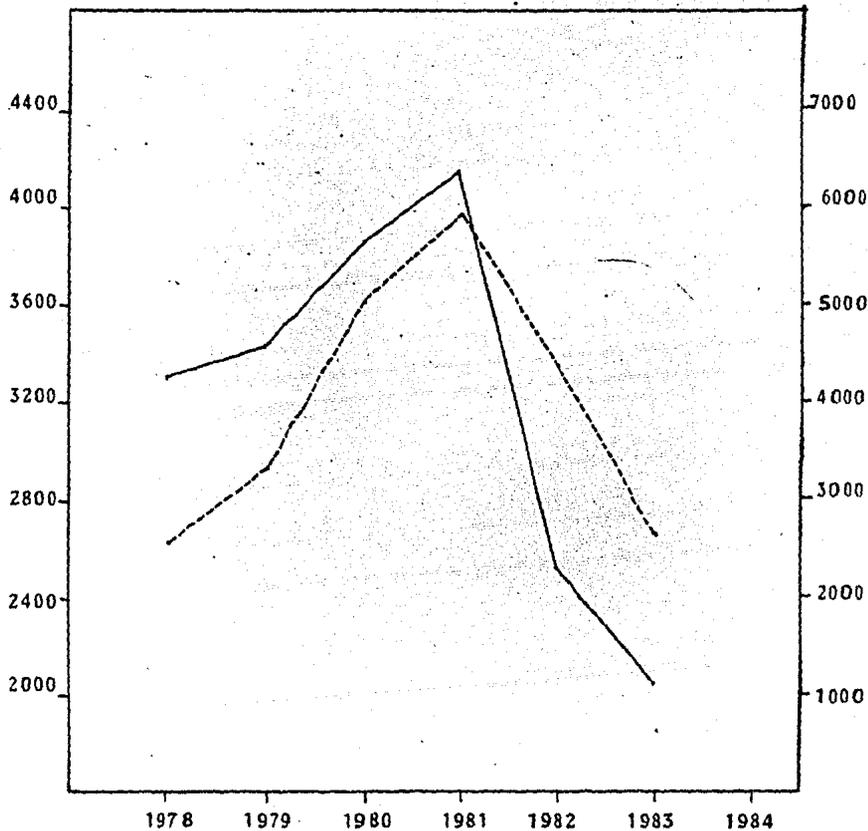
Hasta 1963, el volumen de las exportaciones representaba aproximadamente el 85% del total de la fluorita extraída y --

FIGURA 3.2

IMPORTACION TOTAL DE COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO.

VOLUMEN
(TONELADAS)

VALOR
MILES
(DLS.)



— Volumen
- - - Valor

FUENTE: REF. 18

TABLA 3.5

IMPORTACION POR PRODUCTO DE COMPUESTOS INORGANICOS FLUORADOS DE 1978 A 1984

P R O D U C T O	1 9 7 8		1 9 7 9		1 9 8 0		1 9 8 1		1 9 8 2		1 9 8 3		1 9 8 4	
	VOLUMEN (TON)	VALOR (DOLLS)												
ACIDO FLUORHIDRICO	42	16	22	14	233	316	227	114	4	12	663	768	-	-
DIFLUORURO DE AMONIO	-	-	-	-	-	-	54	70	-	-	-	-	-	-
FLUORALUMINATOS (CRIOLITA)	332	54	465	155	313	175	73	43	129	82	46	41	21	20
FLUORURO DE AMONIO	107	71	79	122	76	200	298	341	114	116	-	-	-	-
FLUORURO DE CERIO	-	-	47	244	42	227	100	578	102	651	-	-	29	190
FLUORURO DE LITIO	1	3	-	-	-	-	2	6	-	-	1	4	-	-
FLUORURO DE MAGNESIO	3	4	3	5	3	7	9	13	4	7	1	2	1	2
FLUORURO DE POTASIO	8	16	35	58	26	80	27	91	22	48	3	8	14	39
FLUORURO DE SODIO	2	7	10	22	10	25	57	43	10	0	16	28	6	21
FLUOROSILICATO DE POTASIO	418	166	396	158	584	230	521	115	189	71	186	75	138	50
FLUOROSILICATO DE SODIO	1,321	386	1,246	313	1,377	306	1,146	280	832	198	814	210	660	141
FLUOROSILICATO DE MAGNESIO	6	4	8	6	2	1	3	3	-	-	1	1	-	-
TRIFLUORURO DE BORO	47	237	51	261	53	278	57	310	60	358	30	174	19	110
S U B T O T A L	2,287	964	2,362	1,368	2,719	1,933	2,574	2,007	1,457	1,551	1,761	1,311	828	573
T O T A L	3,318	2,671	3,433	3,442	3,871	4,098	4,164	5,910	2,526	4,348	2,065	2,618	1,148	1,824

Fuente: Referencia 18

TABLA 3.6
 IMPORTACION POR PRODUCTO DE COMPUESTOS ORGANICOS FLUORADOS DE 1978 A 1984

P R O D U C T O	1 9 7 8		1 9 7 9		1 9 8 0		1 9 8 1		1 9 8 2		1 9 8 3		1 9 8 4	
	VOLUMEN (TON)	VALOR (DOLLS)												
2BRCNO-2CLORO-1,1,TRIFLUOROETANO	22	539	23	596	36	1,341	36	1,292	20	612	22	715	21	703
CLORO DIFLUOROETANO	5	9	7	12	18	34	10	17	18	36	1	2	-	-
CLORO PENTAFLUROETANO	16	51	17	62	13	60	24	127	15	82	18	126	16	113
DICLORO FLUROETANO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2
DICLORO TETRAFLUROETANO	69	99	87	129	91	145	106	207	122	339	-	-	39	100
DIFLUOROETANO	-	-	9	9	8	17	2	6	3	11	4	16	6	41
TRICLORO TRIFLUOROETANO	150	216	236	326	291	441	389	709	285	512	214	338	159	255
CLORO DIFLUOROMETANO	198	347	54	95	46	81	50	108	51	154	5	16	-	-
DICLORO DIFLUOROMETANO	416	337	607	806	628	921	914	1,323	510	949	38	88	9	21
DICLORO MONOFLUORMETANO	1	1	3	5	3	3	32	72	31	72	-	-	-	-
TRICLORO FLUROMETANO	154	108	25	34	18	22	27	62	14	30	3	5	8	16
S U B T O T A L :	1,031	1,707	1,068	2,074	1,152	3,065	1,590	3,923	1,069	2,797	304	1,306	260	1,251

Fuente: Ref. 18

procesada en sus diferentes grados. A partir de 1963, el volumen de las exportaciones de fluorita, se vió disminuido, - esta reducción se debe a que se inició la producción de ácido fluorhíco a partir de fluorita en el país, sin embargo en ese mismo año, el valor total de las exportaciones de compuestos fluorados aumentó casi al doble a consecuencia de la iniciación de las ventas al exterior del 90% aproximadamente de la producción de ácido fluorhídrico.

En los últimos siete años el volumen promedio de productos - fluorados exportados fué de seiscientas cuarenta y dos mil - toneladas anuales, de las cuales el 90.2% y el 9.7% corresponden a la fluorita y al ácido fluorhídrico respectivamente. Por lo que se refiere al valor de las exportaciones el promedio de los últimos siete años fué de ciento seis millones de dolares anuales, correspondiendo el 45.7% y el 54.2% a la -- fluorita y al ácido fluorhídrico respectivamente (REF.17).

De 1978 a 1981 las exportaciones de fluorita y ácido fluorhí drico mantuvieron un crecimiento satisfactorio, éste fué cortado en 1982. La disminución del valor de las exportaciones - obedeció básicamente, a la difícil situación económica del - mercado internacional, sin embargo, las expectativas de comercialización al exterior se pueden considerar optimistas, - por una parte porque México cuenta con las mayores reservas - probadas de fluorita y por otra parte porque en algunos renglones de la industria química de compuestos fluorados -

existen excedentes de la demanda interna, como es el caso -- del fluoruro de aluminio, bifluoruro de amonio y los freones que aunque mínimamente ya iniciaron su exportación. En la figura 3.3 se presentan las exportaciones totales y en la tabla 3.7 se presentan las exportaciones por producto de los -- últimos siete años.

3.4 CONSUMO APARENTE.

El consumo aparente de productos fluorados en el país fué de trescientos cincuenta y cuatro mil toneladas promedio anual de los últimos siete años, correspondiendo el 86.54% a la -- fluorita, el 4.0% al ácido fluorhídrico y el 9.5% a los demás compuestos fluorados. El consumo aparente de fluorita en los últimos tres años no muestra una realidad de la demanda, dado que aproximadamente el 11% anual se acumula en inventarios. Para el caso del ácido fluorhídrico el consumo aparente es un índice muy cercano a la realidad de la demanda deméstica, ya que para este producto es difícil y costoso mantener grandes inventarios.

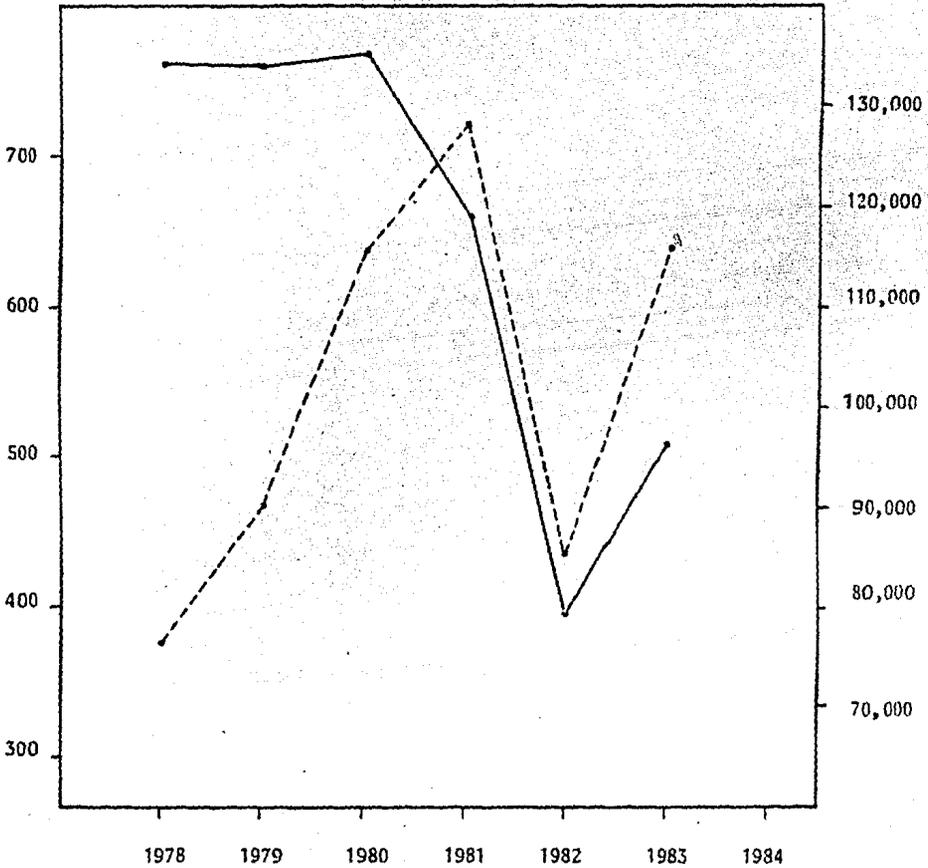
Respecto a los demás compuestos fluorados no producidos en -- México, se puede considerar que el consumo aparente, básicamente dado por las importaciones es un índice muy cercano a la demanda nacional. En la tabla 3.8 y 3.9 se muestran el -- consumo aparente de los compuestos fluorados inorgánicos y-

FIGURA 3.3

EXPORTACION TOTAL DE COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO.

VOLUMEN
(MILES TONELADAS)

VALOR
(MILES DLS)



— Volumen
- - - Valor

Fuente: Ref. 17

3-4

TABLA 3.7
EXPORTACION DE COMPUESTOS FLUORADOS POR PRODUCTO DE 1978 A 1984

P R O D U C T O	1 9 7 8		1 9 7 9		1 9 8 0		1 9 8 1		1 9 8 2		1 9 8 3		1 9 8 4	
	VOLUMEN (TON)	VALOR (DOLLS)												
FLUORITA ($+97\% C_0F_2$)	275,899	23,362	275,493	21,822	340,000	39,461	297,813	38,612	176,398	19,290	326,234	22,626	282,745	29,123
FLUORITA ($-97\% C_0F_2$)	436,371	19,185	433,246	26,030	382,940	26,469	307,117	27,856	171,223	12,196	110,491	7,591	260,758	18,253
ACIDO FLUORHIDRICO	51,169	34,083	52,785	42,331	48,345	50,188	55,273	62,339	46,080	54,370	82,509	84,149	76,536	78,057
FLUORURO DE ALUMINIO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,036	1,421	4,536	3,166
FLUORURO DE SODIO	88	54	15	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BIFLUORURO DE AMONIO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	-	-
CLOROFLUOROMETANOS	67	75	66	32	44	63	35	68	-	-	21	16	34	27
T O T A L	763,594	76,759	761,605	90,259	771,329	116,181	660,238	128,875	393,701	85,856	521,294	115,806	624,609	128,626

Fuente: Referencia 17

TABLA 3.8
CONSUMO APARENTE DE COMPUESTOS FLUORADOS INORGANICOS
(TONELADAS)

COMPUESTOS INORGANICOS	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
FLUORITA	248730	287261	381060	512070	387379	168275	158497
ACIDO FLUORHIDRICO	6863	15243	23888	17954	22924	7846	2464
BIFLUORURO DE AMONIO	187	187	187	241	187	184	187
CRIOLITA	332	465	313	73	129	46	21
FLUORURO ALUMINIO	22000	25000	28000	30000	23000	19964	14464
FLUORURO AMONIO	107	79	76	298	114	-	-
FLUORURO DE CERIO	-	47	42	100	102	-	29
FLUORURO DE LITIO	188	187	187	189	187	188	187
FLUORURO DE MAGNESIO	190	190	190	196	191	188	188
FLUORURO DE POTASIO	195	222	213	214	209	190	201
FLUORURO DE SODIO	664	745	760	807	760	766	756
FLUOROSILICATO DE POTASIO	418	396	584	521	180	136	138
FLUOROSILICATO DE SODIO	1321	1246	1377	1146	832	814	660
FLUOROSILICATO DE MAGNESIO	6	8	2	3	-	1	--
TRIFLUORURO DE BORO	47	51	53	57	60	30	19
S U B T O T A L	281248	313327	436932	563869	436254	198628	179811

Fuente: Elaborado a partir de los datos de producción, importación y exportación antes citados.

TABLA 3.9
 CONSUMO APARENTE DE COMPUESTOS FLUORADOS ORGANICOS
 (TONELADAS)

COMPUESTOS ORGANICOS	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
2BROMO-2CLORO-1,1,1 TRI- FLUOROETANO.	22	23	36	36	20	22	21
CLORO DIFLUOROETANO	5	7	18	10	18	1	--
CLOROPENTAFLUOROETANO	16	17	13	24	15	18	16
DICLOROFLUOROETANO	--	--	--	--	--	--	2
DICLOROTETRAFLUOROETANO	69	87	91	106	122	--	39
DIFLUOROETANO	--	9	8	2	3	4	6
TRICLORO TRIFLUOROETANO	150	236	291	389	285	214	159
CLORO DIFLUOROMETANO 22	451	307	806	1317	1318	1272	1267
DICLORO DIFLUOROMETANO 12	1589	1781	4304	9612	9243	8750	8708
DICLORO FLUOROMETANO 21	254	256	763	1298	1297	1266	1266
TRICLORO FLUOROMETANO 11	407	278	778	1293	1280	1269	1274
S U B T O T A L	2963	3001	7108	14087	13601	12816	12758
T O T A L	284211	316328	444040	577956	449855	211444	192569

Fuente: Elaborado a partir de los datos de producción, importación y exportación antes citados.

orgánicos respectivamente de los últimos siete años.

Proyectando hacia el futuro y considerando que la industria química de compuestos fluorados seguirá creciendo, se espera que la demanda se incremente.

3.5 PRECIOS

Los precios de la fluorita estuvieron fijados como una política proteccionista para los pequeños productores, de 1982 a 1983, esto hizo que se perdieran algunos mercados internacionales ya que el precio nacional era superior al de algunos productores internacionales, pero a partir de enero de 1984 se liberaron, reduciéndose a los niveles de los precios internacionales.

Los precios de los diferentes productos de la industria química de compuestos fluorados están básicamente conducidos por los precios internacionales ya que la mayoría se exportan o importan. Tomando como base el valor de las exportaciones e importaciones para determinar los precios de los compuestos fluorados se observa una trayectoria muy semejante entre sí para la mayoría. Las tablas 3.10 y 3.11 presentan los precios de los compuestos fluorados inorgánicos y orgánicos respectivamente para los últimos siete años.

TABLA 3.10

PRECIOS DE COMPUESTOS FLUORADOS INORGANICOS.
(DLS/KG)

P R O D U C T O	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
FLUORITA (más 97% CaF ₂)	0.08	0.08	0.12	0.13	0.11	0.08	0.10
FLUORITA (menos 97% CaF ₂)	0.04	0.06	0.07	0.09	0.07	0.07	0.07
ACIDO FLUORHIDRICO	0.66	0.80	1.04	1.13	1.18	1.01	1.02
BIFLUORURO DE AMONIO	-	-	-	1.30	-	-	-
FLUOROALUMINATOS (CRIOLITA)	0.16	0.33	0.56	0.59	0.63	0.89	0.95
FLUORURO DE AMONIO	0.66	1.54	2.63	1.15	1.02	-	-
FLUORURO DE CERIO	-	5.19	5.40	5.78	6.38	-	6.55
FLUORURO DE LITIO	3.00	-	-	3.00	-	4.00	-
FLUORURO DE MAGNESIO	1.33	1.66	2.33	1.44	1.75	2.00	2.00
FLUORURO DE POTASIO	2.00	1.66	3.08	3.37	2.18	2.66	2.78
FLUORURO DE SODIO	3.50	2.20	2.50	0.76	0.80	1.75	3.5
FLUROSILICATO DE POTASIO	0.39	0.40	0.41	0.23	0.39	0.40	0.36
FLUROSILICATO DE SODIO	0.29	0.26	0.28	0.25	0.24	0.26	0.25
FLUROSILICATO DE MAGNESIO	0.60	0.75	0.50	1.00	-	1.00	-
TRIFLUORURO DE BORO	5.04	5.12	5.25	5.44	5.97	5.80	5.79

PRECIOS CORRIENTES INTERNACIONALES.

Fuente: Elaborada a partir de las referencias 17 y 18

TABLA 3.11
 PRECIOS DE COMPUESTOS FLUORADOS ORGANICOS.
 (DLLS/KG)

P R O D U C T O	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
2 BROMO-2 CLORO-1,1,1 TRI FLUOROETANO.	24.50	25.91	37.25	35.88	30.60	32.50	33.47
CLORO DIFLUOROETANO.	1.80	1.71	1.88	1.70	2.00	2.00	
CLORO PENTAFLUROETANO.	3.18	3.65	4.62	5.29	5.46	7.00	7.18
DICLORO FLUROETANO.	-	-	-	-	-	-	1.0
DICLORO TETAFLUROETANO.	1.43	1.48	1.59	1.95	2.77	-	2.5
DIFLUROETANO.	-	1.00	2.12	3.00	3.67	4.00	6.83
TRICLOROTRI FLUROETANO.	1.44	1.38	1.51	1.82	1.79	1.58	1.60
CLORO DIFLUOROETANO.	1.75	1.75	1.76	2.17	3.02	3.21	-
DICLORO DIFLUOROMETANO.	0.81	1.32	1.46	1.44	1.86	2.31	2.33
DICLORO FLUOROMETANO.	1.00	1.66	1.00	2.25	2.30	-	-
TRICLORO FLUOROMETANO.	0.70	1.36	1.22	2.29	2.14	1.66	2.00

PRECIOS CORRIENTES INTERNACIONALES.

Fuente: Elaborada a partir de las referencias 17 y 18

3.6 BALANZA COMERCIAL.

La balanza comercial de la industria de compuestos fluorados es favorable, ya que aunque sólo se exportan básicamente --- tres o cuatro productos fluorados y se importan aproximada--- mente veinticuatro diferentes compuestos fluorados, el valor--- total de las exportaciones supera al valor de las importacio--- nes. En la tabla 3.12 se presenta la balanza comercial de la industria de compuestos fluorados de 1978 a 1984.

3.7 SUPERAVIT/DEFICIT.

Durante los últimos siete años el volumen de las exportacio--- nes ha sido superior al de las importaciones ya que las im--- portaciones totales de compuestos fluorados representan me--- nos del 1% del total de las exportaciones esto se debe a los grandes volúmenes de fluorita y ácido fluorhídrico exporta--- dos.

Proyectando hacia el futuro se considera que se incrementará el superávit, por el aumento en las exportaciones tanto de - fluorita y ácido fluorhídrico como también por el inicio de - nuevos productos de exportación como son los clorofluorometa - nos y otros. En la tabla 3.13 se presenta el superávit/défi - cit de la industria de compuestos fluorados para los últimos siete años.

TABLA 3.12

BALANZA COMERCIAL DE LA INDUSTRIA DE COMPUESTOS FLUORADOS
(MILLONES DE DOLARES)

AÑO	EXPORTACION	IMPORTACION.	SALDO
1978	77	2.7	74.3
1979	90	3.4	86.6
1980	116	5.0	111.0
1981	129	5.9	123.1
1982	86	4.3	81.7
1983	116	2.6	113.4
1984	129	1.8	127.2

Fuente: Refs. 17 y 18

TABLA 3.13

SUPERAVIT/DEFICIT DE LA INDUSTRIA DE COMPUESTOS FLUORADOS
(MILES DE TONELADAS)

AÑO	EXPORTACION	IMPORTACION	SALDO
1978	765	3	762
1979	762	3	759
1980	771	4	767
1981	660	4	656
1982	394	3	391
1983	521	2	519
1984	624	1	623

Fuente: Refs. 17 y 18

3.8 COMPARACION ECONOMICA DEL SECTOR DE COMPUESTOS FLUORADOS COM PUESTOS FLUORADOS CON LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA.

El sector industrial de compuestos fluorados, como componente de la industria química del país se encuentra en estrecha vinculación con el comportamiento y desarrollo de la economía del país. Por lo que es importante situar dentro del contexto económico de la industria química del país al sector industrial de compuestos fluorados.

3.8.1 COMPARACION DEL VALOR DE LA PRODUCCION

En la tabla 3.14 se presenta el valor de la producción del sector de compuestos fluorados y en la tabla 3.15 se realiza una comparación del valor de la producción del sector de compuestos fluorados con el valor de la producción total de la industria química del país. De la última tabla mencionada se desprende que el sector de compuestos fluorados tiene una participación promedio anual del 3.4% considerando la producción de fluorita del valor total de la producción de la industria química mexicana y el 1.9% promedio anual excluyendo la producción de fluorita.

El valor de la producción de compuestos fluorados es significativo para un sector de desarrollo inicial dentro de la industria química y el procesamiento de

TABLA 3.14

VALOR DE LA PRODUCCION DE LOS DIFERENTES COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO
(MILLONES DE DOLARES)²

PRODUCTO / AÑO	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Fluorita 97%CaF ₂	36.88	35.68	66.24	66.04	44.99	31.28	34.80
Fluorita 97%CaF ₂	20.08	32.76	38.64	54.81	22.82	14.98	24.78
Acido fluorhídrico	38.28	54.40	74.88	86.14	81.42	74.74	80.58
Fluoruro de Aluminio	12.10	14.25	16.52	16.80	14.03	15.07	14.38
Clorofluorometanos ¹	1.70	2.90	2.46	19.90	21.00	19.80	21.60
Sales puras ¹	3.70	2.76	3.96	2.79	2.37	3.21	4.14
Sales de boro ¹	3.60	3.70	3.96	4.80	4.90	5.00	5.20
Sales de silicio ¹	-	-	-	-	-	-	0.83
T. O T A L	116.34	146.45	206.66	231.28	193.98	164.08	186.31

Fuente: Elaborada a partir de las tablas 3.10 y 3.11 y de la referencia 1.

Notas: (1) calculados a partir de precio promedio para la producción total.

(2) Cifras en millones de dolares corrientes

TABLA 3.15

COMPARACION DEL VALOR DE LA PRODUCCION DEL SECTOR DE COMPUESTOS FLUORADOS CON EL VALOR DE LA PRODUCCION DE LA INDUSTRIA QUIMICA DE MEXICO.
(MILLONES DE PESOS)

C O N C E P T O / A Ñ O	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Valor de la producción del sector de compuestos fluorados <u>incluyen</u> do fluorita.	2649	3341	4743	5669	11142	19734	31790
Valor de la producción del sector de compuestos fluorados <u>excluyen</u> do fluorita.	1352	1779	2335	2707	7247	14108	21624
Valor de la producción de la Industria Química del país.	83550	104100	135237	175620	297000	680000	741200
% de la participación del sector de compuestos fluorados <u>incluyen</u> do fluorita.	3.2	3.2	3.5	3.2	3.8	2.9	4.3
% de participación del sector de compuestos fluorados <u>excluyendo</u> - fluorita.	1.6	1.7	1.7	1.5	2.4	2.1	2.9

Fuente: Elaborada con datos de la tabla 3.13 y con datos de la referencia 1

materias primas básicas a productos de mayor valor agregado podría aumentar la importancia relativa del sector en este rubro.

3.8.2 EXPORTACIONES COMPARATIVAS

La tabla 3.16 presenta una comparación de las exportaciones del sector de compuestos fluorados con las exportaciones totales de la industria química del país. En ésta se observa que la participación promedio anual de las exportaciones del sector de compuestos fluorados con respecto a las exportaciones totales de la industria química nacional es de aproximadamente el 15.3% considerando las exportaciones de fluorita y del 8.2% excluyendo las exportaciones de fluorita. En valor representa una participación promedio anual de 58.6 millones de dolares sin considerar las exportaciones de fluorita.

La importancia del sector como productor de materias primas de exportación es notable y por lo tanto, su potencial como generador de divisas, lo cual deberá ser tomado en cuenta en cualquier programa de reestablecimiento del equilibrio económico del país. Por otra parte, este hecho sugiere el estudio de desarrollar la industria química del fluor para la exportación.

TABLA 3.16
EXPORTACIONES COMPARATIVAS
(MILLONES DE DOLARES)

CONCEPTO / AÑO	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Exportaciones de com- puestos fluorados in- cluyendo fluorita.	76.76	90.26	116.18	128.87	85.86	115.81	128.63
Exportación de com- puestos fluorados ex- cluyendo fluorita.	34.21	42.42	50.25	62.41	54.37	85.59	81.25
Exportaciones tota- les de la Industria- Química.	420.40	473.00	704.70	878.00	757.00	861.00	917.00
% de participación - del sector de com- puestos fluorados in- cluyendo fluorita.	18.3	19.1	16.5	14.7	11.3	13.4	14.0
% de participación -- del sector de com- puestos fluorados ex- cluyendo fluorita.	8.1	8.96	7.13	7.10	7.18	9.94	8.9

Fuente: Referencias 1, 17 y 38.

3.8.3 IMPORTACIONES COMPARATIVAS

En la tabla 3.17 se presenta una comparación de las importaciones del sector de compuestos fluorados con respecto a las importaciones totales de la industria química del país. De ésta se desprende que la participación del sector de compuestos fluorados es aproximadamente el 0.22% promedio anual respecto a las importaciones totales de la industria química del país.

La baja participación de los compuestos fluorados en las importaciones de productos químicos es un punto adicional para señalar que el mercado interno de este tipo de productos no está totalmente desarrollado y es uno de los puntos que más adelante se señalan como críticos para el sector.

TABLA 3.17
 IMPORTACIONES COMPARATIVAS
 (MILLONES DE DOLARES)

CONCEPTO / AÑO	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Importaciones del sector de compuestos fluorados.	2.7	3.4	5.0	5.9	4.3	2.6	1.8
Importaciones totales de la Industria Química de México.	1289.5	1618.4	2204.0	2251.1	1348.6	1180.1	1613.2
% de participación del sector de compuestos fluorados.	0.21	0.21	0.23	0.26	0.32	0.22	0.11

Fuente: Referencia 1, 18 y 38

CAPITULO 4

ESTRUCTURA DE LA PLANTA PRODUCTIVA DE LOS COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO

En este capítulo se presentan los aspectos más relevantes que caracterizan a la planta productiva de compuestos fluorados en México, como son: La capacidad instalada, estructura de empresa, sistema de comercialización, localización de empresas y aspectos críticos fundamentales.

4.1 CAPACIDAD INSTALADA

En la actualidad existen en México veintiocho empresas productoras de compuestos fluorados, con una capacidad instalada

total aproximada de 1,558,000 toneladas anuales (REFS. 1, 26, 38, 49, 50 y 51).

Del total de empresas de la industria de compuestos fluorados, veintidos son mineras que se dedican a la extracción y purificación de la fluorita en sus diferentes grados, siendo siete las más grandes con una capacidad total instalada de 1,000,000 toneladas anuales y las otras quince pequeñas empresas mineras que cuentan con una capacidad instalada total de aproximadamente 400,000 toneladas anuales (REF.49). A continuación se enumeran las siete compañías mineras más grandes:

Fluorita de México, S.A.

Ladominica, S.A.

Minera las Cuevas, S.A.

Minera Rio Verde, S.A.

Minerales y Productos Metalúrgicos, S.A.

San Francisco del Oro, S.A.

Zinc de México, S.A.

No existen proyectos de ampliación de la capacidad instalada de producción de fluorita, ya que en los años de mayor auge de la producción de fluorita (1978 a 1981) se utilizó aproximadamente el 80% de la misma y en los últimos 3 años apenas si se ha utilizado alrededor del 55% (REF.49).

Específicamente en lo que se refiere a la industria química de compuestos fluorados, ésta se encuentra concentrada en --

seis empresas con una capacidad instalada total de aproximadamente 158,000 toneladas anuales, siendo el ácido fluorhídrico el de mayor capacidad instalada ya que representa alrededor del 64% del total sin considerar la producción de fluorita.

Los pronósticos en cuanto al crecimiento de la capacidad instalada de la industria de compuestos fluorados son limitados, por una parte porque algunas empresas cuentan con capacidad instalada ociosa que deberán cubrir antes de iniciar nuevas inversiones y por otra parte por la situación económica nacional e internacional, sin embargo como ya se mencionó en capítulos anteriores existen dos proyectos para instalar una planta de producción de fluorometanos y otra de producción de fluoruro de aluminio. En la tabla 4.1 se presenta la capacidad instalada de producción por planta y producto de la industria de compuestos fluorados en el país (REFS. 49,50 y 51).

4.2 Para plantear la estructura de la planta productiva de la industria de compuestos fluorados, se dividió ésta en dos grupos:

El primer grupo lo conforman veintidos empresas mineras que extraen y purifican la fluorita. De éstas, siete concentran una capacidad unitaria promedio de aproximadamente 143,000 toneladas anuales y otras quince que cuentan con una capacidad

TABLA 4.1
CAPACIDAD INSTALADA DE EMPRESAS PRODUCTORAS DE
COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO
1984

E M P R E S A S	CAPACIDAD (TONS./AÑO)
<u>ACIDO FLUORHIDRICO</u>	
Fluorex, S.A.	14,000
Industrias Químicas de México, S.A.	14,000
Quimo Básicos, S.A.	4,000
Química Fluor, S.A.	68,000
Subtotal	101,000
<u>FLUORURO DE ALUMINIO</u>	
Industrias Químicas de México, S.A.	40,000
<u>CLOROFLUOROCARBONOS</u>	
Halocarburos, S.A.	5,000
Quimo Básicos, S.A.	5,000
Subtotal	10,000
<u>SALES PURAS</u>	
Quimo Básicos, S.A.	2,000
<u>SALES DE BORO</u>	
Química Irsa	3,000
<u>SALES DE SILICIO</u>	
Química Irsa	2,000
TOTAL	158,000

Fuente: Ref. 51

unitaria promedio de alrededor de 27,000 toneladas anuales.

Por lo anterior se observa que existe una concentración de la producción de fluorita en siete compañías mineras, ya que la capacidad promedio de una de éstas, es aproximadamente -- cinco veces mayor que la capacidad promedio de una del grupo de las quince empresas mineras (REF.49).

El segundo grupo lo constituyen seis empresas, que propiamente conforman la industria química de compuestos fluorados. - Estas se pueden clasificar de la siguiente forma:

EMPRESAS GRANDES:

Química Fluor, S.A. de C.V.; esta empresa pertenece al consorcio DUPONT, exporta casi en su totalidad su producción de -- ácido fluorhídrico.

Industrias Químicas de México; esta empresa cuenta con 5 empresas filiales, aparte de los compuestos fluorados producen una gran variedad de productos químicos no fluorados.

EMPRESAS MEDIANAS:

Fluorex, S.A.; esta empresa hasta el año de 1983 era filial de Industrias Químicas de México, actualmente pertenece al grupo de la compañía Minera Las Cuevas, S.A., su producción de ácido fluorhídrico básicamente se exporta.

Quimobásicos, S.A.; esta empresa pertenece al grupo CYDSA.

EMPRESAS PEQUEÑAS

- Química Irsa; ésta empresa es independiente.
- Halocarburos; esta empresa es filial de Industrias Químicas de México.'

En la tabla 4.2 y 4.3 se presenta el monto del capital social por empresa y los porcentajes que concentra cada empresa de la capacidad instalada por producto y total respectivamente.

TABLA 4.2

CAPITAL SOCIAL DE EMPRESAS PRODUCTORAS DE
COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO.

1984

E M P R E S A S	CAPITAL SOCIAL MILLONES PESOS
Química Fluor,S.A. de C.V.	800
Industrias Químicas de México,S.A.	315
Fluorex,S.A.	90
Quimobásicos,S.A.	85
Halocarburos,S.A.	(1)
Química Irsa	(1)

(1) no se encontró información en la literatura disponible.

Fuente: Ref. 1 y 51

TABLA 4.3

PORCENTAJE DE PRODUCCION DE COMPUESTOS DE FLUOR
 POR EMPRESA Y POR PRODUCTO EN EL PAIS.

EMPRESA/PRODUCTO	ACIDO FLUORHIDRICO	FLUORURO DE ALUMINIO	CLOROFLUO- ROMETANOS	SALES PURAS	SALES DE BORO	SALES DE SILICIO	% DEL TOTAL DE COMPUES- TOS DE FLUOR
QUIMICA FLUOR, S.A. DE C.V.	67						43
INDS. QUIM. DE MEXICO, S.A.	14	100					34
FLUOREX, S.A.	14						9
QUIMO BASICOS, S.A.	5		50	100			8
QUIMICA IRSA					100	100	3
HALOCARBURONOS, S.A.			50				3
T O T A L	100	100	100	100	100	100	100

Por lo que se refiere a la integración y diversificación de la industria de compuestos fluorados está limitada a la producción de derivados primarios inorgánicos del fluor como son el ácido fluorhídrico, las sales puras, las sales de boro, las sales de silicio y los derivados primarios orgánicos como son los fluorometanos comercialmente llamados freones.

4.3 SISTEMA DE COMERCIALIZACION

La comercialización y distribución de los compuestos fluorados de producción nacional es básicamente directa, esto se explica porque la mayoría de los compuestos no son productos terminados, sino intermedios que propiamente son materias primas para la elaboración de otros productos. Los productos fluorados de importación se adquieren generalmente en forma directa por los consumidores. Sin embargo, existen aproximadamente catorce empresas que importan y distribuyen especialidades químicas fluoradas en el país para consumos menores. En lo relativo a las exportaciones se hacen directamente de los productores nacionales a los consumidores o distribuidores internacionales. En la tabla 4.4 se presentan las empresas distribuidoras de compuestos fluorados en México.

4.4 LOCALIZACION DE LAS EMPRESAS

En la tabla 4.5 y 4.6 se presentan la localización de las

TABLA 4.4

EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE COMPUESTOS FLUORADOS EN MEXICO
1984

EMPRESA	PRODUCTOS
Bolaños y Gardea, S.A.	Fluorita
Cámara Suárez, S.A.	Fluorita, sales puras, sales de silicio.
Celulosa y Derivados	Acido fluorhídrico
Centro Químico, S.A.	Acido fluorhídrico
Ferro Mexicana, S.A.	Fluorita
Helm de México, S.A.	Fluor, sales de silicio, sales puras.
Ind. Minera Mexicana, S.A.	Fluorita
J.T. Baker, S.A.	Acido fluorhídrico, fluorita fluoruro de aluminio, sales puras.
Merck-México, S.A.	Acido fluorhídrico, sales puras.
Olin Química, S.A.	Acido fluorhídrico, sales puras.
Productos Quím. Mardupol, S.A.	Sales puras, sales de silicio.
Productos Químicos Mty., S.A.	Acido fluorhídrico, fluorita, sales puras.
Proveequim, S.A.	Acido fluorhídrico
Rechmy Mexicana, S.A.	Clorofluorocarbonos.

Fuente: Ref. 1 y 51

empresas productoras de fluorita y de compuestos químicos -- fluorados respectivamente. En la primera se puede observar - que las empresas mineras que producen fluorita se encuentran localizadas en el norte y noroeste de la República Mexicana. Esta ubicación ha sido una de las causas de la localización- de las demás compañías productoras de compuestos químicos - fluorados ya que también están localizadas básicamente en el norte del país, con excepción de la empresa Halocarburos, S.A que se encuentra ubicada en el Estado de México, esta empre- sa recibe el ácido fluorhídrico que utiliza como materia pri- ma de la Compañía Industrias Químicas de México que se en--- cuenta en San Luis Potosí.

TABLA 4.5

LOCALIZACION DE EMPRESAS MINERAS PRODUCTORAS DE FLUORITA
EN MEXICO

EM P R E S A	L O C A L I Z A C I O N
Fluorita de México, S.A.	Muzquis, Coahuila
Ladomincia, S.A.	Muzquis, Coahuila
Minera las Cuevas, S.A.	San Luis Potosí, S.L.P.
Minera Rio Verde, S.A.	San Luis Potosí, S.L.P.
Minerales y Prodtos. Metálicos, S.A.	Durango, Durango
San Francisco del Oro, S.A.	Parral, Chihuahua
Zinc de México, S.A.	Parral, Chihuahua

Las quince compañías mineras menores se encuentran básicamente - localizadas en los estados de Zacatecas, San Luis Potosí y Durango.

TABLA 4.6

LOCALIZACION DE LAS EMPRESAS PRODUCTORAS DE COMPUESTOS QUIMICOS -
FLUORADOS EN MEXICO

E M P R E S A	L O C A L I Z A C I O N
Química Fluor, S.A.	Matamoros, Tamaulipas
Industrias Químicas de México, S.A.	San Luis Potosí, S.L.P.
Fluorex, S.A.	Cd. Juárez, Chihuahua
Quimobásicos, S.A.	Monterrey, N.L.
Química Irsa	Gomez Palacio, Durango
Halocarburos, S.A.	Edo. de México.

Fuente Ref. 1 y 51

4.5 ASPECTOS CRITICOS

Dentro de los aspectos críticos que se presentan en el desarrollo, integración y diversificación de la industria de compuestos fluorados en México, se encuentran:

Situación del mercado interno y externo.

Disponibilidad de tecnología.

Contaminación.

4.5.1 SITUACION DEL MERCADO INTERNO Y EXTERNO

Un aspecto crítico importante dentro de la industria de compuestos fluorados lo constituye el bajo desarrollo del mercado internacional. A pesar de la situación privilegiada que el país ocupa como proveedor de materias primas básicas, se tiene capacidad de producción limitada en los productos comercialmente importantes del fluor, con excepción del ácido fluorhídrico. Lo anterior se debe a la poca capacidad del mercado nacional para absorber compuestos de fluor y a las limitaciones que se presentan en el mercado internacional en particular en cuanto a la competitividad se refiere.

De ahí que la integración nacional de la industria de los productos de fluor esté limitada a derivados primarios del ácido fluorhídrico como las sales puras y los fluorocarbonos simples. Ahora bien por la abundancia de sus materias primas básicas (fluorita y ácido fluorhídrico) sería importante tomar en cuenta la posibilidad de sustituir exportaciones de materias primas básicas por productos con mayor valor agregado. Finalmente el desarrollo del sector de compuestos fluorados, dependerá en gran medida de la capacidad del sector para exportar, por lo cual se deberá contar con la tecnología competitiva a nivel internacional.

4.5.2 DISPONIBILIDAD DE TECNOLOGIA

La disponibilidad de tecnología es otro aspecto crítico en el desarrollo de la industria química del fluor. Se puede considerar que en este renglón se cuenta a nivel internacional con gran variedad de procesos para, prácticamente, todos los compuestos de interés comercial del fluor. La tecnología ha sido generada en los países industrializados, principalmente en Estados Unidos, Japón, Unión Soviética, Alemania Federal y Democrática, Francia e Inglaterra. En México se ha importado tecnología para la industria de los compuestos de fluor básicamente de los Estados Unidos con excepción de la utilizada en la producción de las sales de boro y sales de silicio que es tecnología desarrollada en México. Si la tendencia actual prosigue en el futuro, la industria tendrá que seguir importando tecnología básica del exterior si se quiere impulsar a corto plazo la producción de compuestos fluorados. Una alternativa puede ser el desarrollo de tecnología propia a corto y mediano plazo lo cual podría ser financiado por las empresas productoras de las materias primas principales (fluorita y ácido fluorhídrico) y, en su caso, por programas gubernamentales.

4.5.3 CONTAMINACION

Otro aspecto crítico de la industria de compuestos fluorados lo constituye la emisión de productos contaminantes.

Los productos fluorados están considerados en gran proporción, como productos contaminantes de aguas, tierras y aire, así como de las altas-capas atmosféricas en algunos casos. Por otra parte, la producción de compuestos fluorados con lleva la emisión de otros contaminantes como el ácido sulfhídrico y el dióxido de azufre.

Lo anterior, así como la legislación anticontaminación que se genera en nuestros días, exigirá un diseño o selección de procesos en donde un aspecto con alta ponderación lo constituirá el control de la contaminación.

CAPITULO 5

CATALOGO DE PROCESOS

El objetivo de este capítulo es presentar un panorama general de la tecnología de algunos procesos de producción de compuestos -- fluorados que den pauta a estudios más específicos y profundos -- de los mismos.

En este capítulo se presentan doce diferentes procesos para la manufactura de diferentes compuestos fluorados. Estos fueron seleccionados tomando en cuenta básicamente los siguientes parámetros: sustitución de exportaciones de materias primas por productos de mayor valor agregado, sustitución de importaciones de -

productos cuyo valor de importación sobrepase a los veinte mil dólares anuales (REFS. 17 y 18), así como el acceso y disponibilidad de la información ya que actualmente existen una gran cantidad de procesos patentados por diferentes países, resultando difícil tomarlos en cuenta por el idioma en que se encuentran reportados. Los procesos seleccionados se encuentran clasificados de la siguiente manera:

Procesos para la producción de ácido fluorhídrico

Procesos para la producción de fluorocarbonos

Procesos para la producción de trifluoruros inorgánicos.

El contenido de cada proceso consiste en una breve descripción del proceso, el equipo principal utilizado, las materias primas básicas y su disponibilidad en el país, los servicios auxiliares requeridos, los principales contaminantes potenciales, los principales aspectos críticos, los factores técnicos de materias primas, servicios y subproductos y finalmente un índice de la complejidad tecnológica del proceso.

Para describir la complejidad tecnológica de proceso, se tomaron los puntos siguientes:

Temperatura de proceso

Presión de proceso

Manejo de sustancias volátiles, corrosivas o tóxicas.

de acuerdo a la valoración presentada en la tabla 5.1. Los índices presentados en dicha tabla tienen como objetivo señalar el rango de las variables que se manejan en cada proceso y no se proponen

como valores absolutos con otro significado.

TABLA 5.1

INDICES DE COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA DE PROCESO PARA LOS PROCESOS DE PRODUCCION DE COMPUESTOS FLUORADOS.

VARIABLE	Y	RANGO	I N D I C E
<u>TEMPERATURA</u>			
		Ambiente	0
	0	a 100°C	1
	-20	a 0	1
	100	a 500°C	2
	-79*	a -20°C	2
	500	a 1000°C	3
	-196**	a -79°C	3
		más de 1000 °C	4
		menos de -196 °C	4
<u>PRESION</u>			
		Atmosférica	0
	0	a 7Kg/cm ²	1
	0	a 100 mmHg vacio	1
	7	a 25 Kg/cm ²	2
	50	a 100 mmHg vacio	2
	25	a 50 Kg/cm ²	3
	50	a 1 mmHg vacio	3
		más de 50 Kg/cm ²	4
		menos de 1 mmHg vacio	4
			continua

TABLA 5.1

CONTINUACION

VARIABLE Y RANGO	I N D I C E
<u>MANEJO DE SUBSTANCIAS VOLATILES</u>	
<u>CORROSIVAS Y/O TOXICAS:</u>	
INOCUAS	0
SUBSTANCIAS VOLATILES O INFLAMABLES A BAJA TEM- PERATURA	1
ACIDOS FUERTES DILUIDOS	2
BASES FUERTES	2
OXIDOS NITROSOS	3
GASES TOXICOS	3
MEZCLAS EXPLOSIVAS	4
MEZCLAS SUMAMENTE CORRO- SIVAS (SOLUCIONES DE -- FURFURAL, ETC.) O SUMA-- MENTE TOXICAS (FOSFINA, ARSINA, ACIDO CIANHIDRI- CO, ETC.	4

* Temperatura de sublimación del dióxido de carbono a presión atmosférica.

** Temperatura de ebullición del nitrógeno a presión atmosférica.

5.1 PROCESOS PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO

En esta sección se presentan cinco alternativas de proceso -- para la manufactura de ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico y otras materias primas.

La importancia y selección de estos procesos reside en el hecho de que en la industria de fertilizantes en México se producen más de diez mil toneladas anuales de ácido fluosilícico como producto de desecho el cual puede industrializarse en la obtención de ácido fluorhídrico, y a partir de ahí, continuar con la cadena productiva de compuestos derivados del fluor.

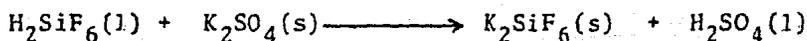
5.1.1. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO (HF) A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO (H_2SiF_6) Y ACIDO SULFURICO (H_2SO_4)

U.S. PAT.3,689,216; 1972

1. DESCRIPCION DEL PROCESO

En este proceso, la materia prima principal es el ácido fluosilícico el cual se presenta como solución acuosa al 20% en peso. Esta solución se sujeta a reacción con aproximadamente un 10% de exceso de sulfato de potasio, respecto a los requerimientos estequiométricos, para proveer ligeros excesos del ión potasio, favoreciendo la formación del sólido a 40°C.

La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente:

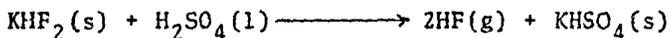


El líquido se separa del sólido por filtración. Para retirar residuos ácidos en el sólido, éste se lava con agua, posteriormente el sólido se somete a una etapa de secado a una temperatura de 120°C, esta etapa es de gran importancia ya que el contenido de agua debe ser menor al 1% en peso en la etapa de reacción con el ácido sulfúrico.

El sólido seco se somete a reacción con ácido sulfúrico anhidro en exceso, a una temperatura de alrededor de 50°C y presión atmosférica, durante un tiempo aproximado de 6 minutos, en los cuales se libera tetrafluoruro de silicio gaseoso. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente:



La corriente gaseosa de tetrafluoruro de silicio se separa del sólido-líquido y se recircula a otra etapa del proceso. La mezcla sólido-líquido se calienta alrededor de 120°C, efectuándose la siguiente reacción:



El sólido y el líquido se separan de la corriente gaseosa y se recirculan a la primera etapa del proceso. La corriente gaseosa se somete a una etapa de condensación a una temperatura aproximada de 15°C, posteriormente, para remover impurezas de ácido sulfúrico remanentes en el ácido fluorhídrico, éste se somete a una etapa de destilación.

El tetrafluoruro de silicio recirculado se sujeta a reacción, burbujéandolo en una solución acuosa de --

ácido fluosilícico a una temperatura de 30°C y presión atmosférica. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente:



El sólido se remueve de la corriente líquida por filtración continua. La solución acuosa de ácido fluosilícico se mezcla con ácido fluosilícico acuoso fresco en una proporción de 1 a 2, y posteriormente se alimenta a la primera etapa del proceso.

El diagrama de bloques de este proceso se presenta en la figura 5.1

2. EQUIPO UTILIZADO

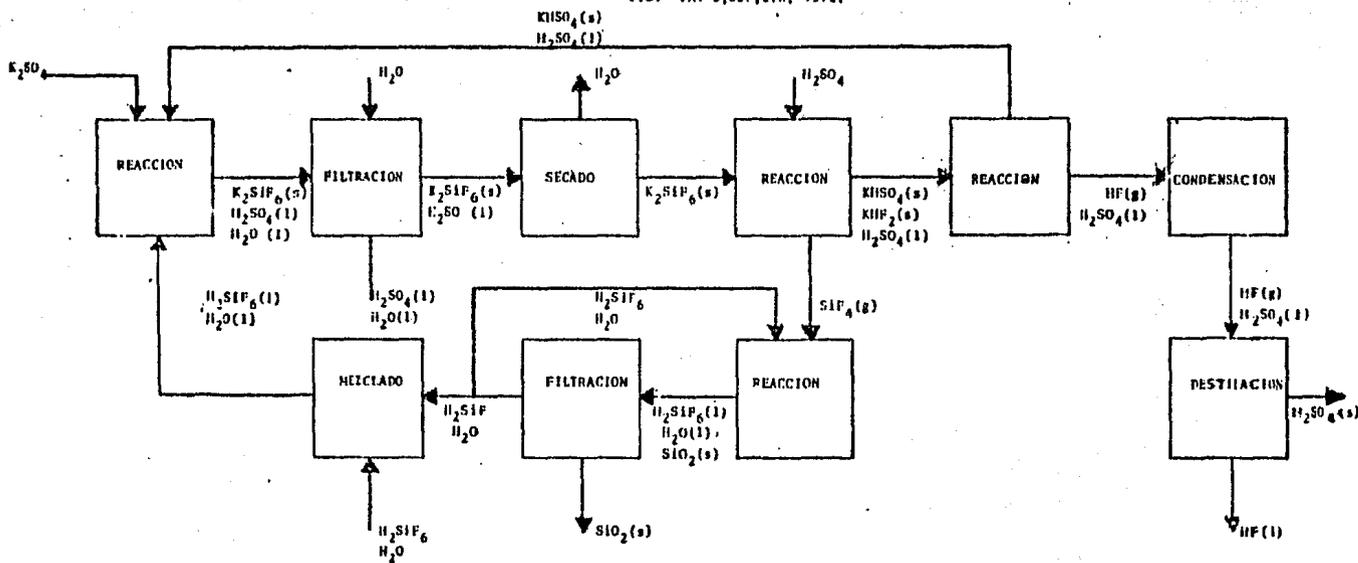
Para la etapa de reacción del ácido fluosilícico con el sulfato de potasio se puede utilizar un reactor de tanque agitado de material de acero al carbón con recubrimiento de algún fluorocarbón. Para la recuperación del fluorosilicato sólido de la corriente líquida se puede utilizar un filtro continuo.

En la etapa del secado del sólido se puede utilizar un equipo de secado continuo; para operación a pequeña --

FIGURA 5.1

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO (HF) A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO (H_2SiF_6) Y ACIDO SULFURICO (H_2SO_4).

U.S. PAT 3,629,216; 1972.



escala, el sólido se puede secar perfectamente en un -
secador de charolas con circulación continua de aire.

El equipo para la reacción del fluosilicato sólido con
el ácido sulfúrico puede ser un reactor de tanque agi
tado recubierto con algún fluorocarbón, provisto con --
una chaqueta de calentamiento.

La condensación de la corriente gaseosa de ácido fluor
hídrico puede hacerse con una trampa sobre la línea de
salida enfriada a una temperatura de 15°C ó un inter--
cambiador de calor de tubo y coraza.

Para la purificación del ácido fluorhídrico se puede -
usar una torre de destilación.

3. MATERIAS PRIMAS

Las materias primas para este proceso son:

- Acido fluosilícico (H_2SiF_6), el cual se presenta en
forma de solución acuosa al 20% en peso, subproduc-
to en el proceso de producción de fertilizantes fos
fatados y ácido fosfórico a partir de la fluorapa-
tita.

- Acido sulfúrico (H_2SO_4) el cual se presenta en estado líquido, éste se requiere anhidro.
- Sulfato de potasio (K_2SO_4), éste se puede presentar en solución acuosa o como sólido. Los iones potasio se recuperan en el desarrollo del proceso en forma de bisulfato de potasio ($KHSO_4$) el cual puede sustituir al sulfato de potasio. En la tabla 5.2 se presenta la disponibilidad de las materias primas para este proceso en el país.

TABLA 5.2

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE ACIDO FLUOHIDRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO Y ACIDO SULFURICO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLES	NO DISPONIBLE
Acido Fluosilícico	X	
Acido Sulfúrico	X	
Sulfato de Potasio	X	
Bisulfato de Potasio	X	

4. SERVICIOS.

Los requerimientos de servicios específicos para este proceso son aire caliente para secado, vapor de agua para calentamiento y agua de enfriamiento.

5. CONTAMINANTES

En este proceso, se obtiene como subproducto dióxido de silicio (SiO_2), cuya posibilidad de comercialización, estará sujeta a una previa purificación.

La solución diluida de ácido sulfúrico que se obtiene como subproducto en la etapa de formación del fluosilicato de potasio, puede reconcentrarse y reutilizarse en el proceso o comercializarse con esa concentración, para el proceso húmedo de manufactura de fosfatos.

Los productos volátiles de las reacciones (tetrafluoruro de silicio y ácido fluorhídrico), son fuentes potenciales de contaminación si se permite el transporte de éstos a las líneas de venteo.

Soluciones extremadamente diluidas de ácido fluosilícico, provenientes de purgas, pueden ser fuentes potenciales de contaminación, que deberán tratarse antes de desecharlas.

6. FACTORES TECNICOS

En la tabla 5.3 se presentan los factores técnicos de materias primas, servicios y subproductos disponibles en la literatura para este proceso.

TABLA 5.3

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION
DE ACIDO FLUORHIDRICO A PARTIR DEL ACIDO --
FLUOSILICICO Y ACIDO SULFURICO.

C O N C E P T O	FACTOR (KG/KG DE PROD.)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
Acido Fluosilícico (H_2SiF_6)	1.26
Acido Sulfúrico (H_2SO_4)	5.16
Sulfato de Potasio (K_2SO_4)	0.4
<u>SUBPRODUCTO</u>	
Dióxido de Silicio (SO_2) *	0.53
Acido Sulfúrico al 28% en peso	25.68

7! ASPECTOS CRITICOS.

Los aspectos críticos más relevantes de este proceso_ lo constituyen por una parte la exclusión de humedad, de la reacción del fluosilicato de potasio con el áci do sulfúrico, así como también la temperatura y el -- tiempo de la misma.

Para la etapa de reacción del bifluoruro de potasio - (KHF_2) con el ácido sulfúrico son aspectos críticos - la cantidad y concentración del ácido ya que éste debe estar en un ligero exceso y anhidro, así como también la temperatura y tiempo de la reacción.

8. COMPLEJIDAD TECNOLOGICA.

En la tabla 5.4 se presentan los factores de temperatura, presión y manejo de sustancias tóxicas o corrosivas que dan un índice de la complejidad tecnológica para este proceso.

TABLA 5.4

INDICE DE LA COMPLEJIDAD TECNOLOGICA PARA
EL PROCESO DE PRODUCCION DE ACIDO FLUORHI
DRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO Y --
ACIDO SULFURICO.

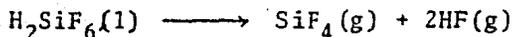
FACTOR/NIVEL	0	1	2	3	4
Temperatura			X		
Presión		X			
Manejo de Subs. corrosivas o tó xicas.				X	

5.1.2. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO (HF) A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO (H_2SiF_6).

U.S. PAT. 3,855,399; 1974

1. DESCRIPCION DEL PROCESO

La materia prima para este proceso es el ácido fluosilícico en solución acuosa al 40% en peso, esta solución se calienta a 120°C, efectuándose a esta temperatura la siguiente reacción:



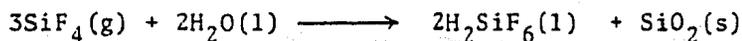
Los gases son pasados a una etapa donde el ácido fluorhídrico es absorbido o disuelto en etilén glicol -- (CH_2OHCH_2OH) y separado del tetrafluoruro de silicio el cual se recircula a otra etapa del proceso. En esta etapa se debe tener especial cuidado en el control de temperatura, ya que debe ser suficientemente alta para evaporar substancialmente todo el tetrafluoruro de silicio y parte de agua, pero insuficiente -- para vaporizar el ácido fluorhídrico disuelto. Las temperaturas recomendadas son de alrededor de 130°C para el domo del absorbedor y de 190°C para el fondo.

Una vez que es separada la totalidad del tetrafluoruro

de silicio del absorbedor, el etilén glicol conteniendo ácido fluorhídrico, agua y pequeñas cantidades de ácido fluosilícico, se pasa a una etapa de destilación, en la que el ácido fluorhídrico junto con el agua son separados y pasados a otra etapa del proceso. El etilén glicol es recirculado a la etapa de absorción del ácido fluorhídrico.

El ácido fluorhídrico acuoso se hace pasar a otra etapa de destilación donde es obtenido substancialmente anhidro, finalmente éste es purificado en otra etapa de destilación donde se remueven trazas de tetrafluoruro de silicio, las cuales son recirculadas a otra etapa del proceso.

Las corrientes gaseosas de tetrafluoruro de silicio, recirculadas de las etapas anteriores, son pasadas a una etapa de reacción, con una solución acuosa aproximadamente al 11% en peso de ácido fluosilícico, hasta alcanzar una concentración del mismo de alrededor del 40% en peso, a una temperatura de 60°C y presión atmosférica. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente:



El dióxido de silicio subproducto de la reacción se separa por filtración continua; la corriente líquida filtrada se mezcla con una corriente nueva de solución acuosa aproximadamente al 40% en peso de ácido fluosilícico, la cual se alimenta a la etapa inicial de proceso, la relación de mezclado de solución acuosa nueva de ácido fluosilícico y la solución acuosa procesada de ácido fluosilícico es de 2 a 1.

El diagrama de bloques de este proceso se presenta en la figura 5.2

2. EQUIPO UTILIZADO.

Para la etapa de reacción de la solución acuosa de ácido fluosilícico se puede utilizar un reactor tipo evaporador, de acero al carbón, utilizando vapor de agua como medio de calentamiento.

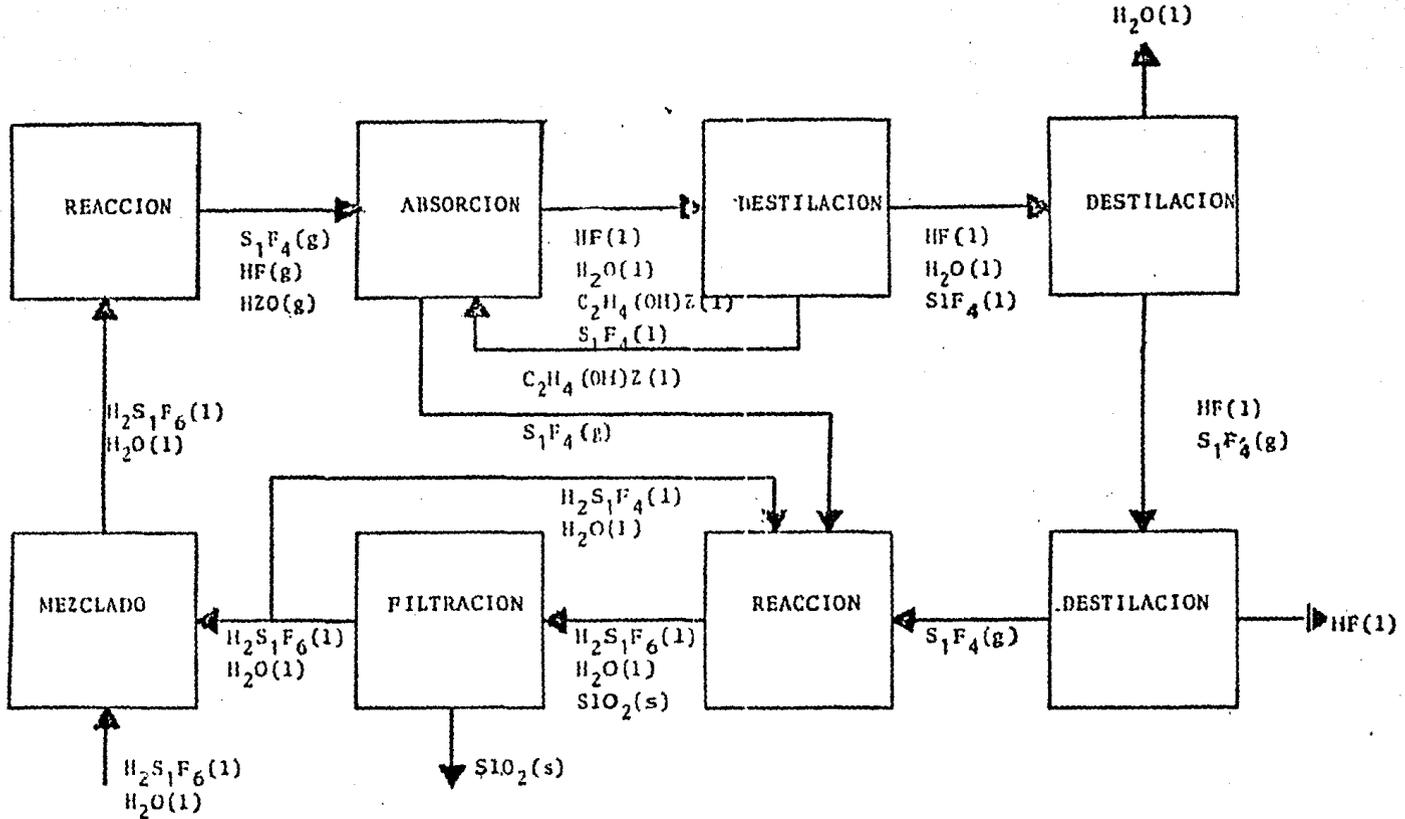
La absorción o disolución del ácido fluorhídrico en el etilén-glicol puede hacerse en una torre de absorción, el material de este equipo puede ser acero inoxidable, aluminio o acero dulce recubierto con algún fluorocarbón.

La purificación del ácido fluorhídrico puede hacerse en un tren de columnas de destilación.

FIGURA 5.2

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO.

U.S. PAT. 3,855,399; 1974



La reacción del tetrafluoruro de silicio con el agua puede llevarse a cabo en un burbujeador adaptado a un filtro continuo que permita retirar la sílica sólida formada.

3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas para este proceso son:

- Acido fluosilícico (H_2SiF_6), el cual se obtiene como solución acuosa, subproducto en la manufactura de fertilizantes fosfatados y ácido fosfórico a partir de la fluorapatita. (roca fosfórica).
- Etilén-glicol ($CHOHCHOH$), este material es recuperable, solo tiene que reponerse mínimamente por pérdidas en el desarrollo del proceso. En vez de etilén glicol puede usarse dietilén glicol, propilén glicol o una mezcla de los tres. En la tabla 5.5 se presentan las principales materias primas y su disponibilidad para éste proceso.

4. SERVICIOS.

Los servicios básicos para éste proceso son vapor de agua para calentamiento y agua de enfriamiento.

TABLA 5.5

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLE	NO DISPONIBLE
Acido fluosilícico	X	
Etilén glicol	X	
Dietilén glicol	X	
Propilén glicol	X	

5. CONTAMINANTES.

Para este proceso, se obtiene como subproducto dióxido de silicio, cuya posibilidad de comercializarse es tará sujeta a una previa purificación para eliminar - caciones de fierro, calcio, aluminio y algunos fosfatos. Los productos volátiles de la reacción del -- ácido fluosilícico, (tetrafluoruro de silicio y ácido fluorhídrico) son fuentes potenciales de contamina~~---~~ ción si se permiten fugas de estos a través de las lí neas de venteo.

Soluciones extremadamente diluidas de ácido fluosilícico, provenientes de purgas en la etapa de reacción _ del tetrafluoruro de silicio, pueden ser fuentes potenciales de contaminación que deberán tratarse antes de su desecho.

6. FACTORES TECNICOS.

En la tabla 5.6 se presentan los factores técnicos de materias primas, servicios y subproductos, disponi--- bles en la literatura para este proceso.

TABLA 5.6

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION
DEL ACIDO FLUORHIDRICO (HF) A PARTIR DE ACI
DO FLUOSILICICO.

C O N C E P T O	FACTOR (KG/KG DE PROD.)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
Acido Fluosilícico (H_2SiF_6)	1.19
<u>SUBPRODUCTOS</u>	
Dioxido de Silício (SiO_2)	0.5

7. ASPECTOS CRITICOS.

El aspecto crítico para éste proceso lo constituye básicamente la temperatura en la etapa de absorción del ácido fluorhídrico, ya que debe ser suficiente para vaporizar substancialmente todo el tetrafluoruro de silicio pero insuficiente para vaporizar el ácido fluorhídrico disuelto en el etilén-glicol.

8. COMPLEJIDAD TECNOLOGICA.

En la tabla 5.7 se presentan los factores de temperatura, presión y manejo de sustancias tóxicas o corrosivas que dan un índice de la complejidad tecnológica de este proceso.

TABLA 5.7

INDICE DE LA COMPLEJIDAD TECNOLOGICA PARA
EL PROCESO DE PRODUCCION DE ACIDO FLUORHI
DRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO.

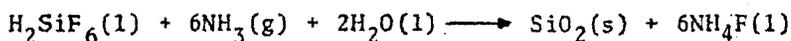
FACTOR/NIVEL	0	1	2	3	4
Temperatura			x		
Presión	x				
Manejo de subs. corrosivas o tó xicas.					x

5.1.3. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO (HF) A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO (H_2SiF_6) Y AMONIACO (NH_3).

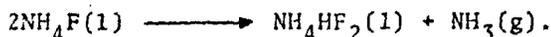
U.S. PAT.3,914,398; 1975

1. DESCRIPCION DEL PROCESO.

Las materias primas para este proceso son ácido fluosilícico el cual se presenta como solución acuosa al 20% en peso, ácido sulfúrico en forma líquida y amoníaco gaseoso. En la primera etapa del proceso el ácido fluosilícico se mezcla con un exceso de amoníaco hasta obtener un pH de 9.5 a una temperatura de alrededor de 70°C. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente:

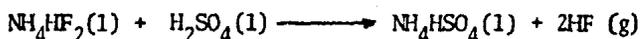


El dióxido de silicio sólido, se separa de la corriente líquida por filtración continua, el filtrado se somete a una etapa de calentamiento primero a una temperatura aproximada a 145°C y posteriormente a 180°C, a estas condiciones se lleva a cabo la siguiente reacción:



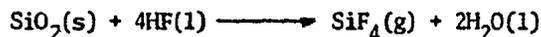
La corriente gaseosa (amoníaco y vapor de agua) se separa y recircula a la primera etapa del proceso.

El líquido se hace reaccionar con ácido sulfúrico de una concentración aproximada al 100% a una temperatura aproximada de 180°C y presión atmosférica, llevándose a cabo la siguiente reacción.

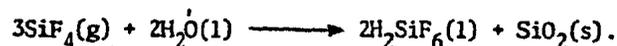


El líquido se separa de la corriente gaseosa y se pasa a otra etapa del proceso. La corriente gaseosa se condensa totalmente y se hace pasar a una etapa de destilación fraccionada para separar y purificar el ácido fluorhídrico. El agua y ácido sulfúrico provenientes de la destilación son recirculados a la etapa de reacción con el bifluoruro de amonio.

El bisulfato de amonio líquido arrastra pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico, las cuales se hacen reaccionar con dióxido de silicio a una temperatura aproximada de 180°C. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente:

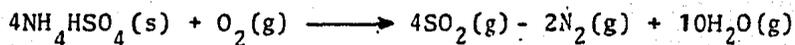


El tetrafluoruro de silicio, se recircula a la primera etapa del proceso, efectuándose la siguiente reacción:

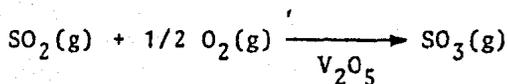


1.1 RECUPERACION DEL ACIDO SULFURICO (H_2SO_4)

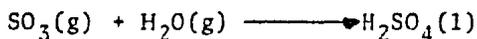
El bisulfato de amonio (NH_4HSO_4) subproducto de la -- reacción del bifluoruro de amonio y del ácido sulfúrico, se pasa a una etapa de calcinación a una temperatura aproximada de $1050^\circ C$ en una atmósfera de aire seco, efectuándose la siguiente reacción :



La corriente gaseosa se enfría a una temperatura aproximada de $40^\circ C$, separándose por condensación el agua. Posteriormente la corriente gaseosa se pasa a una etapa de oxidación en presencia de pentóxido de vanadio (V_2O_5) a una temperatura aproximada a $500^\circ C$. La -- reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El trióxido de azufre gaseoso se hace reaccionar con agua, a una temperatura aproximada de $200^\circ C$. La -- reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente



El ácido sulfúrico con una concentración aproximada -

al 100% se recircula a la etapa de reacción con el bi fluoruro de amonio.

El diagrama de bloques para este proceso se presenta_ en la figura 5.3.

2, EQUIPO UTILIZADO.

El equipo para la etapa de reacción del amoníaco y el ácido fluosilícico puede ser una torre de absorción - sin empaque, adaptada con un burbujeador para el gas y conectado a un filtro contínuo para remover los sólidos.

En la etapa de reacción del fluoruro de amonio, se -- puede utilizar un sistema de reactores de tanque tipo evaporadores.

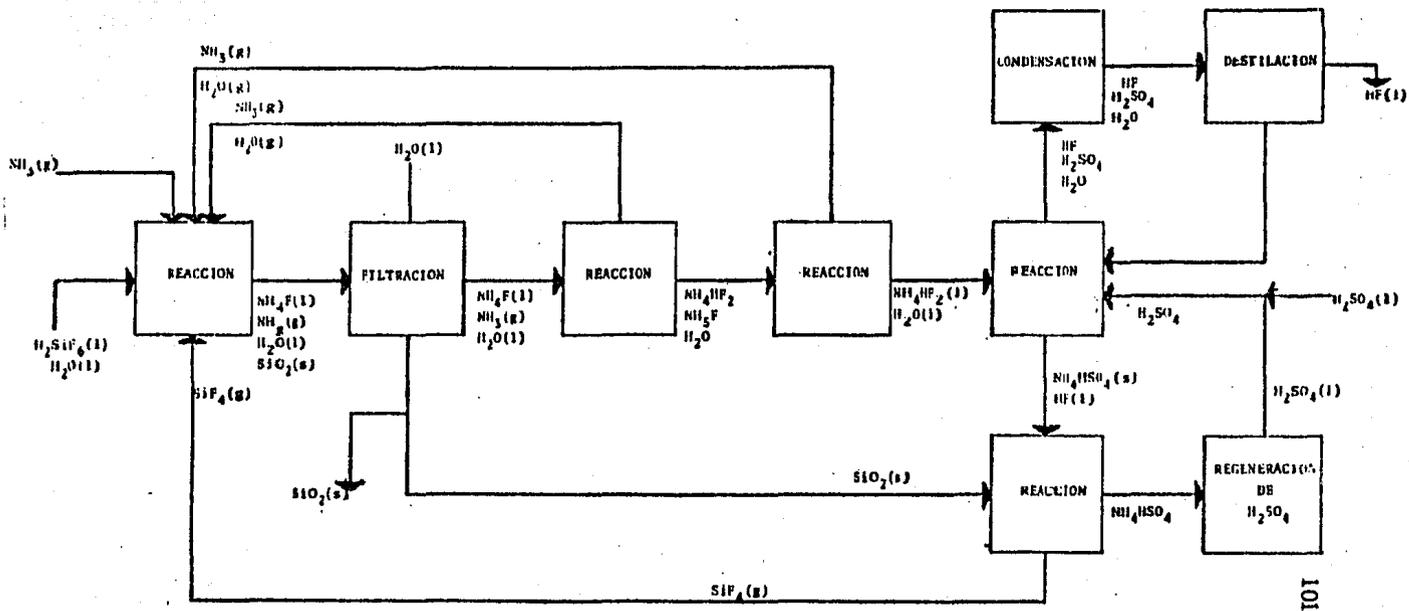
Para la etapa de reacción del bifluoruro de amonio y el ácido sulfúrico, puede ser utilizado un reactor de tanque agitado de material de acero al carbón recubierto con algun fluorocarbón.

En la etapa de condensación de la corriente gaseosa , que contiene fundamentalmente ácido fluorhídrico, áci do sulfúrico y agua, puede utilizarse un intercambia- dor de calor convencional, usando como medio --

FIGURA 5.3

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO (HF) A PARTIR DE ACIDO FOSFOSILICICO (H_2SiF_6), ACIDO SULFURICO Y AMONIACO (NH_3)

U.S. PAT 3,914,398; 1975



enfriante agua. En la etapa de purificación del ácido fluorhídrico se puede utilizar una torre de destilación.

Para la etapa de recuperación del ácido fluorhídrico, arrastrado por el bisulfato de amonio, se puede utilizar un reactor de tanque agitado de material de acero al carbón o inoxidable.

2.1 EQUIPO PARA LA RECUPERACION DEL ACIDO SULFURICO.

Para la etapa de calcinación del bisulfato de amonio, se puede utilizar un horno de combustión, en una atmósfera de aire seco.

El equipo para la oxidación del bióxido de azufre puede ser un reactor catalítico de lecho fijo, utilizando pentóxido de vanadio como catalizador.

Para la etapa de reacción del trióxido de azufre con el agua puede utilizarse un sistema de torres de absorción empacadas con partículas de cuarzo, o anillos resistentes al ácido. Para evitar la contaminación atmosférica, con dióxido y trióxido de azufre, se puede utilizar al final una torre llena de coque.

3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas para este proceso son:

- Acido fluosilícico (H_2SiF_6) el cual se presenta como solución acuosa al 20%, subproducto en el proceso de producción de fertilizantes fosfatados y ácido fosfórico a partir de la fluorapatita.
- Amoníaco (NH_3), el cual se presenta en estado gaseoso.
- Acido sulfúrico (H_2SO_4), el cual se presenta en forma líquida y se requiere de alta concentración.

En la tabla 5.8 se presenta la disponibilidad de materias primas en el país.

TABLA 5.8

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE ACIDO FLUOR HIDRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO Y AMONÍACO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLE	NO DISPONIBLE
Acido Fluosilícico	X	
Amoníaco	X	
Acido Sulfúrico	X	

4. SERVICIOS.

Los requerimientos de servicios para este proceso son vapor de calentamiento y agua de enfriamiento. Para la etapa de recuperación del ácido sulfúrico a partir del bisulfato de amonio es necesario aire seco y gas natural como combustible.

5. CONTAMINANTES.

En este proceso se obtiene dióxido de silicio sólido como subproducto, cuya posibilidad de comercialización estará sujeta a una previa purificación del mismo.

Soluciones extremadamente diluídas de ácido fluosilícico y ácido sulfúrico, provenientes de purgas pueden ser fuentes peligrosas de contaminación que deberán tratarse antes de desecharlas.

Los productos volátiles de la reacciones (ácido fluorhídrico, tetrafluoruro de silicio, bióxido de azufre y trióxido de azufre), son fuentes potenciales de contaminación si se permite el transporte de éstos a las líneas de venteo.

6. FACTORES TECNICOS.

En la tabla 5.9 se presentan los factores técnicos -

de materias primas, servicios y subproductos disponibles en la literatura para este proceso.

7. ASPECTOS CRITICOS.

Los aspectos críticos de este proceso lo constituyen por una parte, la temperatura en la etapa de reacción del fluoruro de amonio y por otra parte la cantidad y concentración del ácido sulfúrico en la etapa de generación del ácido fluorhídrico.

8. COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA.

En la tabla 5.10 se presentan los factores de temperatura, presión y manejo de sustancias tóxicas o corrosivas que nos dan un índice de la complejidad tecnológica para este proceso.

TABLA 5.9

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION
DE ACIDO FLUORHIDRICO A PARTIR DE ACIDO --
FLUOSILICICO, AMONIACO Y ACIDO SULFURICO.

CONCEPTO	FACTOR (KG/KG DE PROD.)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
Acido fluosilícico	2.21
Amoniaco	1.28
*Acido Sulfúrico	3.01
<u>SUBPRODUCTOS</u>	
Dióxido de silicio	0.92

* Si se recupera el ácido sulfúrico a partir del bisulfato de amonio, subproducto de la reacción del bifluoruro de amonio y ácido sulfúrico, solo tendrá que reponerse mínimamente por pérdidas en el proceso, esto tendrá que decidirse a partir de un estudio económico de las diferentes posibilidades.

TABLA 5.10

INDICE DE COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA PARA EL
 PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ACIDO FLUORHIDRI
 DRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO, AMO
 NIACO Y ACIDO SULFURICO.

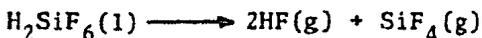
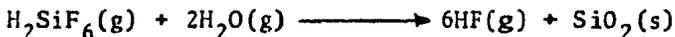
FACTOR/NIVEL	0	1	2	3	4
Temperatura					X
Presión	X				
Manejo de susbs. corrosivas o tó- xicas.				X	

5.1.4. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO ANHIDRO (HF) Y SILICA FINAMENTE DIVIDIDA (SiO₂) A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO (H₂SiF₆).

U.S. PAT. 4,144,158; 1979

1. DESCRIPCION DEL PROCESO.

La materia prima básica para este proceso es el ácido fluosilícico el cual se presenta como solución acuosa al 20%, esta solución acuosa se hace pasar por una etapa de calentamiento a una temperatura aproximada de 140°C, posteriormente la solución caliente se pasa a una etapa de pirólisis a una temperatura de alrededor de 900°C y presión atmosférica, a estas condiciones se efectúan las siguientes reacciones:



La corriente sólido/gas se hace pasar a una etapa de separación, en la cual las partículas de sílica coaguladas se retiran de la corriente gaseosa.

La corriente gaseosa se enfría hasta una temperatura aproximada de 140°C y se hace pasar a una etapa de destilación. En ésta se separa parte de agua de la -

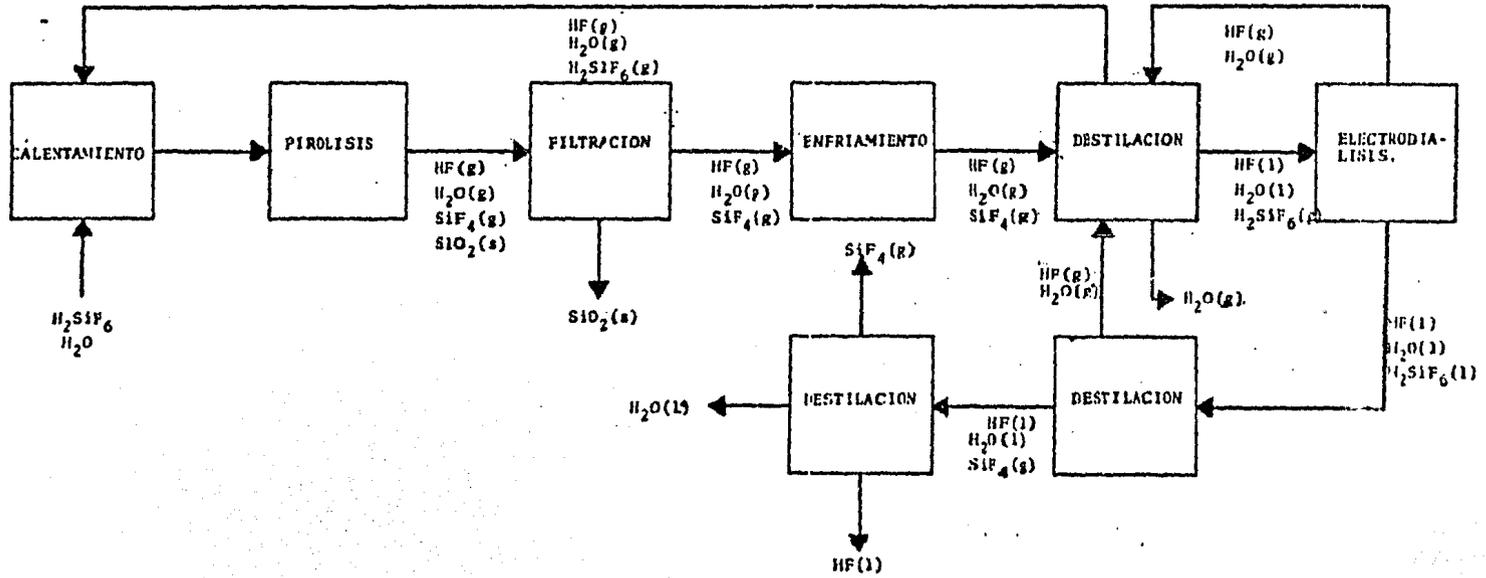
solución, de ésta salen dos tipos de soluciones, una pobre en ácido fluorhídrico y rica en ácido fluosilícico que se recircula a la primera etapa del proceso y la otra rica en ácido fluorhídrico y pobre en ácido fluosilícico, la cual pasa a otra etapa del proceso.

La solución de (ácido fluorhídrico/agua/ácido fluosilícico) rica en ácido fluorhídrico se hace pasar a una etapa de concentración de ácido fluorhídrico por electrodiálisis, en la cual se obtienen dos tipos de soluciones, una extremadamente pobre en ácido fluorhídrico que se recircula a la etapa de destilación antes mencionada, y otra solución (ácido fluorhídrico/agua/ácido fluosilícico) con una concentración de ácido fluorhídrico mayor que la que caracteriza a la solución en su punto de ebullición. Esta solución se pasa a otra etapa de destilación, en ésta se obtiene una corriente líquida (ácido fluorhídrico/agua/ácido fluosilícico) extremadamente pobre en ácido fluorhídrico, la cual se recircula a la primera etapa de destilación y otra corriente gaseosa de ácido fluorhídrico, agua y pequeñas cantidades de tetrafluoruro de silicio, la que se pasa finalmente por otra etapa de destilación en la que se separa substancialmente todo el tetrafluoruro de silicio y el agua del ácido fluorhídrico. El diagrama de bloques para este proceso se presenta en la figura 5.4.

FIGURA 5.4

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUOR-
HIDRICO Y SILICA FINAMENTE DIVIDIDA A PAR-
TIR DE ACIDO FLUOSILICICO.

U.S. PAT 4,144,158; 1979



2. EQUIPO UTILIZADO.

Para las diferentes etapas de calentamiento y enfriamiento de corrientes, se puede utilizar un sistema de intercambiadores de calor, utilizando las propias corrientes como medios enfriantes y de calentamiento.

En la etapa de pirólisis del ácido fluosilícico se puede utilizar un horno, usando como combustible gas natural.

La sílica sólida formada en la etapa de reacción del ácido fluosilícico, puede ser separada por medio de un precipitador electrostático o un ciclón simple que es económicamente adecuado.

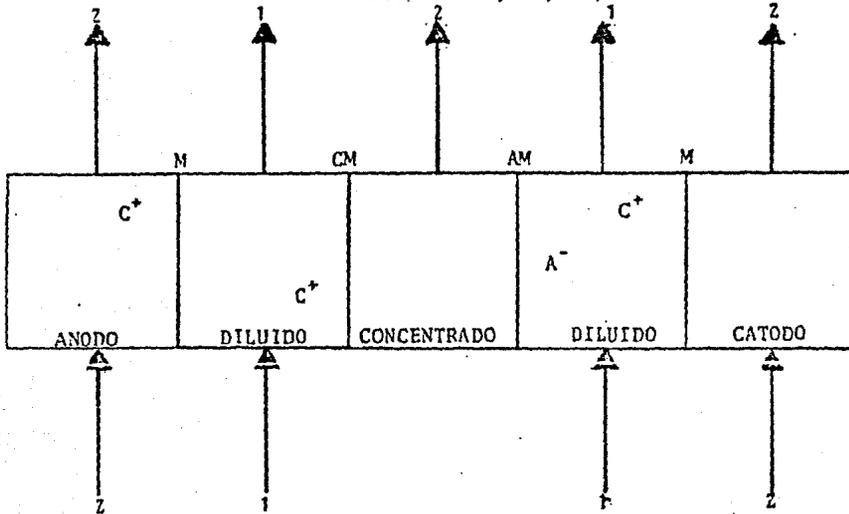
En la etapa de concentración del ácido fluorhídrico de la solución (ácido fluorhídrico/agua/ácido fluosilícico) se puede utilizar un sistema de electrodiálisis como el que se muestra en la figura 5.5

Para las etapas de destilación de las diferentes soluciones se pueden usar torres de destilación.

FIGURA 5.5

SISTEMA DE ELECTRODIALISIS PARA OBTENER UNA CONCENTRACION MAYOR DE ACIDO FLUORHIDRICO QUE LA QUE SE CARACTERIZA EN EL PUNTO DE E-BULLICION DE LA SOLUCION (ACIDO FLUORHIDRICO/AGUA/ACIDO FLUOSILICICO).

U.S. PAT 4,144,158; 1979



AM= Membranas de intercambio anionico.

CM= Membranas de intercambio cationico.

M = Membrana conductiva que puede ser catión o anión permeable

C⁺ = Carga catiónica.

A⁻ = Carga aniónica.

Z = Líquido usado como anolito y catolito, puede ser el mismo, - por ejemplo una solución al 5% en peso de ácido sulfúrico.

1 = Solución alimentada de (ácido fluorhídrico/agua/ácido fluo silfícico).

2 = Solución concentrada de salida (ácido fluorhídrico/agua/áci do fluosilfícico).

El ánodo y el cátodo pueden ser de platino, los cuales son co-nectados a una corriente eléctrica directa.

2.2 DESCRIPCION DEL SISTEMA DE ELECTRODIALISIS.

La unidad de electrodiálisis consiste en una serie de unidades llamadas celdas de CONCENTRADO Y DILUIDO, el número de este conjunto de celdas, dependerá de la capacidad del proceso, esta serie de celdas estarán alternadamente separadas por membranas de intercambio aniónicas y catiónicas. En uno de los extremos de este sistema estará el compartimiento del anolito conteniendo un ánodo, que puede ser de platino inmerso en una solución al 5% de ácido sulfúrico. En el otro extremo se puede usar también platino como cátodo y solución al 5% de ácido sulfúrico como catolito. El ánodo y el cátodo son conectados a una fuente de corriente directa.

Cuando es aplicada la corriente eléctrica los aniones fluoruro de los compartimientos de diluidos, emigran hacia los compartimientos de concentrado a través de las membranas aniónicas permeables, los iones hidrógeno emigran a través de la membrana catódica permeable de los compartimientos de diluidos a los compartimientos de concentrados.

La eficiencia de la unidad de electrodiálisis está determinada por el número de moles de productos transportado por faraday de carga.

Para el ácido fluorhídrico el número de equivalentes depositados por faraday es alrededor de dos, lo que indica que la migración de éste propiamente involucra dímeros, trímeros o aniones complejos, esto hace atractivo el proceso.

3. MATERIAS PRIMAS.

Para este proceso la materia prima básica es el ácido fluosilícico, el cual se obtiene como solución acuosa al 20% en peso, subproducto en el proceso de producción de fertilizantes fosfatados y ácido fosfórico a partir de la fluorapatita (roca fosfórica). En la tabla 5.11 se presenta la disponibilidad de las materias primas para este proceso en el país.

TABLA 5.11

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO.

MATERIA PRIMA	DISPONIBLE	NO DISPONIBLE
Acido Fluosilícico	X	

4. SERVICIOS.

Los servicios específicos para este proceso lo constituyen por una parte vapor de agua para calentamiento y agua de enfriamiento. Por otra parte se requiere de combustible para el horno en la etapa de pirólisis del ácido fluosilícico.

5. CONTAMINANTES.

Los productos volátiles de la reacción del ácido fluosilícico (ácido fluorhídrico y tetrafluoruro de silicio) son fuentes potenciales de contaminación, si se permite transporte de éstos a las líneas de venteo por condensaciones incompletas.

Soluciones extremadamente diluidas de ácido fluosilícico que se purgan, pueden ser fuentes peligrosas de contaminación, que tendrán que tratarse antes de ser desechadas.

6. FACTORES TECNICOS.

En la tabla 5.12 se presentan los factores técnicos de materias primas, servicios y subproductos disponibles.

en la literatura para este proceso.

7. ASPECTOS CRITICOS.

El aspecto crítico importante en este proceso es el control de temperaturas en la etapa de reacción del ácido fluosilícico y en las etapas de destilación.

8. COMPLEJIDAD TECNOLOGICA.

En la tabla 5.13 se presentan los factores de temperatura, presión y manejo de sustancias tóxicas o corrosivas que dan un índice de la complejidad tecnológica.

TABLA 5.12

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO ANHIDRO Y SILICA FINAMENTE DIVIDIDA A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO.

CONCEPTO	FACTOR 1 (KG/KG DE HF PROD)	FACTOR 2. (KG/KG DE SiO ₂ PROD)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>		
Acido fluosilícico	1.23	2.45
<u>SERVICIOS</u>		
Combustible (CH ₄).	0.47	0.93

TABLA 5.13

INDICE DE LA COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA PARA
EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FLUORHÍ-
DRICO A PARTIR DE ÁCIDO FLUOSILÍCICO.

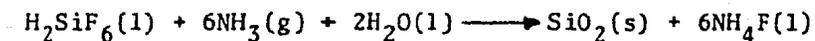
FACTOR/NIVEL	0	1	2	3	4
Temperatura					X
Presión	X				
Manejo de subs. corrosivas o tóxicas				X	

5.1.5. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO (HF) A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO (H_2SiF_6) Y AMONIACO (NH_3).

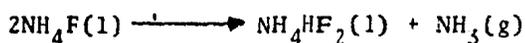
U.S. PAT. 4,144,315; 1979

1. DESCRIPCION DEL PROCESO.

En este proceso las materias primas básicas son el ácido fluosilícico en solución acuosa al 20% en peso aproximadamente y amoníaco en estado gaseoso. En la primera etapa de este proceso el ácido fluosilícico es mezclado con un exceso de amoníaco hasta obtener un pH de alrededor de 9.5 a una temperatura aproximada de 75°C; la reacción que se efectúa en esta etapa es:



Esta reacción es exotérmica por lo que se tiene que remover el calor del reactor. El sólido generado por esta reacción se separa por filtración continua; posteriormente el líquido filtrado se pasa a una etapa de calentamiento, hasta una temperatura aproximada de 120°C y una presión de alrededor de 1.5 atmósferas, a estas condiciones se efectúa la siguiente reacción:



acuerdo a la siguiente reacción:



El fluoruro de sodio formado es recirculado a la etapa de reacción con el bifluoruro de amonio. La corriente gaseosa se condensa y el ácido fluorhídrico es recuperado y purificado por destilación.

El diagrama de bloques para este proceso se presenta en la figura 5.6

5. EQUIPO UTILIZADO.

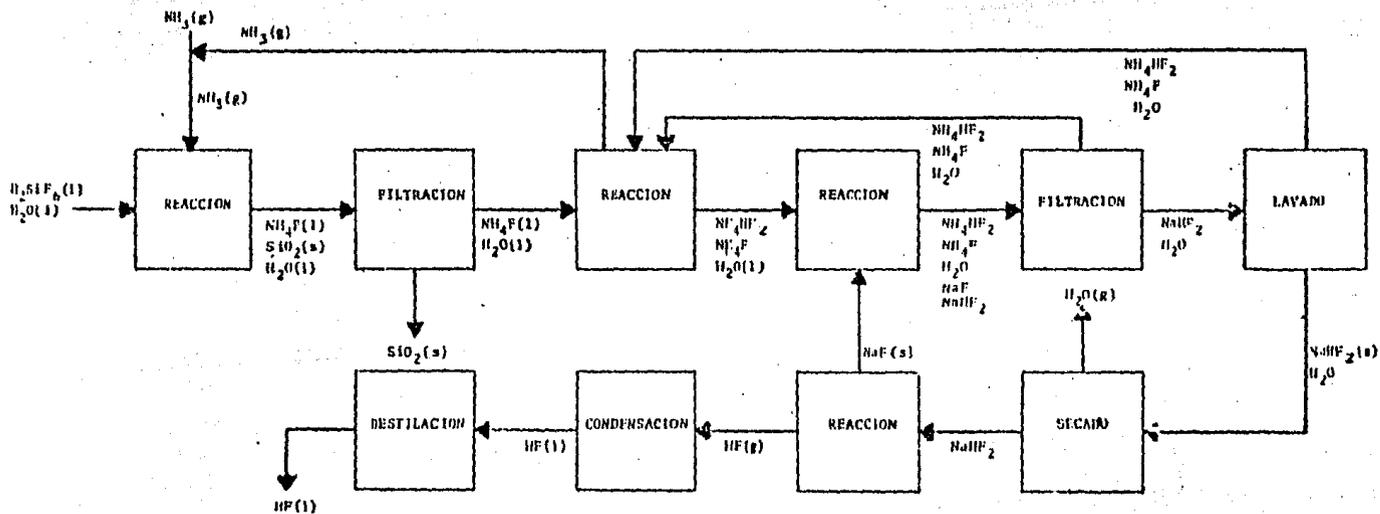
Para la primera etapa de reacción del proceso se puede utilizar una torre de absorción sin empaque con un sistema de burbujeo para el amoníaco y conectada a un filtro continuo para retirar la sílica sólida que se forma.

El equipo para la disociación del fluoruro de amonio puede ser un reactor de tanque agitado calentado con vapor.

Para la reacción del fluoruro de sodio con el bifluoruro de amonio se puede usar un reactor de tanque

FIGURA 5.6
 PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO A
 PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO Y AMONIACO.

U.S. PAT 4,144,015; 1979



agitado convencional provisto con una chaqueta de enfriamiento.

El secado del sólido de bifluoruro de sodio se puede efectuar en un equipo de secado continuo del tipo banda en túnel con aire caliente. Para operación a pequeña escala, los sólidos se pueden secar en un secador de charolas preferentemente con circulación continua de aire.

El equipo para el calcinado del bifluoruro de sodio puede ser un horno convencional, usando como combustible gas natural.

Para la condensación de la corriente gaseosa que sale del horno se puede utilizar para operación a pequeña escala una trampa enfriada con agua a una temperatura aproximada de 15°C ó con un intercambiador de calor. Para la purificación del ácido se puede usar una torre de destilación.

3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas fundamentales de este proceso son:

- Acido Fluosilfícico (H_2SiF_6) el cual se presenta -

como solución acuosa al 20%, subproducto en el proceso de producción de fertilizantes fosfatados y ácido fosfórico a partir de fluorapatita.

- Amoníaco (NH_3) el cual se presenta en estado gaseoso.
- Fluoruro de sodio (NaF) el cual se presenta en estado sólido. Este material es recuperable dentro del proceso, solo tiene que sustituirse mínimamente por pérdidas en el proceso.

En la tabla 5.14 se presenta la disponibilidad de las materias primas para este proceso en el país.

TABLA 5.14

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO Y AMONÍACO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLE	NO DISPONIBLE
Acido fluosilícico	X	
Amoniaco	X	
Fluoruro de sodio	X	

4. SERVICIOS.

Los requerimientos de servicios para este proceso son

aire caliente para secado, vapor de agua para calentamiento, agua de enfriamiento y para la etapa de calcinación del bifluoruro de sodio, gas natural como combustible.

5. CONTAMINANTES.

En este proceso se obtiene dióxido de silicio, cuya posibilidad de comercialización está sujeta a una previa purificación.

El producto volátil (ácido fluorhídrico), es una fuente potencial de contaminación, si se permite transporte de éste a las líneas de venteo.

Soluciones extremadamente diluidas de ácido fluosilícico, provenientes de purgas son fuentes peligrosas de contaminación, que deberán tratarse antes de su desecho.

6. FACTORES TECNICOS.

En la tabla 5.15 se presentan los factores técnicos de materias primas y servicios disponibles en la literatura para este proceso.

TABLA 5.15

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION
DE ACIDO FLUORHIDRICO A PARTIR DE ACIDO --
FLUOSILICICO Y AMONIACO.

CONCEPTO	FACTOR (KG/KG DE PROD.)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
Acido fluosilicico	1.20
Amonfaco	1.67
Fluoruro de sodio	0.04
<u>SUBPRODUCTO.</u>	
Dióxido de silicio	0.5

7. FACTORES CRITICOS.

Los aspectos críticos más relevantes de este proceso lo constituyen por una parte la velocidad de la reacción de disociación del fluoruro de amonio ya que --- ésta se ve significativamente disminuida a bajas concentraciones de la sal, pero pequeños incrementos de presión y temperatura hacen que la velocidad se vea incrementada. Por otra parte la concentración de la solución de bifluoruro de amonio debe ser tal que al ponerse en contacto con una cantidad adecuada de fluoruro de sodio no produzca bifluoruro de sodio -- contaminado por coprecipitación de bifluoruro de amonio.

Otro aspecto importante a considerar son las impurezas iónicas, divalentes y trivalentes de la solución acuosa de ácido fluosilícico, arrastradas en la solución de fluoruro de amonio, las cuales pueden ser eliminadas por contacto de una purga recirculante con -- una resina de intercambio iónico, la resina puede ser regenerada con hidróxido de sodio, amoníaco o agua.

Los fosfatos que contiene la solución acuosa de ácido fluosilícico pueden ser eliminados por tratamiento -- con amoníaco en exceso, de pequeñas corrientes de purga del proceso.

8. COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA.

En la tabla 5.16 se presentan los factores de temperatura, presión y manejo de sustancias tóxicas o corrosivas que dan un índice de la complejidad tecnológica de este proceso.

TABLA 5.16

INDICE DE LA COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA PARA EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ACIDO FLUORHIDRICO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO Y AMONIACO.

FACTOR/NIVEL	0	1	2	3	4
Temperatura				X	
Presión		X			
Manejo de Subs. corrosivas o tóxicas.					X

5.2 PROCESOS PARA LA PRODUCCION DE FLUOROCARBONOS

En esta sección se presentan cinco procesos para la manufactura de diferentes fluorocarbonos. Es de hacer notar que algunos de estos procesos utilizan como materia prima básica fluorita, este factor los pone en ventaja por la situación privilegiada de contar con este mineral abundantemente en el país.

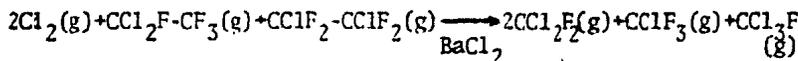
- 5.2.1. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE DICLORO DIFLUORO METANO A PARTIR DE 1,1-DICLORO-1,2,2,2-TETRAFLUOROETANO , 1,2-DICLORO-1,1,2,2-TETRAFLUOROETANO Y CLORO ELEMENTAL.

U.S.PAT. 3,755,474; 1973

1. DESCRIPCION DEL PROCESO.

En este proceso las materias primas principales 1,1--dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano y 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano se presentan en forma gaseosa y son sometidas a reacción en una atmósfera de cloro elemental y en presencia de cloruro de bario sólido como catalizador, a una temperatura aproximada de 780°C y una presión de 1.5 a 3 atmósferas, con un tiempo de -- contacto entre los gases de alrededor de 50 segundos.

La reacción se puede llevar a cabo en un reactor catalítico, en el cual se introduce el cloruro de bario sólido con aproximadamente el 70% en peso de carbón activado como soporte. La remoción del catalizador puede hacerse con nitrógeno seco. La reacción que se efectúa es la siguiente:



La corriente gaseosa se hace pasar a través de una solución de hidróxido de sodio, posteriormente esta corriente gaseosa se --

condensa totalmente a una temperatura aproximada de -40°C y se separan los diferentes productos por destilación fraccionada.

El diagrama de bloques de este proceso se presenta en la figura 5.7.

2. EQUIPO UTILIZADO.

El equipo para la reacción puede ser un reactor tubular de material de acero inoxidable, monel o inconel. El nivel de temperatura necesario en el reactor se puede proporcionar mediante calentamiento a fuego directo.

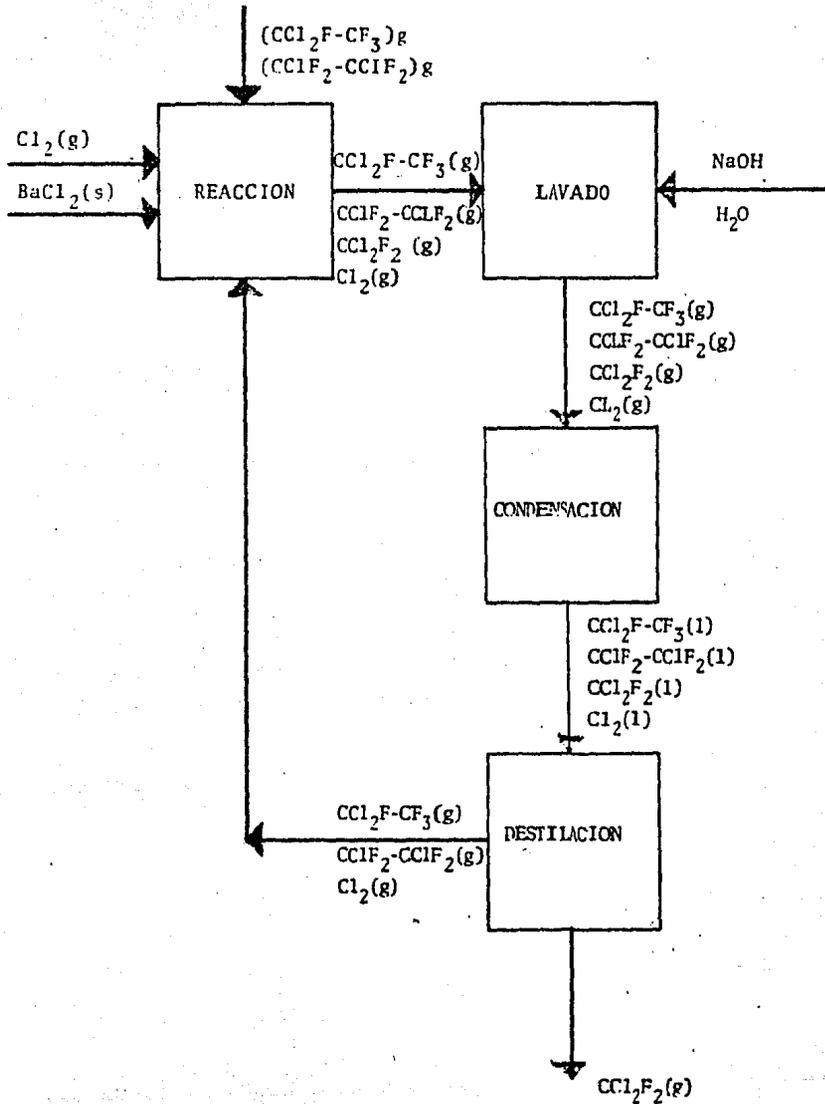
El lavado de la corriente gaseosa que sale del reactor puede hacerse en un recipiente convencional, provisto con un sistema de burbujeo para el gas.

La condensación total de los gases se puede hacer en una trampa a baja temperatura sobre la línea de la corriente gaseosa o en un intercambiador de calor.

El equipo para la separación y purificación de los productos, puede ser un sistema de torres de destilación.

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE DICLORO DIFLUORO METANO
 A PARTIR DE 1,1-DICLORO-1,2,2,2-TETRAFLUOROETANO,
 1,2-DICLORO-1,1,2,2-TETRAFLUOROETANO Y CLORO ELEMENTAL.

U.S.PAT.3,723,435; 1973



3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas de este proceso son:

1,1 dicloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano, el cual se presenta en estado gaseoso.

1,2 dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano, el cual se presenta en estado gaseoso.

cloro molecular, el cual se presenta en forma gaseosa.

En la tabla 5.17 se presenta la disponibilidad de las materias primas para este proceso en el país.

TABLA 5.17

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE DICLORO DIFLUOROMETANO A PARTIR DE 1,1DICLORO-1,2,2,2-TETRAFLUOROETANO, 1,2 DICLORO-1,1,2,2 TETRAFLUOROETANO Y CLORO ELEMENTAL.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLES	NO DISPONIBLES
1,1 dicloro-1,2,2,2 tetrafluoroetano		X
1,2, dicloro-1,1,2,2 tetrafluoroetano		X
Cloro molecular	X	

4. SERVICIOS.

Los requerimientos específicos de servicios para este proceso son; nitrógeno seco, vapor de calentamiento y agua de enfriamiento. Para la etapa de condensación se puede usar un servicio de refrigeración, en el caso de operación a pequeña escala, se podría utilizar bióxido de carbono sólido o acetona sólida.

5. CONTAMINANTES.

En este proceso, se obtienen como subproductos tetracloruro de carbono, tricloro fluorometano y trifluoroclorometano que deben separarse o recircularse. El cloro elemental puede ser una fuente potencial de contaminación si se permite el transporte de éste a las líneas de venteo.

6. FACTORES TECNICOS.

En la tabla 5.18 se presentan los factores técnicos de materias primas, servicios y subproductos disponibles en la literatura para este proceso.

TABLA 5.18

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION DE DICLORO DIFLUOROMETANO (FREON 12) A PARTIR DE 1,1 DICLORO-1,2,2,2 TETRAFLUOROETANO 1,2 DICLORO-1,1,2,2 TETRAFLUOROETANO Y CLORO ELEMENTAL (Cl₂).

CONCEPTO	FACTOR (KG/KG PROD.)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
1,1 Dicloro-1,2,2,2 Tetrafluoroetano	0.21
1,2 Dicloro-1,1,2,2 Tetrafluoroetano	2.63
Cloro	1.81
<u>SUBPRODUCTO</u>	
Tetrafluoruro de Carbono	0.035
Tricloro Fluorometano (FREON 11)	0.2

7. ASPECTOS CRITICOS.

Los aspectos críticos más relevantes de este proceso - lo constituyen por una parte la baja temperatura de -- condensación de la corriente gaseosa que es aproximadamente -40°C y por otra parte las temperaturas de destilación.

8. COMPLEJIDAD TECNOLOGICA.

En la tabla 5.19 se presentan los factores de temperatura, presión y manejo de substancias tóxicas o corrosivas que dan un índice de la complejidad tecnológica de este proceso.

TABLA 5.19

INDICE DE LA COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA PARA
 LA PRODUCCIÓN DE DICLORO DIFLUORO METANO
 (FREON 12) A PARTIR DE 1,1,DICLORO-1,2,2,
 2 TETRAFLUOROETANO, 1,2 DICLORO-1,1,2,2.-
 TETRAFLUOROETANO Y CLORO ELEMENTAL.

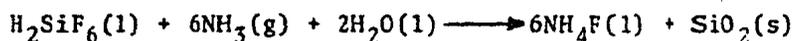
CONCEPTO/NIVEL	0	1	2	3	4
Temperatura				X	
Presión		X			
Manejo de Substancias toxicas o corrosivas.				X	

- 5.2.2. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO (HF), - TRICLORO FLUORO METANO (FREON 11) Y DICLORO DIFLUOROMETANO (FREON 12) A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO (H_2SiF_6), AMONIACO (NH_3), CLORURO DE SODIO (NaCl) Y TETRACLORURO DE CARBONO (CCl_4).

U.S. PAT. 3,897,506; 1975

1. DESCRIPCION DEL PROCESO.

En este proceso, una de las materias primas básicas, el ácido fluosilícico, se presenta en solución acuosa se somete a reacción con amoníaco gaseoso a una temperatura de 60°C y presión atmosférica. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente.



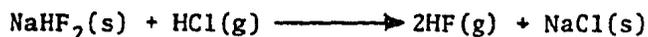
El dióxido de silicio, subproducto de la reacción, se separa de la corriente líquida por filtración continua. La corriente filtrada se somete a reacción con cloruro de sodio y ácido fluorhídrico. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente:



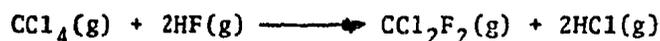
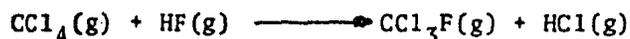
La solución acuosa es separada por filtración y desecada, el sólido es sometido a un lavado y --

posteriormente, para eliminar la humedad, éste se pasa a una etapa de secado, que puede ser con aire caliente.

El sólido seco se somete a reacción con ácido clorhídrico casi anhidro a una temperatura de 350°C. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente.



El cloruro de sodio subproducto de la reacción se separa de la corriente gaseosa, recirculándose a la etapa de reacción con el fluoruro de amonio. La corriente gaseosa se divide, recirculándose una parte a la etapa de reacción con el fluoruro de amonio y la otra parte de la corriente gaseosa, se somete a una etapa de reacción con tetrafluoruro de carbono gaseoso, efectuándose las siguientes reacciones:



El tricloro fluorometano y el dicloro difluorometano son separados y purificados por condensación y destilación fraccionada. El diagrama de bloques de este proceso se presenta en la figura 5.8

2. EQUIPO UTILIZADO.

Para la etapa de reacción del ácido fluosilícico y el amoníaco se puede utilizar una torre de absorción sin empaque, con un sistema de burbujeo para el gas, conectada a un filtro continuo para separar la sílica sólida.

El equipo para la reacción del fluoruro de amonio con el ácido fluorhídrico y cloruro de sodio puede ser un reactor de tanque agitado convencional de acero inoxidable o acero dulce recubierto con un fluorocarbono.- El bifluoruro de sodio puede ser separado por un filtro continuo y secado con aire caliente en un secador de charolas.

Para la etapa de calcinación del bifluoruro de sodio puede ser usado un horno que puede usar como combustible gas natural.

Para la condensación fraccionada de la corriente de volátiles puede utilizarse un sistema de intercambiadores de calor, en operación a pequeña escala se pueden utilizar trampas a baja temperatura sobre la línea de la corriente gaseosa. Para la purificación de los productos se puede utilizar una torre de destilación.

3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas básicas para éste proceso son:

- Acido fluosilícico (H_2SiF_6) el cual se presenta como solución acuosa, subproducto en la manufactura de fertilizantes fosfatados y ácido fosfórico a partir de fluorapatita.
- Amoníaco (NH_3); el cual se presenta en forma gaseosa.
- Tetracloruro de carbono (CCl_4); el cual se presenta en forma líquida.
- Cloruro de sodio ($NaCl$); el cual se presenta en forma sólida, éste material es recuperado en parte en el desarrollo del proceso, solo tienen que repónerse las pérdidas en el mismo.

En vez del cloruro de sodio se puede utilizar nitrato de sodio ($NaNO_3$).

En la tabla 5.20 se presentan la disponibilidad de las principales materias primas para este proceso en el país.

TABLA 5.20

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO, TRICLORO FLUOROMETANO A PARTIR DE ACIDO FLUOSILICICO AMONIACO, CLORURO DE SODIO Y TETRACLORURO DE CARBONO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLES	NO DISPONIBLES
Acido Fluosilicico (H_2SiF_6)	X	
Amoníaco (NH_3)	X	
Tetracloruro de carbono (CCl_4)	X	
Cloruro de sodio ($NaCl$)	X	
Nitrato de sodio ($NaNO_3$)	X	

4. SERVICIOS.

Los requerimientos de servicios, para este proceso lo constituyen, aire caliente para secado, vapor de calentamiento y agua de enfriamiento. Para las etapas de condensación fraccionada, es necesario contar con servicio de refrigeración a bajas temperaturas.

5. CONTAMINANTES.

En este proceso se obtiene como subproducto dióxido de silicio (SiO_2), cuya posibilidad de comercialización está supeditada a una previa purificación del mismo. Otro subproducto es una solución acuosa de cloruro de sodio cuya posibilidad de comercializarse es prácticamente nula.

Los productos volátiles de la reacción (ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y cloro) son fuentes potenciales de contaminación si la condensación no es total y se permite transporte de éstos a las líneas de venteo.

6. FACTORES TECNICOS.

No se reportan datos de factores técnicos de materias

primas y subproductos para este proceso en la literatura disponible

7. ASPECTOS CRITICOS.

Los aspectos críticos de este proceso lo constituyen, la exclusión de humedad del bifluoruro de sodio en la reacción con el ácido clorhídrico, y las temperaturas de condensación y destilación de los productos volátiles.

8. COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA.

En la tabla 5.21 se presentan los factores de temperatura, presión y manejo de sustancias tóxicas o corrosivas que dan un índice de la complejidad tecnológica de éste proceso.

TABLA 5.21

INDICE DE COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA PARA EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO FLUORHÍDRICO, TRICLORO FLUOROMETANO Y DICLORO FLUOROMETANO A PARTIR DE ÁCIDO FLUOSILÍCICO, AMONÍACO, TETRACLORURO DE CARBONO Y CLORURO DE SODIO.

CONCEPTO/NIVEL.	0	1	2	3	4
Temperatura			X		
Presión		X			
Manejo de Sustancias corrosivas o tóxicas.				X	

5.2.3. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE TRICLORO FLUOROMETANO --
(FREON 11) Y DICLORO DIFLUOROMETANO (FREON 12) A PARTIR --
DE FLUORITA (CaF_2) Y TETRAFLUORURO DE CARBONO (CCl_4).

U.S. PAT. 4,009,215; 1977

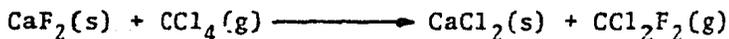
1. DESCRIPCION DEL PROCESO.

En este proceso una de las materias primas básicas -- fluorita (CaF_2), se presenta en forma sólida, ésta se somete a una etapa de molienda para obtener partícu-- las sólidas con un tamaño menor a 10 micrones. Para eliminar la humedad de las partículas, éstas son some-- tidas a una etapa de secado, que puede ser con aire - caliente. Esta etapa es importante, ya que es nece-- sario eliminar toda traza de humedad en la etapa de - reacción.

Otra de las materias primas básicas para este proceso es el tetracloruro de carbono (CCl_4), el cual se pre-- senta en forma líquida y previamente vaporizado, para pasar a la etapa de reacción.

El sólido seco se somete a reacción a contracorriente con los vapores de tetracloruro de carbono a una tem-- peratura aproximada a los 480°C y presión atmosférica. La reacción se puede llevar a cabo en un reactor tubu-- lar con flujo axial y un mezclado radial, el reactor --

puede tener una fuente de energía externa que permita mantener el nivel de temperatura requerido o puede -- ser mantenida por una reacción exotérmica dentro del reactor, como la reacción del cloruro de metileno -- (CH_2Cl_2) y el cloruro de metileno (CH_3Cl) con el cloro (Cl_2) gaseoso. Las reacciones que se efectúan en esta etapa son las siguientes:



El cloruro de calcio subproducto de la reacción se se para del sólido, haciendo pasar éste por agua, la -- fluorita (CaF_2) no reaccionada precipita y se separa -- por filtración, la solución acuosa de cloruro de cal -- cio (CaCl_2) filtrada se desecha, la fluorita se seca -- a una temperatura de alrededor de 120°C y se recircu -- la nuevamente a la etapa de reacción.

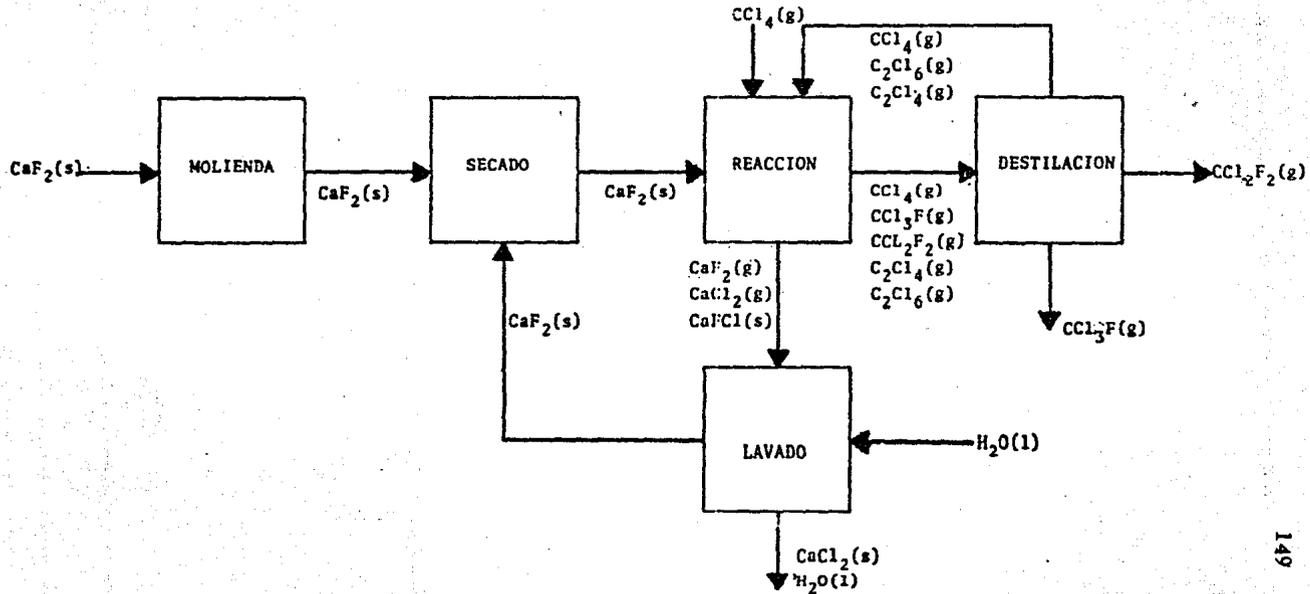
Los productos volátiles pueden ser separados por des -- tilaciones sucesivas.

El diagrama de bloques de este proceso se presentan -- en la figura 5.9

FIGURA 5.9

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE TRICLORO FLUOROMETANO (FREON 11) Y DICLORODIFLUOROMETANO (FREON12) A PARTIR DE FLUORITA (CaF_2) Y TETRACLORURO DE CARBONO (CCl_4)

U.S. PAT 4,009,215; 1977



2. EQUIPO UTILIZADO.

Para la etapa de molienda de sólidos, se puede utilizar un equipo convencional, como lo son los molinos de bolas o de martillos, en caso de operación a pequeña escala, un molino de martillos es económicamente más adecuado.

El secado de sólidos se puede efectuar en un equipo de secado continuo del tipo banda en tunel con aire caliente; para operación a pequeña escala, los sólidos se pueden secar en un secador de charolas preferentemente con circulación continua de aire.

El equipo para la reacción puede ser un reactor tubular. El mezclado radial en el reactor puede ser provisto por mezcladores internos o por rotación del reactor. Una estructura de biseles longitudinales (wiping) internos pueden contribuir al mezclado y ruptura de los aglomerados, para el caso de un reactor tubular rotatorio. Para favorecer el flujo de sólidos el reactor tubular debe mantenerse con un cierto grado de inclinación.

Para la separación de la corriente de volátiles se puede usar un tren de torres de destilación.

3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas principales de este proceso son:

- Fluorita (CaF_2) grado ácido, ésta se presenta en estado sólido con un 97% en peso, mínimo, de fluorita, - las impurezas más perjudiciales son: el dióxido de silicio, los sulfuros y la humedad.
- Tetracloruro de carbono (CCl_4) el cual se presenta - en forma líquida.

En la tabla 5.22 se presenta la disponibilidad de las materias primas básicas para este proceso en el país.

TABLA 5.22

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS
PAPA LA PRODUCCION DE TRICLOROFLUOROMETANO Y
DICLORODIFLUOROMETANO A PARTIR DE FLUORITA Y
TETRACLORURO DE CARBONO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLES	NO DISPONIBLES
Fluorita grado ácido	X	
Tetracloruro de carbono	X	

4. SERVICIOS.

Los requerimientos de servicios específicos de este proceso son aire caliente y agua de enfriamiento.

5. CONTAMINANTES.

En este proceso, se obtiene como subproducto una solución acuosa de cloruro de calcio, cuya posibilidad de comercialización es prácticamente nula.

El cloro (Cl_2) puede llegar a ser un contaminante potencial si se permite su acceso a las líneas de venteo.

6. FACTORES TECNICOS.

En la tabla 5.23 se presentan los factores técnicos de materias primas, servicios y subproductos disponibles en la literatura para este proceso.

7. ASPECTOS CRITICOS.

El aspecto crítico más relevante en este proceso es -

la operación del reactor, ya que tratándose de una -- reacción sólido-gas, se debe mantener la mayor super-
ficie de contacto posible del sólido y el gas, así --
como una homogeneidad en la temperatura de reacción, --
debiéndose tener especial cuidado en el diseño del --
reactor.

Otros aspectos críticos importantes son, por una par-
te, la exclusión de humedad del reactor y por otra --
parte el tiempo de residencia tanto del sólido como --
de la corriente gaseosa en el reactor, siendo los más
recomendados de 3 a 4 horas y de 1 a 2 minutos respec-
tivamente.

8. COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA.

En la tabla 5.24 se presentan los factores de tempera-
tura, presión y manejo de sustancias tóxicas o co-
rrosivas que dan un índice de la complejidad tecno-
lógica de éste proceso.

TABLA 5.23

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION
DE TRICLORO FLUOROMETANO Y DICLORO DIFLUORO
METANO A PARTIR DE FLUORITA Y TETRACLORURO
DE CARBONO.

C O N C E P T O	FACTOR (KG/KG PROD.)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
Fluorita	0.35
Tetracloruro de carbono	1.36
<u>SUBPRODUCTOS</u>	
Cloruro de calcio	0.70

TABLA 5.24

INDICE DE COMPLEJIDAD TECNOLOGICA PARA EL
 PROCESO DE PRODUCCION DE TRICLORO FLUORO-
 METANO Y DICLORO DIFLUOROMETANO A PARTIR
 DE FLUORITA Y TETRACLORURO DE CARBONO.

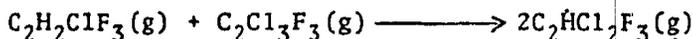
FACTOR/NIVEL	0	1	2	3	4
Temperatura			X		
Presión	X				
Manejo de Substancias corrosivas o tóxicas.			X		

5.2.4. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE TRIFLUOROETANO (FREON 123)
A PARTIR DE TRICLORO TRIFLUOROMETANO (FREON 113) Y CLORO -
TRIFLUOROETANO (FREON 133.)

U.S. PAT. 4,192,822; 1980

1. DESCRIPCION DEL PROCESO.

Las materias primas para este proceso (tricloro tri--
fluoretano (FREON 113) y clorotrifluoretano (FREON --
133)), se presentan en forma gaseosa, las cuales se so-
meten a una reacción catalítica durante un tiempo de
aproximadamente 80 segundos a una temperatura de al--
rededor de 340°C, efectuándose la siguiente reacción.



Antes de introducir los reactivos en el reactor tubu-
lar, el catalizador (trioxido de cromo (Cr_2O_3) granu-
lar) se carga, calentándolo a 180°C con nitrógeno ---
durante 24 hrs., posteriormente se calienta a 300°C -
durante 24 hrs., con una mezcla de nitrógeno y ácido
fluorhídrico gaseoso.

La corriente gaseosa proveniente del reactor consti--
tuida básicamente por triclorotrifluoretano, cloro--
trifluoretano y trifluoretano es lavada con una solu-
ción de hidróxido de sodio o se pasa a través de una

torre empacada con cloruro de calcio seco.

La corriente gaseosa depurada, se condensa totalmente, posteriormente se separa y purifica el trifluoroetano por destilación fraccionada, recirculando los reactivos a la primera etapa del proceso.

El diagrama de bloques de este proceso se presenta en la figura 5.10.

2. EQUIPO UTILIZADO.

El equipo para la reacción puede ser un reactor tubular catalítico fluidizado o de lecho fijo. El material puede ser de acero al carbón o inoxidable.

Para la etapa de depuración de la corriente gaseosa - que sale del reactor se puede usar un burbujeador convencional o una torre de absorción.

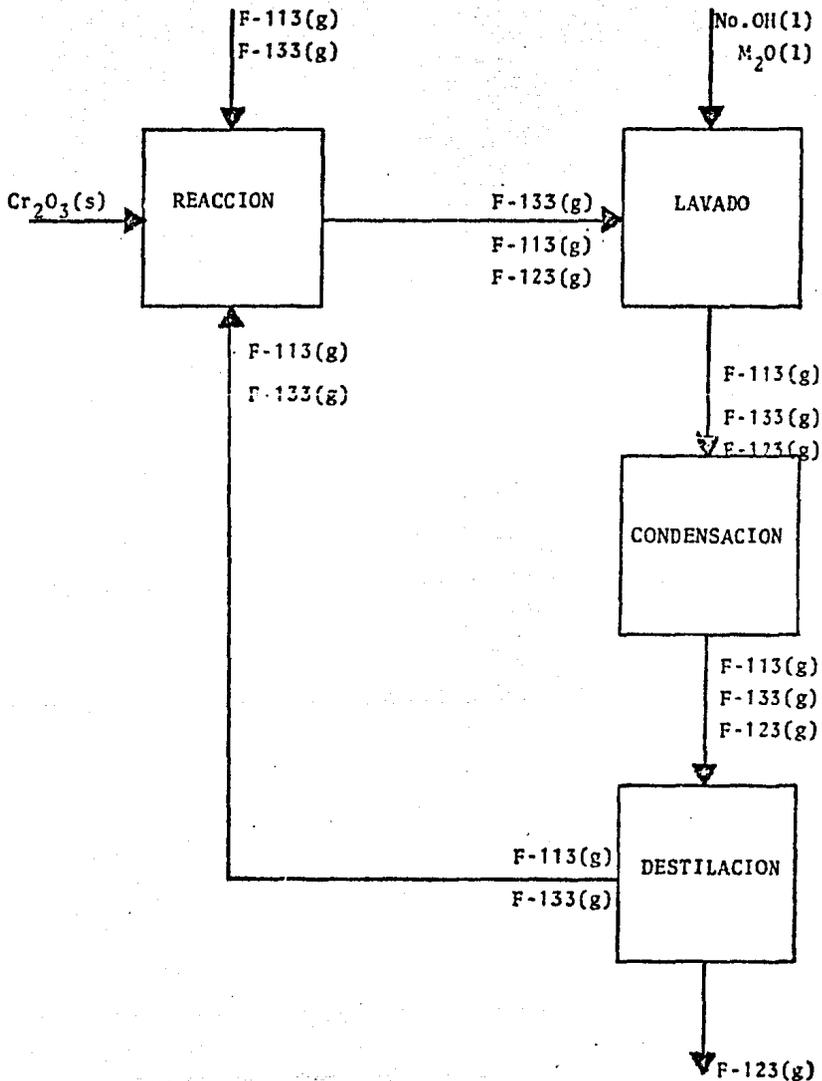
La condensación de la corriente gaseosa, se puede realizar en un intercambiador de calor o en una trampa a baja temperatura sobre la línea de la corriente gaseosa.

Finalmente para la etapa de separación del trifluoroetano

FIGURA 5.10

PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE FREON 123 A PARTIR DE FREON 133 Y FREON 113.

U.S. PAT 4,192,322; 1980



(FREON 123) se puede utilizar una torre de destilación fraccionada.

3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas principales para éste proceso son:

- Triclorotrifluoruetano ($C_2Cl_3F_3$, FREON 113)
- Clorotrifluoretano (C_2ClF_3 , FREON 133)
- Trióxido de cromo (Cr_2O_3)
- Hidróxido de sodio (NaOH)

En vez del hidróxido de sodio se puede utilizar cloruro de calcio ($CaCl_2$) seco, como se menciona en la descripción del proceso.

En la tabla 5.25 se presenta la disponibilidad de las materias primas básicas para este proceso en el país.

4. SERVICIOS.

Los requerimientos de servicios específicos de éste proceso son nitrógeno seco, vapor de calentamiento y agua de enfriamiento.

Para la etapa de condensación es necesario un

TABLA 5.2 5

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS
 PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE TRIFLUOROETANO A PARTIR DE TRICLORO TRIFLUOROETANO Y -
 CLORO TRIFLUOROETANO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLE	NO DISPONIBLE
Tricloro trifluoretano		X
Clorotrifluoretano		X
Trióxido de cromo	X	
Hidróxido de sodio	X	
Cloruro de calcio	X	

servicio de refrigeración, en caso de operación a pequeña escala, se podría utilizar acetona sólida (P.F. -94.6°C).

5. CONTAMINANTES.

El ácido fluorhídrico que se utiliza en la preparación del catalizador puede ser una fuente potencial de contaminación, así como también soluciones diluidas de hidróxido de sodio que se usan para lavar los productos.

6. ASPECTOS CRITICOS.

Los aspectos críticos más relevantes de este proceso lo constituyen por una parte la preparación del catalizador en el reactor y por otra la reacción ya que se deben controlar las condiciones de temperatura y tiempo de residencia de los reactivos en el reactor para que el proceso sea económicamente atractivo.

7. En la tabla 5.26 se presentan los factores técnicos de materias primas, servicios y subproductos disponibles en la literatura para este proceso.

TABLA 5.26

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION DE TRIFLUOROETANO (FREON 123) A PARTIR DE - TRICLORO TRIFLUOROETANO (FREON 113) Y CLORO TRIFLUOROETANO (FREON 133).

C O N C E P T O	FACTOR (KG/KG PROD.)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
Tricloro Trifluoroetano	1.42
Cloro Trifluoroetano	0.78

8. COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA.

En la tabla 5.27 se presentan los factores de temperatura, presión y manejo de sustancias tóxicas o corrosivas que dan un índice de la complejidad tecnológica de éste proceso.

TABLA 5.27

INDICE DE LA COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA PARA LA PRODUCCION DE TRIFLUOROETANO (FREON 123) A PARTIR DE TRICLORO TRIFLUOROETANO (FREON 113) Y CLORO TRIFLUOROETANO (FREON 133).

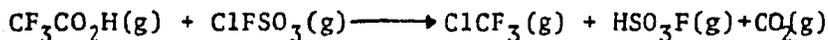
CONCEPTO/NIVEL	0	1	2	3	4
Temperatura			X		
Presión		X			
Manejo de sustancias tóxicas o corrosivas.		X			

5.2.5. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE CLORO TRIFLUORO METANO --
 (FREON 13) A PARTIR DE ACIDO TRIFLUOROACETICO (CF₃CO₂H)-
 Y FLUOROSULFONATO DE CLORO (ClFSO₃).

U.S. PAT. 4,222,968; 1980

1. DESCRIPCION DEL PROCESO.

Las materias primas para este proceso (ácido trifluoracético y cloro fluoro sulfonato (ClFSO₃)) las cuales se presentan en forma gaseosa, son sometidas a -- reacción a temperatura ambiente, aproximadamente durante tres horas, posteriormente se calientan a 50°C durante una hora. La reacción que se efectúa en -- esta etapa es la siguiente:



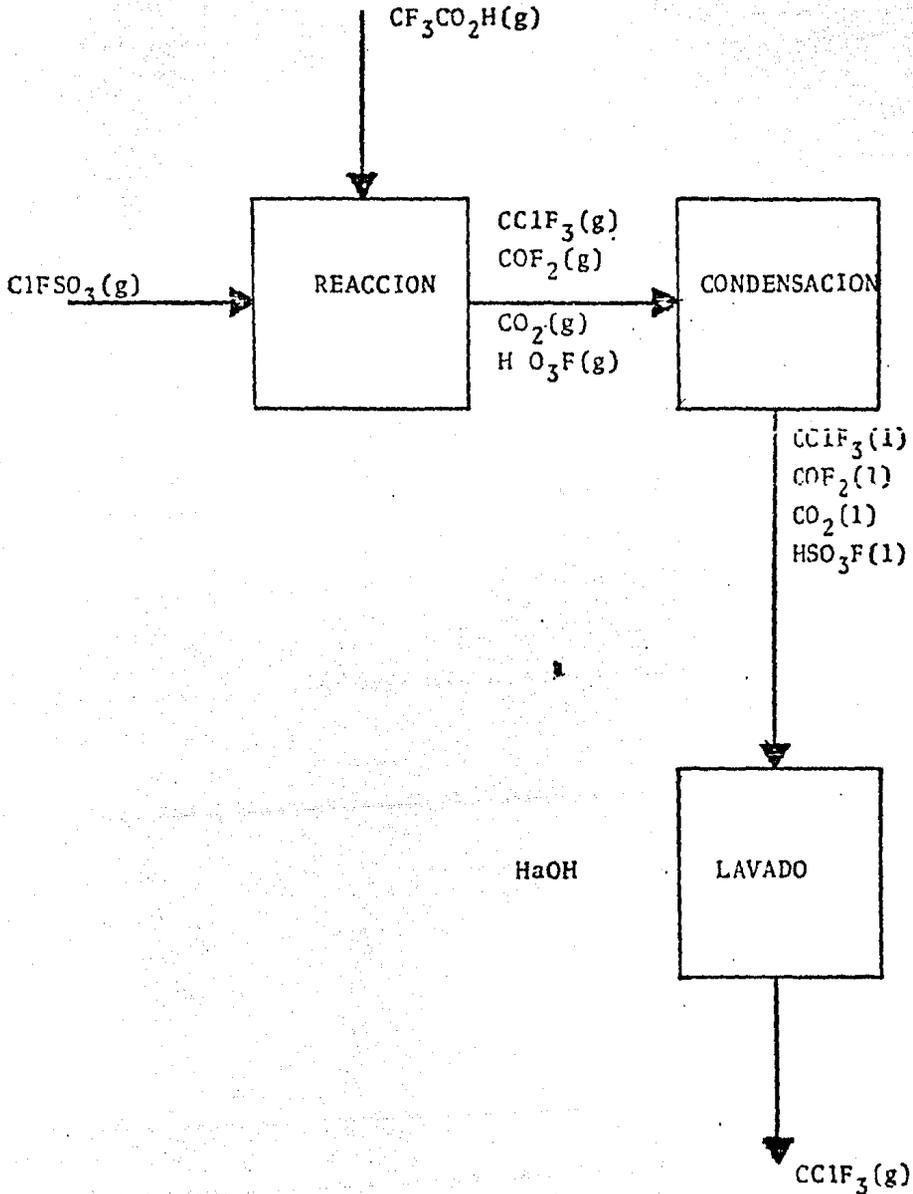
Los productos volátiles son recuperados por condensación a -196°C y presiones vacuométricas, posteriormente son lavados con una solución de hidróxido de sodio para separar el bióxido de carbono y ácido sulfúrico remanentes.

El diagrama de bloques de este proceso se presenta en la figura 5.11 .

FIGURA 5.11

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE CLORO TRIFLUORO
 METANO (FREON 13) A PARTIR DE ACIDO TRIFLUORO
 ACETICO Y FLUOROSULFONATO DE CLORO.

U.S. PAT 4,222,968; 1980



2. EQUIPO UTILIZADO.

El equipo para la reacción puede ser un reactor convencional cilíndrico, de acero inoxidable, provisto de una chaqueta para calentamiento con vapor.

La condensación de la corriente de volátiles se puede llevar a cabo a través de un intercambiador de calor. En el caso de operación a pequeña escala, la condensación se podría llevar a cabo en trampas enfriadas a temperaturas criogénicas, sobre la línea de salida de la corriente gaseosa.

3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas para este proceso son:

- Acido trifluoroacético ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) el cual se presenta en forma gaseosa.
- Fluorosulfonato de cloro (ClFSO_3) el cual se presenta en forma gaseosa.

En la tabla 5.28 se presenta la disponibilidad de materias primas básicas para este proceso en el país.

TABLA 5.28

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS
PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE CLOROTRI---
FLUOROMETANO A PARTIR DE ACIDO TRIFLUOROACE
TICO Y FLUOROSULFONATO DE CLORO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLE	NO DISPONIBLE
Acido Trifluoracético		X
Fluorosulfonato de cloro		X

4. SERVICIOS.

Los requerimientos de servicios específicos para éste proceso son vapor de calentamiento y agua de enfriamiento. Para la etapa de condensación es necesario un servicio de refrigeración a temperaturas criogénicas, aproximadamente -196°C . En el caso de operación a pequeña escala, se podría utilizar nitrógeno líquido (P.E. -196°C).

5. CONTAMINANTES.

En este proceso, se obtienen como subproductos de la reacción, ácido fluosulfónico (HFSO_3) el cual puede ser una fuente potencial de contaminación si se permite transporte de éste a las líneas de venteo.

6. FACTORES TECNICOS.

En la tabla 5.29 se presentan los factores técnicos de materias primas, servicios y subproductos, disponibles en la literatura para este proceso.

TABLA 5.29

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION
TRICLOROFLUOROMETANO (FREON 13) A PARTIR DE
ACIDO TRIFLUORACETICO Y FLUOROSULFONATO DE
CLORO.

<u>C O N C E P T O</u>	<u>FACTOR (KG/KG PROD.)</u>
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
Acido trifluoroacético	1.21
Cloro fluorosulfonato	1.43

7. ASPECTOS CRITICOS.

El aspecto crítico más relevante de este proceso son - las temperaturas de condensación de los productos de -- de reacción volátiles.

8. COMPLEJIDAD TECNOLOGICA.

En la tabla 5.30 se presentan los factores de temperatura, presión y manejo de sustancias tóxicas o corrosivas que dan un índice de la complejidad tecnológico de este proceso.

TABLA 5.30

INDICE DE LA COMPLEJIDAD TECNOLOGICA PARA EL PROCESO - DE PRODUCCION DE CLOROTRIFLUOROMETANO A PARTIR DE ACIDO TRIFLUOROACETICO Y FLUOROSULFONATO DE CLORO.

FACTOR/NIVEL	0	1	2	3	4
Temperatura				X	
Presión			X		
Manejo de sustancias corrosivas o tóxicas.				X	

5.3 PROCESOS PARA LA PRODUCCION DE TRIFLUORUROS INORGANICOS.

En esta sección se presentan dos procesos para la manufactura de trifluoruros inorgánicos, estos procesos son importantes - por la situación de que pueden utilizar como materia prima -- alternativa al mineral fluorita, producto que es abundante en el país.

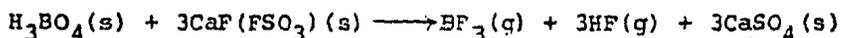
5.3.1. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE TRIFLUORURO DE BORO (BF₃) A PARTIR DE ACIDO BORICO Y FLUORURO-FLUOROSULFONATO DE CALCIO.

U.S. PAT 3,728,455; 1973

1. DESCRIPCION DEL PROCESO:

En este proceso, las materias primas principales, ácido bórico y fluoruro-fluorosulfonato de calcio, se presentan en forma sólida son sometidas a una etapa de mo---lienda para reducir su tamaño hasta malla -200. Poste---riormente, estos materiales son mezclados íntimamente, este mezclado puede efectuarse en la misma etapa de mo---lienda. Para eliminar la humedad de los sólidos, éstos se someten a un secado que puede ser con aire caliente. Esta etapa es de especial importancia, pues es necesa---rio eliminar toda traza de humedad en la etapa de reacci---ón.

Los sólidos secos se someten a reacción a una temperaa---tura de alrededor de 200°C y 16 atmósferas por dos hor---as. La reacción se puede llevar a cabo en un recipiente---agitado y preferentemente en un reactor de lecho --fluidizado o de transporte utilizando nitrógeno seco como medio de fluidización. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente:



El sulfato de calcio subproducto de la reacción, se se para de la corriente gaseosa, mientras que los ---- productos volátiles son separados de la corriente de - nitrógeno por condensación fraccionada, a -196°C y -78°C .

El diagrama de bloques de este proceso se presenta en la figura 5.12.

2. EQUIPO UTILIZADO.

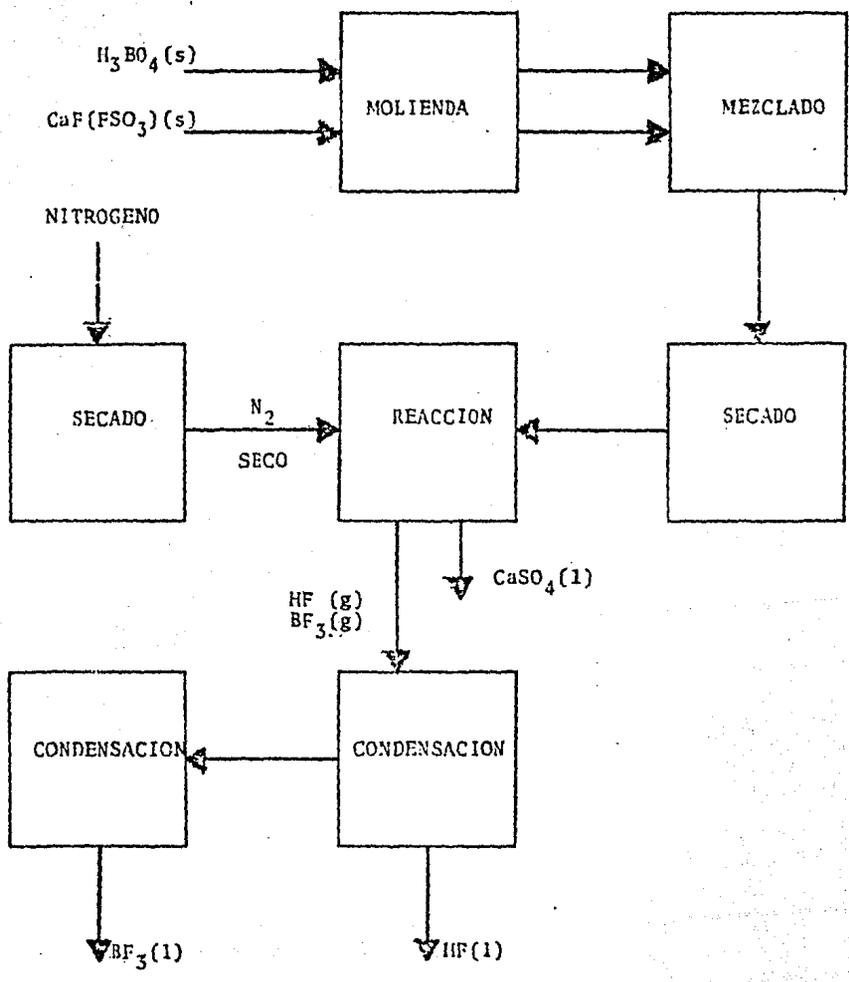
Para la etapa de molienda de sólidos se pueden utilizar un equipo de molienda convencional como lo son los molinos de bolas o de martillos. En este caso un mo lino de bolas sería más recomendable ya que además de proporcionar la disminución de tamaño de partícula necesaria, también se obtendría el mezclado de los sólidos. En caso de operación a pequeña escala, un molino de martillos es económicamente más adecuado.

El secado de sólidos se puede efectuar en un equipo de secado continuo del tipo banda en tunel con aire caliente para el caso de operación continua. Para operación a pequeña escala, los sólidos se pueden secar en un secador de charolas preferentemente con circulación continua de aire.

FIGURA 5.12

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE TRIFLUORURO DE BORO A PARTIR DE ACIDO BORICO Y FLUORURO-FLUOROSULFONATO DE CALCIO.

U.S. PAT 3,728,435; 1973



El equipo para la reacción puede ser un reactor de lecho fluidizado o de transporte que permita mantener los sólidos en contacto además de permitir un buen grado de turbulencia. El material del reactor puede ser aluminio. El nivel de temperatura necesario en el reactor se puede proporcionar mediante calentamiento a fuego directo o por medio de vapor a 200°C.

La separación de la corriente de reacción gas-sólido se puede llevar a cabo en un ciclón simple o con un precipitador electrostático en el caso de partículas muy finas.

La condensación fraccionada de la corriente de volátiles se lleva a cabo en trampas a baja temperatura sobre la línea de la corriente gaseosa.

3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas principales de este proceso son:

- Acido Bórico (H_3BO_3).
- Fluoruro-Fluorosulfonato de Calcio ($CaF (FSO_3)$).

En vez del fluoruro-fluorosulfonato de calcio se puede utilizar una mezcla de fluoruro de calcio (CaF_2) y

fluorosulfonato de calcio $\text{Ca}(\text{FSO}_3)_2$.

En la tabla 5.31; se presenta la disponibilidad de las materias primas en el país.

TABLA 5.31

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS PARA EL PROCESO DE TRIFLUORURO DE BORO A PARTIR DE ACIDO BORICO Y FLUORO-FLUOROSULFONATO DE CALCIO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLE	NO DISPONIBLE
Fluoruro-Fluorosulfonato de Calcio.		X
Fluoruro de Calcio	X	
Fluorosulfonato de Calcio.		X
Acido Bórico.	X	

4. SERVICIOS.

Los requerimientos específicos de este proceso son ni trógeno seco y aire caliente para secado. Para las etapas de condensación fraccionada es necesario contar con servicio de refrigeración a temperaturas --

criogénicas (- 196°C, - 78°C). En el caso de operación a pequeña escala, se podría utilizar nitrógeno líquido y dióxido de carbono sólido.

5. CONTAMINANTES.

En este proceso, se obtiene como subproducto sulfato de calcio cuya posibilidad de comercialización es relativamente baja, planteándose un problema de desecho de sólidos, los productos volátiles de la reacción (trifluoruro de boro y ácido fluorhídrico) son fuentes potenciales de contaminación si la condensación no es total y se permite transporte de volátiles a líneas de venteo.

6. FACTORES TECNICOS.

En la tabla 5.32 se presentan los factores técnicos de materias primas y servicios disponibles en la literatura para este proceso.

7. ASPECTOS CRITICOS.

Los aspectos críticos más relevantes de este proceso

TABLA 5.32

FACTORES TECNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCION DE TRIFLUORURO DE BORO A PARTIR DE ACIDO BORICO Y FLUORURO-FLUOROSULFONATO DE CALCIO.

CONCEPTO	FACTOR (KG./KG DE PDTO.)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
Acido Bórico	1.17
Fluoruro-Fluorosulfonato de Calcio.	9.11
Fluorosulfonato de Calcio*	
Fluoruro de Calcio*	
<u>SUB-PRODUCTO</u>	
Sulfato de Calcio	
Acido Fluorhídrico	0.91

(*) Estas materias primas se utilizan como alternativas al uso de $\text{CaF}(\text{FSO}_4)_s$.

lo constituyen por una parte, la exclusión de humedad del reactor principal y por otra parte las temperaturas de condensación de los productos de reacción volátiles.

Otro aspecto crítico en este proceso es la operación del reactor ya que tratándose de una reacción sólido-sólido, se deben mantener en contacto los reactivos con el mayor grado posible de homogeneidad en temperatura y tiempo de reacción de las partículas. Para lograr lo anterior se deberá poner especial cuidado en el diseño del reactor.

8. COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA.

En la tabla 5.3.3 se presentan los niveles de temperatura, presión y sustancias tóxicas o corrosivas para este proceso.

TABLA 5.33

INDICE DE COMPLEJIDAD TECNOLOGICA PARA EL
 PROCESO DE PRODUCCION DE TRIFLUORURO DE -
 BORO A PARTIR DE ACIDO BORICO Y FLUORO- -
 FLUOROSULFONATO DE CALCIO.

CONCEPTO/NIVEL	0	2	3	4
Temperatura		X		
Presión		X		
Manejo de Substan- cias corrosivas o tóxicas.			X	

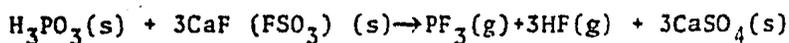
5.3.2. PROCESO PARA LA PRODUCCION DE TRIFLUORURO DE FOSFORO (PF₃) PARTIR DE ACIDO FOSFORICO Y FLUORURO -FLUOROSULFONATO DE CALCIO.

U.S. PAT 3,728,455; 1973

1. DESCRIPCION DEL PROCESO.

En este proceso, las materias primas principales, ácido fosfórico y fluoruro-fluorosulfonato de calcio, se presentan en forma sólida, son sometidas a una etapa de molienda para reducir su tamaño hasta malla-200. Posteriormente, estos materiales son mezclados íntimamente, este mezclado puede efectuarse en la misma etapa de molienda. Para eliminar la humedad de los sólidos, estos se someten a un secado que puede ser con aire caliente. Esta etapa es de especial importancia, pues es necesario eliminar toda traza de humedad en la etapa de reacción.

Los sólidos secos se someten a reacción a una temperatura máxima de 150°C y 13 atmósferas por dos horas. La reacción se puede llevar a cabo en un recipiente agitado y preferentemente en un reactor de lecho fluidizado o de transporte utilizando nitrógeno seco como medio de fluidización. La reacción que se efectúa en esta etapa es la siguiente:



El sulfato de calcio subproducto de la reacción, se separa de la corriente gaseosa, mientras que los productos volátiles son separados de la corriente de nitrógeno por condensación fraccionada a -196°C y a -78°C .

El diagrama de bloques de este proceso se presenta en la figura 5.13.

2. EQUIPO UTILIZADO.

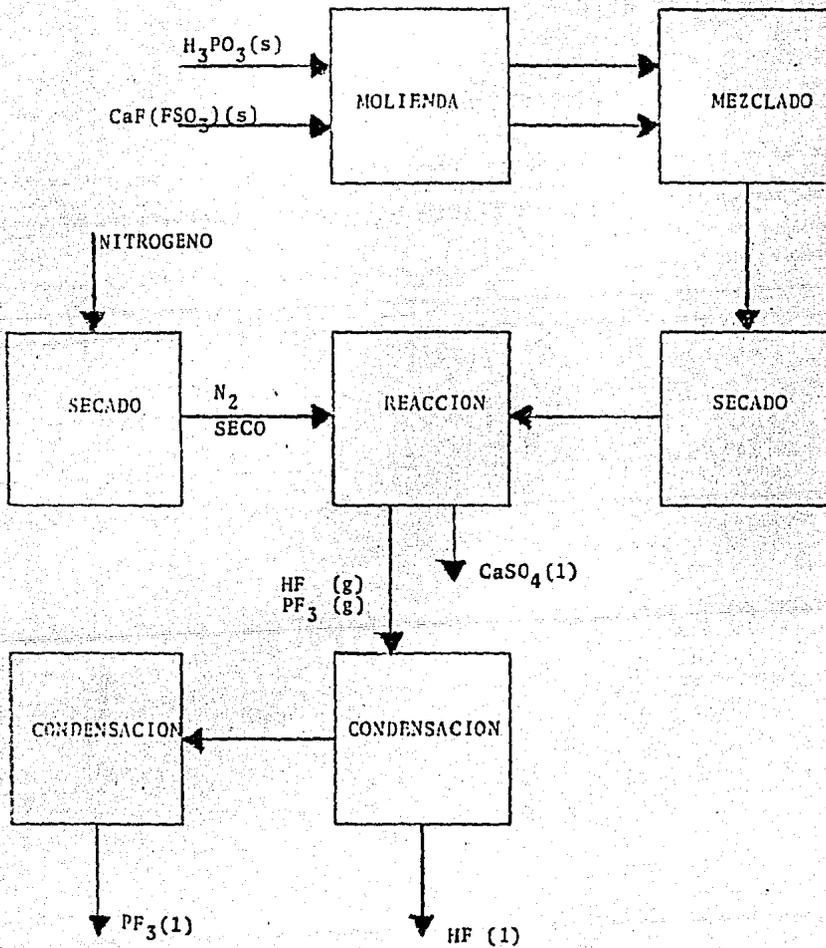
Para la etapa de molienda de sólidos se pueden utilizar un equipo de molienda convencional como lo son los molinos de bolas o de martillos. En este caso un molino de bolas sería más recomendable ya que además de proporcionar la disminución de tamaño de partícula necesaria, también se obtendría el mezclado de los sólidos. En caso de operación a pequeña escala, un molino de martillos es económicamente más adecuado.

El secado de sólidos se puede efectuar en un equipo de secado continuo del tipo banda en tunel con aire caliente para el caso de operación continua. Para operación a pequeña escala, los sólidos se pueden secar en un secador de charolas preferentemente con circulación continua de aire.

FIGURA 5.15

PROCESO PARA LA PRODUCCION DE TRIFLUORURO DE FOSFORO A PARTIR DE ACIDO FOSFORICO Y FLUORURO-FLUOROSULFONATO DE CALCIO.

U.S. PAT. 3,728,435;1975



El equipo para la reacción puede ser un reactor de lecho fluidizado o de transporte que permita mantener los sólidos en contacto además de permitir un buen grado de turbulencia. El material del reactor puede ser de aluminio. El nivel de temperatura necesario en el reactor se puede proporcionar mediante calentamiento a fuego directo o por medio de vapor a 200°C.

La separación de la corriente de reacción gas-sólido se puede llevar a cabo en un ciclón simple o con un precipitador electrostático en el caso de partículas muy finas.

La condensación fraccionada de la corriente de volátiles se lleva a cabo en trampas a baja temperatura sobre la línea de la corriente gaseosa.

3. MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas principales de este proceso son:

-Acido fosfórico (H_3PO_3)

-Fluoruro-Fluorosulfonato de calcio ($CaF(FSO_3)$).

En vez de fluoruro-fluorosulfonato de calcio se puede utilizar una mezcla de fluoruro de calcio (CaF_2) y

fluorosulfonato de calcio $(Ca(FSO_3)_2)$.

En la tabla 5.34 se presenta la disponibilidad de las materias primas en el país.

TABLA 5.34

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN EL PAIS PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE TRIFLUORURO DE FOSFORO A PARTIR DE ACIDO FOSFORICO Y FLUORO-FLUOROSULFONATO DE CALCIO.

MATERIAS PRIMAS	DISPONIBLE	NO DISPONIBLE
Fluoruro-fluorosulfonato de calcio.		X
Fluoruro de calcio	X	
Fluorosulfonato de calcio.		X
Acido fosfórico	X	

4. SERVICIOS.

Los requerimientos específicos de este proceso son nitrógeno seco y aire caliente para secado. Para las etapas de condensación fraccionada es necesario contar con servicios de refrigeración a temperaturas criogénicas ($-196^{\circ}C$ a $-78^{\circ}C$). En el caso de operación a pequeña escala, se podría utilizar nitrógeno líquido y bióxido de carbono sólido.

5. CONTAMINANTES.

En este proceso, se obtienen como subproducto sulfato de calcio cuya posibilidad de comercialización es relativamente baja, planteándose un problema de desecho de sólidos, los productos volátiles de la reacción (trifluoruro de fósforo y ácido fluorhídrico) son fuentes potenciales de contaminación si la condensación no es total y se permite transporte de volátiles a líneas de venteo.

6. FACTORES TECNICOS.

En la tabla 5.35 se presentan los factores técnicos de materias primas y servicios disponibles en la literatura para este proceso.

7. ASPECTOS CRITICOS.

Los aspectos críticos más relevantes de este proceso lo constituyen por una parte, la exclusión de humedad del reactor principal y por otra parte la temperatura de condensación de los productos de reacción volátiles.

Otro aspecto crítico en este proceso es la operación del reactor ya que tratándose de una reacción sólido-sólido, se deben mantener en contacto los reactivos con el mayor grado posible de homogeneidad en temperatura y tiempo de reacción de las partículas. Para lograr lo anterior se deberá poner especial -- cuidado en el diseño del reactor.

8. COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA.

En la tabla 5.36 se presentan los niveles de temperatura, presión y sustancias tóxicas o corrosivas para este proceso.

TABLA 5.35

FACTORES TÉCNICOS DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE TRIFLUORURO DE FOSFORO A PARTIR DE ACIDO FOSFORICO Y FLUORURO-FLUOROSULFONATO DE CALCIO.

CONCEPTO	FACTOR (Kg/Kg de Pdto.)
<u>MATERIAS PRIMAS</u>	
Acido fosfórico	0.90
Fluoruro-fluorosulfonato de calcio.	5.24
Fluorosulfonato de calcio	
Fluoruro de calcio	
<u>SUBPRODUCTO</u>	
Sulfato de calcio	
Acido fluorhídrico	0.58

TABLA 5.36

INDICE DE COMPLEJIDAD TECNOLOGICA PARA EL PROCESO DE PRODUCCION DE TRIFLUORURO DE FOSFORO A PARTIR DE ACIDO FOSFORICO Y FLUORO-FLUOROSULFONATO DE -- CALCIO.

CONCEPTO / NIVEL	0	2	3	4
Temperatura		X		
Presión		X		
Manejo de sustancias corrosivas o tóxicas.			X	

CAPITULO 6

COMPARACION DE PROCESOS

En este capítulo se presenta una comparación de los procesos mostrados en el capítulo anterior, con objeto de facilitar la observación de las ventajas y desventajas de cada proceso en cuanto a la disponibilidad de materias primas, índice de complejidad tecnológica, parámetros críticos de procesos, número de etapas de proceso y contaminación potencial se refiere.

Estas comparaciones no concluyen en la determinación o selección de alguno de los procesos como el mejor de los procesos presentados como alternativas potenciales para el país pues no constituyen suficientes elementos de juicio para tal determinación, así-

como también por estar fuera del alcance de este trabajo.

La comparación se hace por grupo de procesos de acuerdo a la siguiente clasificación:

Procesos para la producción de ácido fluorhídrico.

Procesos para la producción de fluorocarbonos.

Procesos para la producción de trifluoruros inorgánicos.

6.1 PROCESOS DE PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO.

En esta sección se presentan las comparaciones entre cinco - diferentes procesos de producción de ácido fluorhídrico en - lo que se refiere a los puntos ya mencionados.

Para fines de identificación de los procesos en las tablas - involucradas en esta sección se tiene la siguiente clasificación.

<u>PROCESO</u>	<u>CODIGO</u>
U.S. PAT. 3,689,216;1972	A1
U.S. PAT. 3,855,399;1974	A2
U.S. PAT. 3,914,398;1975	A3
U.S. PAT. 4,144,158;1979	A4
U.S. PAT. 4,144,315;1979	A5

6.1.1 DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS

En la tabla 6.1 se presenta la comparación de los diferentes procesos de producción de ácido fluorhídrico respecto a la disponibilidad de materias primas en México.

De las materias primas requeridas para este grupo de procesos las que se producen suficientemente en el país son:

- Acido fluosilícico (producto de desecho)
- Amoníaco (petroquímico básico)
- Acido sulfúrico (Inorgánico básico)
- Etilén-glicol (petroquímico secundario)

Las otras materias primas que intervienen en algunos de los procesos de este grupo son especialidades químicas como es el caso del fluoruro de sodio el cual es casi suficiente para cubrir la demanda nacional, además de que con el crecimiento de la Industria de compuestos fluorados se espera que en un futuro cercano la producción de esta sal sea suficiente para el consumo nacional.

También como especialidades químicas están el sulfato y bisulfato de potasio los cuales solo se producen en

TABLA 6.1

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN
MEXICO PARA DIFERENTES PROCESOS DE -
PRODUCCION DE ACIDO FLUORHIDRICO.

PROCESO	MATERIAS PRIMAS DISPONIBLES							TOTAL
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	
A1	X		X			X	X	4
A2	X			X				2
A3	X	X	X					3
A4	X							1
A5	X	X			X			3

M1= Acido fluosilícico (producto de desecho).

M2= Amoníaco (petroquímico básico)

M3= Acido sulfúrico (inorgánico básico).

M4= Etilén-glicol (petroquímico secundario).

M5= Fluoruro de sodio (especialidad química).

M6= Sulfato de potasio (especialidad química).

M7= Bisulfato de potasio (especialidad química).

México a nivel de reactivos analíticos.

Respecto a la disponibilidad de las materias primas - en el país, el proceso con mayor ventaja es el A4 el - cual solo requiere ácido fluosilícico, el proceso A2- también se encuentra en buen nivel a este respecto ya que requiere de dos materias primas con alta disponi- bilidad, los procesos A3 y A5 se encuentran al mismo- nivel en cuanto al número de materias primas que re- - quieren, en cuanto a la disponibilidad de las mismas- el A5 está en desventaja por requerir fluoruro de so- dio que tiene una disponibilidad limitada en el país. El proceso A4 es el de menor ventaja por requerir cua- tro materias primas dos de las cuales tienen poca dis- ponibilidad en México.

6.1.2 INDICE DE COMPLEJIDAD TECNOLOGICA

En la tabla 6.2 se presentan los índices de complejidad tecnológica para los procesos de producción de ácido - fluorhídrico. Con respecto a la temperatura de proceso (V1), los procesos A3 y A4 manejan temperaturas de al- to índice y los otros tres procesos tienen índices -- medios al mismo nivel. Con respecto a la presión de -- proceso (V2) todo el grupo de procesos maneja presio-- nes bajas alrededor de la atmosférica en los casos A2,

TABLA 6.2

INDICE DE COMPLEJIDAD TECNOLOGICA PARA
LOS PROCESOS DE PRODUCCION DE ACIDO --
FLUORHIDRICO.

PROCESO	INDICE POR VARIABLE			TOTAL
	V1	V2	V3	
A1	2	1	3	6
A2	2	0	3	5
A3	4	0	3	7
A4	4	0	3	7
A5	2	1	3	6

V1: Temperatura de proceso.

V2: Presión de proceso.

V3: Manejo de sustancias volátiles, tóxicas o corrosivas.

A3 y A4 y poco arriba de la atmosférica para los casos A1 y A5. En lo relacionado con el manejo de sustancias volátiles, tóxicas o corrosivas los cinco procesos presentan el mismo nivel que más bien es alto. El índice total es mayor en los procesos A3 y A4, esto es, son los procesos que presentan mayor complejidad tecnológica mientras que el proceso A2 presenta el menor índice total.

6.1.3 PARAMETROS CRITICOS

En la tabla 6.3 se presentan los parámetros críticos fundamentales que deberán controlarse en cada proceso. Los parámetros críticos generales son temperatura de reacción y destilación ya que aparecen en todos los procesos de este grupo. Considerando el número de parámetros críticos a controlar en cada proceso, como el factor para clasificarlos, se tienen a los procesos A2 y A4 al mismo nivel con menor número de parámetros a controlar. El proceso A3 está en un nivel medio ya que adicionalmente tiene que controlar la concentración de los reactivos. Posteriormente se ubicaría al proceso A1 en el cual se deben controlar especialmente la temperatura y tiempo de reacción, así como la temperatura de destilación y la concentración de reactivos. Finalmente el proceso con menor ventaja a este respecto es-

TABLA 6.3

PARAMETROS CRITICOS A CONTROLAR POR DIFERENTES PROCESOS DE PRODUCCION DE ACIDO -- FLUORHIDRICO.

PROCESO	PARAMETROS						TOTAL
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	
A1	X	X	X		X		4
A2		X			X		2
A3	X	X			X		3
A4		X			X		2
A5	X	X		X	X	X	6

PC1= Concentración de reactivos.

PC2= Temperatura de reacción

PC3= Tiempo de reacción.

PC4= Velocidad de reacción.

PC5= Temperatura destilación

PC6= Impurezas del proceso.

el A5 el cual adicionalmente presenta como parámetro crítico el control de impurezas en el desarrollo del proceso.

6.1.4 ETAPAS DE PROCESO.

En la tabla 6.4 se presentan las etapas que comprende cada proceso. En ésta se observa que las etapas de reacción, filtración y destilación son genéricas para todos los procesos de este grupo. Haciendo la comparación en cuanto al número de etapas, se tiene que el proceso de mayor ventaja sería el proceso A4 que consta de siete etapas, de las cuales cinco son diferentes, sin embargo se debe considerar que aunque es el proceso de menor número de etapas dos de ellas son especializadas (pirólisis y electrodiálisis). El proceso A2 también está a un nivel ventajoso a este respecto ya que cuenta con ocho etapas de proceso de las cuales cinco son diferentes. Los procesos A1 y A5 se encuentran al mismo nivel con diez etapas de proceso de las cuales seis son diferentes. El proceso con menor ventaja a este respecto es el A3 el cual consta de doce etapas, de las cuales solo cuatro son diferentes.

TABLA 6.4

ETAPAS DE PROCESO DE LOS DIFERENTES
 PROCESOS PRODUCTORES DE ACIDO FLUOR
 HIDRICO.

PROCESO	E T A P A S									TOTAL	ETAPAS DIFERENTES
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9		
A1	4	2	1	1	1	1				10	6
A2	2	1			3	1	1			8	5
A3	(a) 1			1	2					12	4
A4	(b) 1	1		(c) 3					1	7	5
A5	4	2	1	1	1			1		10	6

(a): Una de las reacciones es a alta temperatura (calcina
 ción).

(b): La reacción es a muy alta temperatura (pirólisis)

(c): La condensación es con un diferencial de temperatura
 muy grande.

E1 : Reacción.
 E2 : Filtración.
 E3 : Secado.
 E4 : Condensación.
 E5 : Destilación.
 E6 : Mezclado.
 E7 : Absorción.
 E8 : Lavado.
 E9 : Electrodialisis.

6.1.5 CONTAMINACION POTENCIAL

En la tabla 6.5 se presentan los contaminantes potenciales de diferentes procesos de producción de ácido fluorhídrico. En ésta se observa que son básicamente tres tipos de contaminantes potenciales para este grupo de procesos; sílica sólida que generalmente se desecha por estar contaminada con cationes de fierro, calcio, aluminio y algunos fosfatos, soluciones diluidas de ácidos que básicamente pueden ser de ácido fluosilícico o ácido fluorhídrico que deberán tratarse antes de desecharlas o recircularlas al proceso y finalmente están los productos volátiles procedentes de las reacciones del proceso. A este respecto se observa que casi todos los procesos de este grupo están al mismo nivel con tres tipos de contaminantes potenciales, con excepción del proceso A4 que solo cuenta con dos contaminantes y el A3 que adicionalmente cuenta con otros volátiles como contaminantes potenciales.

TABLA 6.5

CONTAMINANTES POTENCIALES DE DIFERENTES PROCESOS DE PRODUCCION DE ACIDO FLUOR HIDRICO.

PROCESOS	CONTAMINANTES				TOTAL
	C1	C2	C3	C4	
A1	X	X	X		3
A2	X	X	X		3
A3	X	X	X	X	4
A4		X	X		2
A5	X	X	X		3

C1: Dióxido de silicio (SiO_2) contaminado con cationes de fierro, calcio, aluminio y algunos fosfatados.

C2: Soluciones diluidas de ácidos provenientes de purgas.

C3: Productos volátiles que pueden escaparse por las líneas de venteo (ácido flurohídrico, tetrafluoruro de silicio).

C4: Otros gases peligrosos que pueden escaparse por las líneas de venteo (dióxido de azufre y trióxido de azufre).

6.2 PROCESOS DE PRODUCCION DE FLUOROCARBONOS.

En esta sección se presentan las comparaciones entre cinco diferentes procesos de producción de fluorocarbonos en lo que se refiere a los puntos ya mencionados.

Para fines de identificación de los procesos en las tablas involucradas en esta sección se tiene la siguiente codificación

<u>PROCESO</u>	<u>CODIGO</u>
- U.S. PAT. 3,755,474;1973	B1
- U.S. PAT. 3,897,506;1975	B2
- U.S. PAT. 4,009,265;1977	B3
- U.S. PAT. 4,192,822;1980	B4
- U.S. PAT. 4,222,968;1980	B5

6.2.1 DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS

En la tabla 6.6 se presenta la comparación de diferentes procesos de producción de fluorocarbonos respecto a la disponibilidad de materias primas en México.

Las materias primas que se encuentran suficientemente disponibles en el país son:

- Acido fluosilícico (producto de desecho)
- Amoníaco (petroquímico básico)
- Fluorita (mineral)
- Hidróxido de sodio (inorgánico básico)
- Cloruro de sodio (inorgánico básico)
- Tetracloruro de carbono (petroquímico sec.)
- Trióxido de cromo (especialidad química)

Es importante señalar que varias de estas materias primas - además de satisfacer la demanda interna cuentan con excedentes que son exportados, como es el caso del amoníaco, fluorita, hidróxido de sodio, cloruro de sodio, por lo que su aprovechamiento en estos procesos permitiría obtener ventajas económicas.

Las demás materias primas también marcadas como disponibles, son especialidades químicas que se producen en el país sólo a nivel de reactivos analíticos, como es el caso de:

TABLA 6.6

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN MEXICO
PARA DIFERENTES PROCESOS DE PRODUCCION DE -
FLUOROCARBONOS.

PROCESO	MATERIAS PRIMAS																TOTAL
	DISPONIBLE								NO DISPONIBLE								
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15	M16	
B1						X					X	X					3
B2	X	X		X		X		X									5
B3			X			X											2
B4				X			X	X				X	X				5
B5															X	X	2

M1: Acido Fluosilícico.

M2: Amoníaco.

M3: Fluorita grado ácido

M4: Hidróxido de sodio.

M5: Cloruro de Sodio.

M6: Cloro molecular.

M7: Tetracloruro de carbono.

M8: Trióxido de cromo.

M9: Nitrato de sodio.

M10: Cloruro de calcio.

M11: 1,1 Dicloro-1,2,2,2 Tetrafluoroetano.

M12: 1,2 Dicloro-1,1,2,2 Tetrafluoroetano.

M13: Tricloro trifluoroetano.

M14: Cloro trifluoroetano.

M15: Acido trifluoroacético

M16: Fluorosulfonato de cloro.

- Nitrato de sodio.
- Cloruro de calcio.

Por lo anterior el proceso con mayor ventaja respecto a la disponibilidad de materias primas en el país es el B3, el cual sólo requiere de dos productos como materias primas, las cuales son autosuficientes en el país. El proceso B2 -- aunque requiere 5 diferentes materias primas, éstas están disponibles en el país y eso lo pone en ventaja de los procesos B1, B4 y B5 que requieren algunas materias primas no disponibles en el país.

6.2.2 INDICE DE COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA.

En la tabla 6.7 se presentan los índices de complejidad tecnológica para los procesos de producción de fluorocarbonos alifáticos. Con respecto a la temperatura los procesos B1 y B5 manejan temperaturas de alto índice, (en este caso -- para el B1 es alta temperatura y para el B5 baja temperatura) y los otros tres procesos tienen índices medios al mismo nivel. Por lo que se refiere a la presión de proceso -- la mayoría manejan presiones bajas alrededor de la atmosférica, en los casos B1, B2, B3, y B4 y poco abajo de la atmosférica para el proceso B5. Con respecto al manejo de sustancias volátiles, tóxicas o corrosivas los procesos B1, B2 y B5 tienen el mismo índice que es alto. Los procesos B3 y B4 presentan un nivel bajo a este respecto. Los ---

TABLA 6.7

INDICE DE COMPLEJIDAD TECNOLÓGICA PARA
LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE FLUORO--
CARBONOS.

PROCESO	INDICE POR VARIABLE			TOTAL
	V1	V2	V3	
B1	3	1	3	7
B2	2	1	3	6
B3	2	0	1	3
B4	2	1	1	4
B5	3	2	3	8

V1: Temperatura de proceso.

V2: Presión de proceso.

V3: Manejo de sustancias volátiles, tóxicas o corrosivas.

procesos que presentan, en resumen, mayor índice de complejidad tecnológica son el B5, B2 y B1. Los procesos B3 y B4 son los de menor índice total.

6.2.3 PARAMETROS CRITICOS.

En la tabla 6.8 se presenta la comparación de los parámetros críticos que deberán controlarse en cada proceso. En ésta se observa que el control de temperatura es muy importante en las etapas de condensación, destilación y reacción ya que se presentan en varios de los procesos de este grupo.

Considerando únicamente el número de parámetros críticos como factor de comparación entre los diferentes procesos, se tiene que los procesos con mayor ventaja son el B5 y B1 los cuales cuentan con el control de temperatura de reacción, condensación y destilación como parámetros críticos y el proceso con menor ventaja es el B4 el cual adicionalmente cuenta con el tiempo de reacción y la preparación del catalizador como parámetros a controlar. Los procesos B2 y B3 se encuentran al mismo nivel con 4 parámetros a controlar cada uno.

6.2.4 ETAPAS DE PROCESO.

En la tabla 6.9 se presentan las etapas de proceso que ---

TABLA 6.8

PARAMETROS CRITICOS DE PROCESOS DE
PRODUCCION DE FLUOROCARBONOS.

PROCESO	PARAMETROS							TOTAL
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	
B1	X	X		X				3
B2	X	X		X		X		4
B3			X	X	X	X		4
B4	X	X		X	X		X	5
B5	X	X		X				3

PC1: Temperatura de condensación.

PC2: Temperatura de destilación.

PC3: Area de contacto entre reactivos.

PC4: Temperatura de reacción.

PC5: Tiempo de reacción.

PC6: Exclusión de humedad de reactivos.

PC7: Preparación de catalizador.

comprende cada proceso de producción de fluorocarbonos alifáticos. En ésta se observa que las etapas de reacción, lavado, condensación y destilación son comunes para casi todos los procesos de este grupo.

Considerando únicamente el número de etapas de proceso como factor de comparación entre los diferentes procesos de este grupo, se tiene que el proceso con mayor ventaja a este respecto es el proceso B5, el cual sólo consta de 3 etapas. -- Los procesos B1 y B4 son procesos que están al mismo nivel ya que cuentan con cuatro etapas de proceso cada uno. El proceso con menor ventaja es el B2 el cual consta de diez etapas principales de proceso de las cuales cinco son diferentes.

6.2.5 CONTAMINACION POTENCIAL.

En la tabla 6.10 se presenta una comparación de los diferentes procesos de producción de fluorocarbonos alifáticos, -- respecto a los contaminantes potenciales de cada proceso.

Los contaminantes potenciales básicos de estos procesos son gaseosos (productos volátiles de las reacciones), y en menor escala líquidos (soluciones básicas diluidas).

De la comparación de los procesos de este grupo se tiene -- que el proceso B2 es el de menor ventaja, ya que éste ---

TABLA 6.9

ETAPAS DE PROCESO PARA LOS PROCESOS DE
PRODUCCION DE FLUOROCARBONOS.

PROCESO	E T A P A S							TOTAL	ETAPAS DIFERENTES
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7		
B1	1	1	1	1				4	4
B2	4		2	1	2	1		10	5
B3	1	1		1		1	1	5	5
B4	1	1	1	1				4	4
B5	1	1	1					3	3

E1: Reacción.

E2: Lavado.

E3: Condensación.

E4: Destilación.

E5: Filtración.

E6: Secado.

E7: Molienda.

TABLA 6.10

CONTAMINANTES POTENCIALES DE DIFERENTES PROCESOS DE PRODUCCION DE FLUOROCARBONOS.

PROCESOS	CONTAMINANTES.					TOTAL
	C1	C2	C3	C4	C5	
B1					X	1
B2	X	X			X	3
B3		X			X	2
B4			X	X		2
B5				X		1

C1: Dióxido de silicio contaminado.

C2: Soluciones acuosas de cloruro de calcio contaminadas.

C3: Soluciones diluídas de hidróxido de sodio.

C4: Acidos volátiles que pueden escaparse por las líneas de venteo (ácido clorhídrico, fluorhídrico - y/o fluosulfónico).

C5: Otros volátiles (Cloro).

adicionalmente a los contaminantes gaseosos y líquidos, --
tiene un desecho sólido (sílica contaminada) que práctica-
mente es nula su comercialización. Los procesos de mayor -
ventaja a este respecto son el B1 y B5 los cuales cuentan -
como contaminante potencial a un volátil únicamente. Los -
procesos B3 y B4 se encuentran al mismo nivel con dos tipos
de contaminantes potenciales.

6.3 PROCESOS PARA LA PRODUCCION DE TRIFLUORUROS INORGANICOS

En esta sección se presentan las comparaciones entre dos procesos de producción de trifluoruros inorgánicos en lo que se refiere a los puntos ya mencionados.

Para fines de identificación de los procesos en las tablas involucradas en esta sección se tiene la siguiente codificación:

<u>PROCESO</u>	<u>CODIGO</u>
- Proceso para la producción de trifluoruro de boro. U.S. PAT. 3,728,455;1973	C1
- Proceso para la producción de trifluoruro de plomo. U.S. PAT. 3,728,455;1973	C2

6.3.1 DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS

En la tabla 6.11 se presenta la disponibilidad en el país de las materias primas para procesos de producción de trifluoruros inorgánicos. Las materias primas suficientemente disponibles en el país requeridas para este proceso son las siguientes:

- Fluoruro de calcio(fluorita) (mineral)
- Acido fosfórico (inorgánico)
- Acido bórico (inorgánico)

En cuanto al número y disponibilidad de materias primas los procesos C1 y C2 se encuentran al mismo nivel ya que requieren prácticamente las mismas materias primas con excepción del ácido bórico que es para el proceso C1 y el ácido fosfórico que requiere el proceso C2. Por lo que se refiere a las materias primas no disponibles en el país para estos procesos, tendrfa que realizarse un estudio más profundo para encontrar sustitutos disponibles en México o evaluar si vale la pena importarlas.

6.3.2. INDICES DE LA COMPLEJIDAD TECNOLOGICA.

En la tabla 6.12 se presentan los índices de la complejidad tecnológica para procesos de producción de -----

TABLA 6.11

DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS EN MEXICO PARA DIFERENTES PROCESOS DE PRODUCCION DE TRIFLUORUROS INORGANICOS.

PROCESOS	MATERIAS PRIMAS					TOTAL
	DISPONIBLE			NO DISPONIBLE		
	M1	M2	M3	M4	M5	
C1	X	X		X	X	4
C2		X	X	X	X	4

M1: Acido bórico.

M2: Fluoruro de calcio.

M3: Acido fosfórico.

M4: Fluoruro fluorosulfonato de calcio.

M5: Fluorosulfonato de calcio.

TABLA 6.12

INDICES DE LA COMPLEJIDAD TECNOLOGICA DE
DIFERENTES PROCESOS DE PRODUCCION DE TRI-
FLUORUROS INORGANICOS.

PROCESOS	INDICE POR VARIABLE.			TOTAL
	V1	V2	V3	
C1	2	2	3	7
C2	2	2	3	7

V1: Temperatura de proceso.

V2: Presión de proceso.

V3: Manejo de sustancias volátiles, tóxicas o corrosivas.

trifluoruros inorgánicos. Las tres variables que se manejan como índices de complejidad tecnológica se encuentran al mismo nivel para estos procesos (en este caso estos procesos manejan temperaturas y presiones medias, para el caso del manejo de sustancias tóxicas, volátiles o corrosivas el índice es más bien alto).

6.3.3 PARAMETROS CRITICOS.

En la tabla 6.13 se presentan los parámetros críticos a controlar para los procesos de producción de trifluoruros inorgánicos. En ésta se observa que se encuentran al mismo nivel estos procesos ya que cuentan con los mismos parámetros a controlar.

6.3.4 ETAPAS DE PROCESO

En la tabla 6.14 se presentan las etapas de proceso fundamentales de los procesos de producción de trifluoruros inorgánicos. En ésta se observa que estos procesos se encuentran al mismo nivel en este respecto, ya que cuentan con las mismas etapas de procesos, ésto se explica por el hecho de que los procesos son prácticamente iguales con la diferencia de utilizar ácido bórico como materia prima para el proceso de producción del trifluoruro-

TABLA 6.13

PARAMETROS CRITICOS A CONTROLAR POR DIFERENTES PROCESOS DE PRODUCCION DE TRIFLUORUROS INORGANICOS.

PROCESOS	PARAMETROS				TOTAL
	PC1	PC2	PC3	PC4	
C1	X	X	X	X	4
C2	X	X	X	X	4

PC1: Exclusión de humedad de la reacción principal.

PC2: Temperatura de condensación.

PC3: Temperatura de reacción.

PC4: Tiempo de reacción.

TABLA 6.14

ETAPAS DE PROCESO DE LOS PROCESOS DE
PRODUCCION DE TRIFLUORUROS INORGANI-
COS.

PROCESOS	E T A P A S					TOTAL	ETAPAS DIFERENTES
	E1	E2	E3	E4	E5		
C1	1	1	2	1	2	7	5
C2	1	1	2	1	2	7	5

E1: Molienda.

E2: Mezclado.

E3: Secado.

E4: Reacción.

E5: Condensación.

de boro (C1) y ácido fosfórico para el proceso de producción de trifluoruro de fósforo (C2).

6.3.5 CONTAMINACION POTENCIAL

En la tabla 6.15 se presentan los contaminantes potenciales de los procesos de producción de trifluoruros inorgánicos. En ésta se presentan básicamente dos tipos de contaminantes un sólido y varios volátiles que se generan durante el desarrollo del proceso, que son prácticamente los mismos para los dos procesos, estando por ello en el mismo nivel en este respecto.

TABLA 6.15

CONTAMINANTES POTENCIALES DE DIFERENTES
 PROCESOS DE PRODUCCION DE TRIFLUORUROS
 INORGANICOS.

PROCESOS	CONTAMINANTES		TOTAL
	C1	C2	
C1	X	X	2
C2	X	X	2

C1: Sulfato de calcio contaminado.

C2: Volátiles que pueden escaparse por las líneas de venteo (ácido fluorhídrico, trifluoruro de boro - y/o trifluoruro de fósforo).

CAPITULO 7

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones más relevantes derivadas del presente trabajo así como algunas recomendaciones -- ue se consideran importantes para futuros estudios.

7.1 CONCLUSIONES.

Nas conclusiones más importantes son las siguientes:

1. Los principales compuestos fluorados comercialmente importantes son los siguientes:

Inorgánicos:

Minerales (criolita, fluorapatita y fluorita), ácidos (ácido fluorhídrico, ácido fluosilícico, ácido fluosulfónico y ácido fluobórico), sales puras (fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de litio y fluoruro de magnesio), sales de boro (fluoborato de sodio, fluoborato de potasio, fluoborato de amonio y fluoborato de plomo), sales de silicio (fluosilicato de sodio, fluosilicato de potasio, fluosilicato de amonio y fluosilicato de zinc), otros (fluoruro de aluminio, bifluoruro de amonio, hexafluoruro de azufre, trifluoruro de boro y trifluoruro de fósforo).

Orgánicos:

Fluorocarbonos, halofluorocarbonos y polifluorocarbonos derivados del metano y etano básicamente.

2. En México se producen principalmente los siguientes productos fluorados:

Fluorita, ácido fluorhídrico, fluoruro de aluminio, sales puras (fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de litio y fluoruro de magnesio), sales de boro (fluoborato de sodio, fluoborato de potasio, fluoborato de amonio, fluoborato de plomo), sales de silicio (fluosilicato de magnesio, fluosilicato de amonio, fluosilicato de zinc, fluosilicato de sodio, fluosilicato de potasio), algunos fluorocarbonos (triclorofluorometano, diclorofluorometano, diclorodifluorometano y clorodifluorometano).

3. México ocupa el primer lugar como productor de fluorita ---- (702 mil toneladas en 1984) y el primer productor en América Latina de ácido fluorhídrico y el octavo a nivel mundial.

4. Las principales aplicaciones de los productos de fluor en el país son las siguientes: Fluorita: exportación 63%, industria metalúrgica, industria cerámica e industria del vidrio agregadamente el 10%, producción de ácido fluorhídrico 20% y otros 7%; Acido fluorhídrico: exportación 81%, producción de fluoro-ruro de aluminio 9%, producción de clorofluorometanos 6% y - otros 4%.

5. México cuenta con un buen potencial para el desarrollo de la industria de compuestos fluorados desde el punto de vista de contar con las materias primas básicas en forma abundante -- (fluorita y ácido fluorhídrico), esto se podría aprovechar - tomando en cuenta la posibilidad de sustituir exportaciones- de materias primas básicas por productos con mayor valor a--gregado, se requeriría sin embargo profundizar en estudios de factibilidad técnica y económica para cada producto en partici-cular para analizar la ventaja de instalar plantas en México- así como realizar un análisis del mercado internacional para- determinar el potencial de exportación. Considerando lo anteri-or se puede considerar que el desarrollo del sector de compu-uestos fluorados dependerá en gran medida de la capacidad de- del mismo para exportar.

6. La producción global de compuestos fluorados en México fué de 994 mil toneladas promedio anual en el período 1978-1984, correspondiendo 70 mil toneladas promedio anual al ácido fluorhídrico y 889 mil toneladas promedio anual a la fluorita y 35 mil toneladas promedio anual a otros compuestos fluorados.
7. El consumo aparente de productos fluorados en México fué de 354 mil toneladas promedio anual en el período 1978-1984, lo cual constituye alrededor de un tercio de la producción promedio anual en el mismo período correspondiendo el 86.5% promedio anual a la fluorita y 35 mil toneladas promedio anual a otros compuestos.
8. La exportación de productos fluorados en México fué de 642 - miles de toneladas promedio anual en el período 1978-1984, - correspondiendo el 90.27% a la fluorita y el 9.27% al ácido fluorhídrico y el 0.01% a otros compuestos.
9. Las importaciones de productos fluorados en el país fueron - de 2,932 toneladas promedio anual para el período 1978-1984.
10. La balanza comercial del sector de productos de fluor ha sido positiva para el país en el período 1978-1984, con un valor de 103 millones de dólares promedio anual, correspondiendo 47.1 millones de dólares promedio anual a la fluorita, -- 55.8 millones de dólares promedio anual al ácido ----

fluorhídrico y 0.1 millones de dolares a los otros compuestos.

11. Existen en México 28 empresas productoras de compuestos de flúor con una capacidad instalada de 1,558 miles de toneladas por año, de las cuales 22 son compañías mineras que producen fluorita con una capacidad instalada total de 1,400 miles de toneladas por año, y seis producen otros compuestos de fluor correspondiendo cuatro empresas a la producción de ácido fluorhídrico (101 miles de toneladas por año), una empresa a la producción de fluoruro de aluminio (40 mil toneladas por año), dos empresas a la producción de clorofluorocarbonos (10 mil toneladas por año) y tres para sales de fluor (7 mil toneladas por año).
12. Una empresa (Química Fluor, S.A. de C.V.) produce 43% de los productos derivados del fluor excluyendo fluorita, otra empresa (Industrias Químicas de México, S.A.) produce 34% de los mismos y otras cuatro empresas producen el 33% restante.
13. Los productos de flúor en México se comercializan a través de siete distribuidores de ácido fluorhídrico, una distribuidora de clorofluorometanos y seis de fluorita principalmente.

14. Los principales aspectos críticos de la planta productora - de los compuestos de fluor en México lo constituyen la si-tuación del mercado interno (limitado) y externo (actualmente en contracción), la baja disponibilidad de tecnología nacional y los aspectos de contaminación del medio ambiente.

15. Los productos de fluor que no se producen en el país con importancia económica son los siguientes:
Inorgánicos: fluoruro de cerio, fluoruro de boro, fluoruro-
de fósforo y fluoruro de azufre.
Orgánicos: 2bromo-2cloro-1,1,1 trifluoroetano, clorodifluo-
roetano, cloropentafluoroetano, diclorofluoroetano, difluo-
roetano, triclorotrifluoroetano y polifluorocarbonos.

16. Una alternativa de aprovechamiento de un producto de dese--
cho de la industria de fertilizantes lo constituye el ácido fluosilícico para la manufactura de ácido fluorhídrico.

17. Se detectaron en la literatura técnica 12 procesos para la-
manufactura de: ácido fluorhídrico a partir de ácido fluosii
lícico (5 procesos), fluorocarbonos a partir de fluorita y-
otras materias primas (5 procesos) y trifluoruros inorgáni-
cos a partir de fluorita y otras materias primas (2 proce--
sos).

18. La mayoría de los procesos mencionados en el punto 17, hacen uso de materias primas básicas disponibles en el país.
19. Los índices de complejidad tecnológica para los procesos mencionados son variables, encontrándose procesos con baja y media complejidad tecnológica más frecuentemente y muy pocos procesos con alta complejidad tecnológica.
20. La mayoría de los equipos básicos requeridos para los procesos antes mencionados, no son complejos, por lo que pueden ser fabricados en el país.
21. Los parámetros críticos a controlar en los procesos mencionados en el punto 17 son: temperatura de reacción, condensación y destilación, velocidad de reacción y la concentración de los reactivos.
22. Las etapas genéricas para la mayoría de los procesos antes mencionados son: reacción, condensación y destilación.
23. Los procesos de productos fluorados están considerados en gran proporción como contaminantes potenciales de agua,

tierras y aire, así como de las altas capas atmosféricas en algunos casos.

24. Dentro del contexto de la industria química el sector de -- compuestos fluorados es significativo principalmente por su participación en las exportaciones ya que representan aproximadamente el 15.3% promedio anual incluyendo las exportaciones de fluorita y el 8.2% promedio anual excluyendo las exportaciones de fluorita.

25. La tecnología para lograr el desarrollo integral de la industria de compuestos fluorados en México se encuentra disponible a nivel internacional, pero no presenta características de alta complejidad que implique necesariamente la -- transferencia y/o adaptación de la misma, sino que ésta se podría desarrollar en México mediante programas de desarrollo tecnológico financiados por las empresas productoras de las principales materias primas (fluorita y ácido fluorhídrico) y/o con apoyo gubernamental.

7.2 RECOMENDACIONES PARA FUTUROS ESTUDIOS

Dadas las características de la industria de productos fluorados en México, se recomienda efectuar estudios en las áreas siguientes, con el objeto de complementar el presente trabajo:

Los productos seleccionados en los puntos siguientes para estudios futuros se determinaron tomando en cuenta básicamente los siguientes parámetros: sustitución de exportaciones, sustitución de importaciones y producción actual.

1. Mercado internacional, principalmente en las áreas de Norteamérica y América Latina de los productos siguientes:
Sales inorgánicas fluoradas.
Fluoruro de aluminio, boro y fósforo.
Clorofluorometanos y clorofluoroetanos.
2. Costos de inversión y producción de los productos siguientes:
Acido Fluorhídrico utilizando como materia prima al ácido fluosilícico.
Trifluoruro de boro y trifluoruro de fósforo.
Clorofluoroetanos.
Polifluorometanos y polifluoroetanos.
3. Proyección de mercado potencial en México para los productos siguientes:
Sales inorgánicas fluoradas.
Trifluoruro de aluminio.
Trifluoruro de boro.
Clorofluoroetanos.
4. Análisis de procesos reportados en la literatura técnica

con mayor profundidad para los productos siguientes:

Acido fluorhídrico a partir de ácido fluosilícico.

Trifluoruro de aluminio.

Trifluoruro de boro.

Clorofluorometanos.

Clorofluoroetanos.

B I B L I O G R A F I A

1. ANIQ, Directorio de la Industria Química, México, D.F. 1984.
2. ASHE Benedict H.; et al, Multiporosity electrode for electrochemical conversion Phillips Petroleum Co. PAT.U.S. 3,720,597 mar.1973.
3. BJORNSON Geir; Catalytic Conversion of Halocarbon Compounds, - Phillips Petroleum Co.- PAT.U.S. 3,755,474 august 1973.
4. BUREAU Mineral, Mineral Commodity Summaries, U.S. Government - Printing Office, Washington 1977.
5. CARL, J. Christie, Synthesizing Fluorocarbon Halides, United -- States Dept. of The Airforce, PAT.U.S. 4,222,968 sept.1980.
6. CARTE, S.R., et al, Ann. Rept. on Progress Chem., Chem. Soc. - England, PAT.U.S. 33,147-48 (1976).
7. CURTIS W.C., Manufacture of Phosphoric Acid and Phosphorus -- Pentafluoride, Climax Chemical Co. Hobbs., No. Mex. PAT.U.S.- 4,202,867, 1980.
8. DIRECCION GENERAL DE MINAS, Resumen Estadístico de Minas Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal, México, D.F. 1983.
9. FAUST Carl R., Process for Making Anhydrous Hydrogen Fluoride from Fluosilicic Acid, E.I. Du Pont de Nemours and Company, - PAT.U.S. 3,914,398 oct.1975
10. FLUORDER, S.A., Producción de Clorofluorocarbonos, Ind. Química 1973 No.215, Bernal Argentina.
11. GORE R.W., Fluorination of organic compounds, PAT.U.S. 3,962, 153 june 1976.
12. GUION, Jacques, Fluorinating perhalo organic compounds, produits Chimiques Pechney-Saint-Gobain. Fr.2,142,216 mar.1973.
13. GUTH, Bernhard, Simultaneous Production of Hydrogen Fluoride_ and Calcium Sulfate, PAT.U.S. 3,975,417 feb.1976
14. HUDLICKY M., Chemistry of Organic Fluorine Compounds, 2nd. ed Ellis Horwood Ltd. Chichester, Eng. 1976.
15. HUTCHINSON, W.M., Production of Polytetrafluoroethylene, Phillips Petroleum Co. PAT. U.S. 3,799,996 mar.1974.
16. ICHIKAWA, Masaru; et al, Catalysts for preparation of freons, Segami Chemical Research Center, Japan Kokai PAT. 75,122,482_ sept. 1975.

17. IMCE, Exportaciones comparativas por producto-país, fracción - 25, 26, 27 y 28, Anuario Estadístico de Comercio Exterior de 1978 a 1984, México, D.F.
18. IMCE, Importaciones comparativas por producto-país, fracción - 25, 26 y 27, Anuario Estadístico de Comercio Exterior 1978, a 1984, México, D.F.
19. INSTITUTE, Bielorrussian of Science, Manufacture of Hydrogen fluoride, phosphorus pentoxide calcium, polyphosphate and nitric acid from phosphate ore, Japan Kokai PAT. 7647, 593 -- april 1976.
20. IYER, P.N., R. Prasad, et al, Preparation of CeF_3 , ThF_3 and Purification of $LiF-BeF_3-ThF$ mixture, Government of India Atomic Energy Commission, Bombay, India 1973.
21. KANG Yang, et al, Process for The Production of Freon, Continental Oil Company, U.S. PAT. 3,897,506 July 1975.
22. KEITH Williams A., Porous electrode having a cavity with an impervious dome, for electrochemical reactions, Phillips Petroleum Co. U.S. PAT. 3,691,051 sept. 1972
23. KIMURA, Tetsuo et al, Hydrofluoric acid from fluor spar, Mitsui Toatsu Chemicals Inc. Japan Kokai PAT. 7437,898 april -- 1974.
24. KIRK, OHTMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 3a. Ed. Vol. 10 and 11, Interscience Publishers a division of Wiley J.Sons Inc. New York, 1979.
25. KOSINTSEV, F.I.; et al, Hydrogen Fluoride and Silicon dioxide from silicon tetrafluoride. All Union Scientific-Research Institute of Luminophores Ger. Offen 2,800,272
26. MONDRAGON Fco., Boletín Estadístico del Instituto Mexicano de la Fluorita, A.C. 1984.
27. MORGAN Sze C., et al, Chlorofluoromethanes from methane, Lummus Co., Ger. Offen. PAT 2,403,310 august 1974.
28. NYCHKA Henry Fluorocarbons Production. Employing Two Catalyst Zones, Allied Chemical Corp. PAT. U.S. 4,088,704 may 1978.
29. NAGASUBRAMANIAN, K., et al, Anhydrous Hydrogen Fluoride and Finely divide silica from fluosilicic acid, Allied Chemical Corp. PAT. U.S. 4,144,158. march 1979.
30. ODOM Edmund B., Preparation of CCl_3F and CCL_2F_2 from fluor spar and CCl_4 , U.S. PAT 4,009,215 feb.1977.
31. PERRY, J.H., Chemical Engineers Handbook, Mc. Graw Hill Book Co., New York, 1975.

32. POPOK, Steven; et al, Infrared Laser induced bromination and Chlorination of Chlorodifluoromethane, Chem. Dep. Brandeis Univ. Waltham U.S.A., J.Org. Chem. 1979,4: (14), 2377-80. --
33. RUSSELL A. Brown et al, Production of Hydrogen Fluoride from Fluosilicic Acid., Allied Chemical Co. U.S. PAT 3,689,215 sept 1972. --
34. SCHACK Carl J., Method for Production Fluorocarbon Halides, U.S.A. represented by the Secretary of the Air Force, U.S. PAT 4,222,968 sept. 1980. --
35. SEMIP, Anvario Estadístico, Dirección General de Minas, México D.F., 1984.
36. SHEPPARD, W.A. et al, Organic Fluorine Chemistry, Benjamin Inc., New York., 1969. --
37. SIMONS, J.A., Fluorine Chemistry, Academic Press, London Eng. 1963
38. S.P.P. Instituto Nacional de Estadística, geografía e informática, México, D.F. 1984.
39. SPRECKELMEYER, Bernhard; et al Simultaneous production of Hydrogen fluoride and calcium sulfate, Bayer A.G. Ger., PAT 2,435,512 feb. 1976. ---
40. SWEENEX, Richard F. et al, Halogenated Hydrocarbons, Allied Chemical Corp. PAT. U.S. 4,192,822 march, 1980. --
41. THEODORUS A. Van Eiji, Process of Producing Hydrogen Fluoride from Fluosilicic Acid, Dow Chemical, U.S. PAT 3,855,399 Dec. 1974. --
42. VECCHIO, M. et al, studies a vapor-phase process for The Manufacture of Chlorofluoroethanes, Montedison Sp.A. Centro Ricerche di Bollate, Molan (Italy), (Received February 13,1973).
43. VOLKER, Beyl, Chlorofluoromethanes and tetrafluoromethane, Bayer A.G., Ger Offen 2,117,870 oct.1972. --
44. WOOLF, Cyril, Anhydrous Hydrofluoric Acid, Allied Chemical Corp., PAT. U.S. 4,125,188, june 1971. --
45. WIESBOECK Robert A., Fluorination of Boric Acid and Phosphorous Acid, United States Steel Corporation, Pittsburgh, Pa. U.S. PAT 3,728,435 april 1973. ---
46. WIM Pieters, J.M., Catalyst and process for the production of chlorofluorinated hydrocarbons, Allied Chemical Corp. U.S. PAT. 4,088,705 may, 1978. --

47. WORTHINGTON Ralpho E., et al, Production of Hydrogen Fluorine
Goulding Chemicals Limited, U.S. PAT 4,144,215 may 1979.

INFORMACION OBTENIDA DIRECTAMENTE EN CAMPO.

48. Información proporcionada por personal de la Asociación Nacional de la Industria Química. (Sr. Ricardo Ruiz)
49. Información proporcionada por personal del Instituto Mexicano de la Fluorita, A.C. (Sr. Jose Antonio Sánchez)
50. Información proporcionada por personal de la Cia. Fertilizantes Mexicanos (Sr. Miguel Angel Rodriguez).
51. Información obtenida a través de entrevistas en campo y entrevistas telefónicas a las diferentes empresas que constituyen la Industria de compuestos fluorados en México.