

21/42



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio Comparativo entre el Proceso
Electrolítico y el de Caustificación
para la Producción de Sosa
C á u s t i c a .



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUÍMICO
p r e s e n t a n :
Hernández Vargas José Fco.
Pérez Urdiera Luis Enrique

México, D. F.

1988



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

I N T R O D U C C I O N

1. Antecedentes Históricos

- 1.1 Historia de la sosa
- 1.2 Métodos para la obtención de sosa cáustica
- 1.3 Usos y propiedades
 - 1.3.1 Propiedades físicas
 - 1.3.2 Propiedades químicas
- 1.4 Seguridad industrial

2. Descripción de los procesos

- 2.1 Proceso de caustificación
- 2.2 Proceso electrolítico

3. Comparación Técnica

- 3.1 Balance de materia
 - 3.1.1 Proceso de caustificación
 - 3.1.2 Proceso electrolítico
- 3.2 Balance de energía
 - 3.2.1 Proceso de caustificación
 - 3.2.2 Proceso electrolítico

4. Análisis económico

4.1 Comparación económica

4.1.1 Principales insumos y Servicios Auxiliares

4.1.2 Principio de Peters

4.2 Análisis de mercado

4.2.1 Producción

4.2.2 Consumo

4.2.3 Importación - exportación

4.2.4 Capacidad instalada

4.3 Precios históricos de carbonato e hidróxido de sodio

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C I O N

Una de las principales industrias de productos químicos básicos es la de los álcalis. Dentro de ésta se encuentra el hidróxido de sodio o sosa cáustica, que es nuestro punto de estudio. El propósito de este tra bajo es determinar qué proceso es el más productivo económicamente.

Industrialmente "Sosa Texcoco" fue la primer planta que usó el proceso de caustificación en México, debido a la gran abundancia de "tequesquite" en el Lago de Texcoco, fuente importante de salmuera que contiene principalmente cloruro de sodio y bicarbonato de sodio.

A fines de 1986, por cambios en la economía, el carbonato de sodio, mate ria prima para la producción de sosa cáustica por el proceso de caustifi- cación, aumentó de precio de tal forma que este proceso se volvió económi camente improductivo. Esto originó el cierre en la sección de caustifica- ción en la planta. El proceso electrolítico tuvo una gran difusión en todo el mundo, dejando atrás al proceso de caustificación para la produc- ción de sosa cáustica. En este proceso la materia prima es una salmuera rica en cloruro de sodio, la cual es descompuesta por una corriente eléc- trica, que produce gas, cloro, hidrógeno y sosa cáustica.

En los Estados Unidos, casi la totalidad de la plantas productoras de sosa cáustica son electrolíticas. Debido a la gran demanda de gas cloro por la industria petroquímica, se incrementó su producción; pero esto saturó el mercado con sosa cáustica, lo que provocó que este país exporta ra una gran cantidad a precio bajo.

Este estudio compara técnica y económicamente ambos procesos para encontrar sus ventajas y desventajas, presentando, en primera instancia, el desarrollo histórico, los principales usos, propiedades y la seguridad industrial de este álcali. Asimismo se revisan los consumos, producción, importaciones y exportaciones, para buscar las causas que han originado las fluctuaciones en el precio de la sosa cáustica.

Actualmente el costo de la materia prima para el proceso de caustificación es mayor en comparación con la del proceso electrolítico, aún tomando en cuenta la energía eléctrica; sin embargo, estas condiciones pueden variar, la economía puede experimentar nuevos reajustes y conducir a cambios. Tal vez, lo que ahora es productivo económicamente, mañana no lo sea.

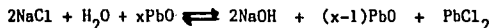
Así, se tratará de delimitar estas condiciones del mercado para conocer qué proceso es el más productivo. Aunque esta investigación pretende ser precisa, los cambios económicos dependen de un sinnúmero de factores, lo que puede originar que las conclusiones no sean totalmente exactas; no obstante, darán parámetros para conocer las tendencias del mercado.

1. ANTECEDENTES HISTORICOS

1.1 Historia de la producción de álcalis

La industria de la sosa artificial se originó en Francia, pero fue en Inglaterra donde encontró su mayor desarrollo. En el siglo XVIII, Francia era una potencia europea que consumía grandes cantidades de sosa. Al estar ésta en pugna con Inglaterra en la llamada "Guerra de los siete años", y con prácticamente toda Europa por las guerras Napoleónicas, se le cerró la fuente de barilla española ^{1/}.

Por esta razón, se vió obligada a buscar algunas formas para obtener sosa. En 1775, su Academia de Ciencias ofreció un premio de 2400 livres por un proceso práctico para obtener sosa. Ya se conocía vagamente una forma para obtener a partir de sal común: en 1773, Scheele obtuvo sosa cáustica con una salmuera concentrada de cloruro de sodio y protóxido de plomo, según la siguiente reacción:



en donde $x = 2, 3, 4$, ó 5 dependiendo de la concentración de la salmuera, esta reacción tiene un mejor rendimiento a temperatura ambiente.

Entre los diversos métodos presentados, se encontraba el de Nicolás LeBlanc (1742 - 1806), el cual partía de sal común. En 1783, la Academia de Ciencias Francesa lo declaró ganador; pero el premio nunca le fue dado. Obtuvo la patente en 1791 y empezó a trabajar para el Duque de Orleans, quien le dio 200 mil livres para la construcción de una planta en St. Denis, no lejos de París; pero en 1793 los revolucionarios franceses guillotinaron al Duque y en su desesperación por obtener sosa, obligaron a LeBlanc hacer su patente pública, sin remuneración alguna. En 1806, vivía pobremente en una casa de caridad en donde se suicidó. Así terminó

la vida de un hombre cuya invención es de gran valor para el mundo. Duran te su largo período de aplicación, todas las mejoras hechas a su proceso fueron en el equipo mecánico conservándose su proporción original: 100 partes en peso de sal; 100 partes de piedra caliza (CaCO_3); 35.5 partes de carbón.

A causa de la prolongada guerra en la que estaba Francia, su industria de la sosa, al igual que otras, no pudieron desarrollarse; en cambio, en In glaterra, había una mejor oportunidad; aunque ésta se encontraba empobre cida por las guerras Napoléonicas, con todo esto, la industria de sosa salió adelante en el período 1825 a 1890, toda la sosa artificial era pro ducida por el proceso LeBlanc.

En 1861, Ernest Solvay (1838 - 1922) perfeccionó un viejo proceso conocido como el proceso de amoníaco. Con su hermano Alfred construyó su planta y después de pasar serias dificultades llevó al éxito su empresa. En 1872, ya producía 10 toneladas de sosa por día, lo que demostró al mundo lo exitoso de su proceso.

Como resultado de la competencia, en 1885 la producción de sosa por el proceso LeBlanc empezó a decaer. En 1890, todas las industrias con este proceso se unieron formando "The United Alkali Co., Ltd." la cual contaba con 48 fábricas. En 1915 - 1916, The United Alkali Co. prácticamente dejó de producir sosa y en su lugar empezó a fabricar ácido sulfúrico concen trado, ácido pícrico, gases venenosos y otros químicos pues el gobierno británico los necesitaba para la guerra. Antiguamente, las soluciones de álcalis^{2/} cáusticos se emplearon para fabricar jabones, y hasta la mitad del Siglo XIX se prepararon en gran escala debido a su gran demanda, en la creciente industria química.

La descomposición por la corriente eléctrica de los cloruros alcalinos se hizo pública en 1890; aunque en 1807 Cruikshand y Davy descompusieron una solución de sal común produciendo sosa cáustica y cloro.

La dificultad de este proceso consistía en preparar un diafragma suficientemente poroso, resistente a los álcalis y cloro, y de precio aceptable; el primer paso fue dado por Breuer, quien inventó en 1884 - 1885 el diafragma de cemento portland.

En México se conocía la existencia de los compuestos alcalinos, tal es el caso del "Tequesquite"^{3/}, de relativa abundancia en los lagos del país, principalmente en el Lago de Texcoco.

El investigador José Garcés y Eugía es uno de los primeros en mencionar la composición del tequesquite de Texcoco, éste contiene aproximadamente: 25.1% de carbonato de sodio y 37.59% de cloruro de sodio.

Al llegar los españoles al país, introducen el jabón, aprovechando inmediatamente el tequesquite en su fabricación. También se obtuvo sosa por la lixiviación de las cenizas de la "jarilla o barilla" y por otras plantas halófilas, como fuentes alternativas al tequesquite.

Por abundancia de tequesquite, se favoreció mucho la fabricación de jabón en México, así en 1803 se exportaron 1776 cajas de jabón a centro y Sudamérica.

A principios del Siglo XIX, nuestro país contaba con una industria jabonera pequeña, que alcanzaba a satisfacer las necesidades internas. Esta industria empleaba a personas dedicadas al cultivo y purificación del tequesquite para obtener sosa, materia prima para la producción de jabón.

Para la mitad del mismo siglo, surge la industria textil en el país; es en ese momento cuando la demanda de álcali supera la oferta y México tiene la necesidad de importar álcalis. Otro obstáculo para la producción de sosa natural en el país fue el desarrollo de la industria de la sosa artificial (procesos LeBlanc y Solvay), lo que permitió satisfacer la demanda en los países europeos y americanos. Al crecer la industria textil en el país, también aumentaron las importaciones de álcalis, los principales países de los cuales se importaba eran: Alemania, Estados Unidos, Francia, Inglaterra, Italia y Japón.

En la década de los años 40, el gobierno mexicano, intentó cimentar la industria de los álcalis en México, tomando como base las sales del Lago de Texcoco. La primera obra fue la construcción de un evaporador solar, para la concentración de salmueras, el cual es alimentado por medio de un canal de sales y una planta de bombeo. Este se conoce comúnmente con el nombre de "caracol", por su forma espiral, y tiene una superficie cercana a las 900 hectáreas,

El siguiente paso fue la construcción de una planta piloto, en la que el gobierno federal pudo experimentar los diversos métodos aplicables a la industrialización de salmuera, logró así la separación de dos de sus componentes principales, carbonato de sodio y cloruro de sodio. Alcanzando esto, el gobierno puso el problema en manos de la iniciativa privada.

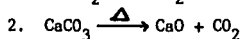
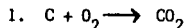
El 18 de diciembre de 1943, nace la empresa Sosa Texcoco, S. A. fundada inicialmente con un capital de cinco millones de pesos; esta empresa obtuvo la concesión del gobierno para utilizar el evaporador solar.

La nueva industria tuvo la colaboración de la empresa americana "American Cynamid Co.", que por medio de su subsidiaria la "Chemical Construction Co.", calculó y diseñó la maquinaria de la planta.

Procedimiento de fabricación en la planta de "Sosa Texcoco, S.A.",

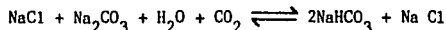
Sección de cal y gas carbónico

La caliza y el coque se calcinan en hornos para obtener gas carbónico y cal viva. El gas carbónico pasa por unos filtros separadores de polvo y, posteriormente por dos torres lavadoras con inyección de agua que eliminan del gas el polvo de caliza y coque residual.



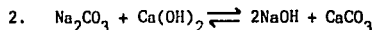
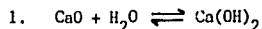
Sección de bicarbonato

La salmuera proveniente del evaporador solar pasa a unos evaporadores, para ser bombeada a la parte superior de cuatro torres por cuya base se inyecta el gas carbónico, así se obtiene el bicarbonato de sodio que se precipita y deja en solución al cloruro de sodio; esta separación se hace en filtros al vacío tipo Dorr Oliver y en charcas de precipitación ex tensiva.



Sección de sosa cáustica

El carbonato que se destina a la caustificación se mezcla con cal -que previamente fue apagada con agua para formar la lechada de hidróxido de calcio-, obteniéndose sosa cáustica acuosa de baja concentración, que se concentra hasta el cincuenta por ciento.



Sosa Texcoco inició sus operaciones a mediados del año de 1947 con una capacidad instalada de 100 toneladas métricas por día de carbonato de sodio; pero fue hasta 1958 que se logró satisfacer la demanda interna.

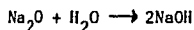
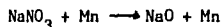
1.2 Métodos para la obtención de sosa cáustica

Obtención a partir del sodio metálico. Se pone en contacto el sodio con agua formándose hidróxido de sodio puro:

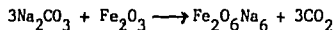


De este modo se obtiene fácilmente un hidróxido de sodio químicamente puro, que se utiliza frecuentemente en el laboratorio para fines analíticos.

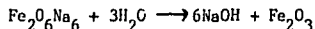
Por descomposición del nitrato de sodio. Al calentar nitrato de sodio con manganeso en ausencia de aire, se forma un residuo sin que se haya formado nada de manganato de sodio, ésta es una mezcla de óxido de sodio y manganeso que por un tratamiento con agua da como producto el hidróxido de sodio puro.



A partir de carbonato de sodio y óxido férrico. El carbonato de sodio se calienta al rojo con óxido férrico formándose el ferrito de sodio, del que se desprende anhídrido carbónico:



El ferrito originado se trata con agua caliente que se descompone en hidróxido de sodio y óxido férrico:



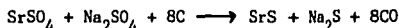
Este método fue patentado por Löwing, cuyas patentes han sido adquiridas por la sociedad Solvay. Para practicar este método se calienta una mez-

cla de carbonato de sodio muy puro y óxido férrico puro en hornos girato-
rios cilíndricos calentados con vapor, hasta que las pruebas revelan la
ausencia de ácido carbónico. Durante el calentamiento, se mantiene la
mesa en continuo movimiento mediante un dispositivo apropiado del horno.
El material, después de calentarlo suficientemente se muele y trata con
agua a 70^o-80^oC, con lo que se provoca la descomposición del ferrito.

A partir de sulfato de sodio e hidróxido de estroncio. Por este método
desarrollado por F. Eichstádt (pat. alem. núm. 63164) el sulfato de so-
dio se descompone fácil y completamente al reaccionar con el hidróxido de
sodio:



Para obtener el hidróxido de estroncio se funde el sulfato de sodio con
sulfato de estroncio y carbón y formar los sulfuros correspondientes:



Al tratar la masa fundida con agua se forman el hidróxido de estroncio y
bisulfuro de sodio:



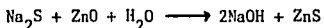
El hidróxido de estroncio se separa de la mezcla caliente por enfriamiento
casi por completo.

A partir de sulfato de sodio e hidróxido de bario, o de sulfuro de sodio
y óxido de cinc. Según Lande (pat. alem. núm. 31991), el sulfuro de bario
reacciona con el óxido de cinc en presencia de agua y se forma el sulfuro
de cinc e hidróxido de bario:



El hidróxido de bario sirve para descomponer el sulfato de sodio, y el sul-
furo de cinc se convierte nuevamente en óxido por calentamiento. De un

modo análogo se descompone el sulfuro de sodio con el óxido de cinc:

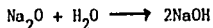


A partir del sulfito de sodio con cal. Según G. Tauber (pat. alem. núm. 43921), se hierve el sulfito de sodio con hidróxido de sodio y sulfito de calcio:

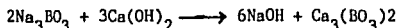
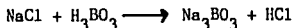


A partir de cloruro de sodio y vapor de hidrógeno y monóxido de carbono.

Si se hace pasar por cloruro de sodio fundido una corriente de vapor que contenga principalmente hidrógeno y monóxido de carbono, se forma óxido de sodio, carbón y se desprende ácido clorhídrico:



A partir de cloruro de sodio y el ácido ortobórico. Método desarrollado por Garroway (pat. ingl. núm. 17 395), se calienta cloruro de sodio con ácido ortobórico; se forma el ortoborato de sodio y se libera ácido clorhídrico, el cual por tratamiento con hidróxido de calcio produce el hidróxido de sodio. La ventaja de este método parece dudosa por la gran cantidad de ácido clorhídrico usado para regenerar el ácido ortobórico a partir del borato de calcio.



1.3 Usos y propiedades.

Los grandes avances tecnológicos en combinación con los cambios económicos de las últimas décadas han incrementado el uso del hidróxido de sodio como producto químico básico. Los mercados consumidores de sosa cáustica se dividen en: fuerte, medio y débil. Los mercados fuertes incluyen la industria de productos químicos orgánicos, inorgánicos, industria del petró

leo y el procesamiento de alimentos.

Dentro de los productos químicos orgánicos, el hidróxido de sodio se utiliza como materia prima para la fabricación de productos farmacéuticos, herbicidas, antisépticos, pesticidas, vitaminas, saborizantes, perfumes, plásticos y catalizadores. De particular interés son los nuevos productos químicos agrícolas, el Nylon-6 y el Nylon-66, que se utilizan en la fabricación de fibras, resinas, monofilamentos y películas.

El principal consumo de hidróxido de sodio en los productos químicos inorgánicos es la producción de hipoclorito de sodio que es un agente oxidante empleado como blanqueador y en la potabilización del agua.

Una gran cantidad de sosa al cincuenta por ciento se utiliza en reacciones de neutralización. En comparación con otras bases como hidróxido de calcio, carbonato de sodio, y amoníaco, una neutralización con hidróxido de sodio es más costosa; sin embargo, como base fuerte tiene la ventaja de formar sales neutras con ácidos fuertes. Es un agente neutralizador efectivo en operaciones continuas donde los ácidos que van a ser neutralizados cambian de concentración y el sistema debe ser automático. También se emplea en la precipitación de metales pesados en forma de hidróxidos como: cobre, manganeso, mercurio, níquel, berilio, bario, cadmio, cobalto y plomo; y en el control de la acidez (pH) de soluciones acuosas.

En la refinación del petróleo se utiliza para remover los compuestos de azufre tales como el ácido sulfhídrico y mercaptanos en las nuevas fuentes de petróleo crudo.

El procesamiento de alimentos consume una cantidad importante de sosa cáustica, que es usada en la refinación del azúcar, vegetales, productos cítricos y para mejorar el valor alimenticio del maíz, trigo y arroz.

El mercado medio está integrado por la industria de la pulpa y papel en donde la sosa se utiliza para la separación de la madera y la hemicelulosa, y la industria del jabón y detergentes. El mercado débil es una categoría diversa donde se incluyen productos textiles, alúmina, celulosa y rayón.

En la industria textil el hidróxido de sodio se emplea en la mercerización del algodón principalmente, en la fabricación del rayón y en la dextrinación del almidón. Cuando se aplica al algodón aún cuando la tela tiene baja tensión la orientación de la fibra se cambia, esto da como resultado gran estabilidad dimensional, y gran tensión.

En la producción de alúmina, se usa para disolver la bauxita como primer paso para la elaboración de aluminio.

Otros usos del hidróxido de sodio son: lavado de metales, extracción electrolítica de cinc, flotación de minerales, recubrimientos de óxido y desinfectante.

1.3.1 Propiedades físicas.

El hidróxido de sodio anhidro puro, tiene un peso molecular de 39.998 g/gmol, es un sólido cristalino blanco, algo translúcido. En concentraciones moderadas es altamente corrosivo. Se conoce también como sosa cáustica por sus propiedades.

Es altamente higroscópico y muy alcalino y soluble en agua.

Algunas de sus propiedades son:

Peso Molecular	39.998
Gravedad específica, 20°/40°C	2.130
Punto de fusión	318°C

Punto de ebullición (1 atm.)	1390°C
Índice de refracción	1.3576
Calor latente de fusión	167.4 J/g
Calor de transición, alfa a beta	103.3 J/g
Calor de formación de alfa	422.46 KJ/mol
Calor de formación de beta	426.60 KJ/mol
Temperatura de transición	299.6°C
Solubilidad a 20°C, en 100 partes de agua.	109

Aunque la sosa cáustica se puede producir en forma anhidra, se consume muy poco como tal. Se usa casi exclusivamente en forma de soluciones acuosas de concentración menor de cincuenta por ciento. Debido a esto, las propiedades de sus soluciones son más importantes en la industria. Algunos de los datos más comunes son: puntos de fusión (fig. 1), diagrama de entalpía vs. concentración (fig. 2), gravedad específica (tabla 1), viscosidad (tabla 2).

1.3.2 Propiedades químicas

Las soluciones acuosas de hidróxido de sodio son altamente alcalinas y se utilizan en reacciones con ácidos débiles. Este compuesto no se quema ni soporta la combustión, aunque con metales anfóteros como aluminio, estaño y cinc genera hidrógeno que puede formar una mezcla explosiva.

Reacción con ácidos minerales

La sosa cáustica reacciona con todos los ácidos minerales formando la sal correspondiente. También reacciona con ácidos débiles gaseosos, tales como: ácido sulfhídrico, dióxido sulfuroso y dióxido de carbono.

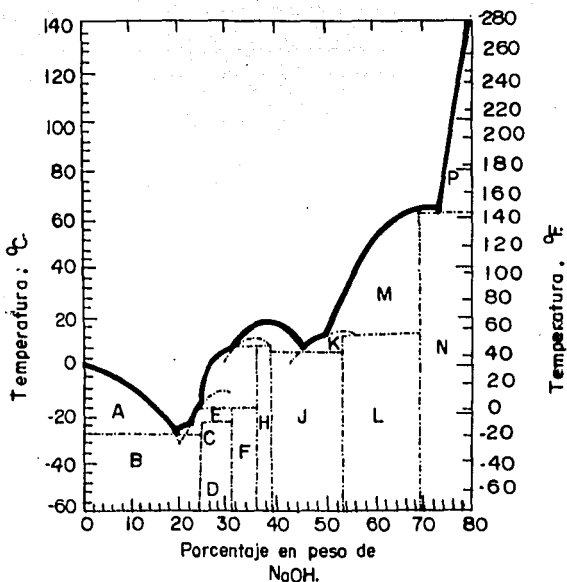


Figura I. Puntos de fusión de sosa cáustica. A, hielo; B, hielo NaOH. $7\text{H}_2\text{O}$; C, $\text{NaOH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$; D, $\text{NaOH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; E, $\text{NaOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; F, $\text{NaOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; G, $\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; H, $\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaOH}\cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; I, $\text{NaOH}\cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; J, $\text{NaOH}\cdot 3\frac{1}{2}$; K, $\text{NaOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; L, $\text{NaOH}\cdot 2\text{H}$ $\text{NaOH}\cdot \text{H}$ O; M, $\text{NaOH}\cdot \text{H}$ O; N, $\text{NaOH}\cdot \text{H}$ O NaOH ; y P, NaOH .

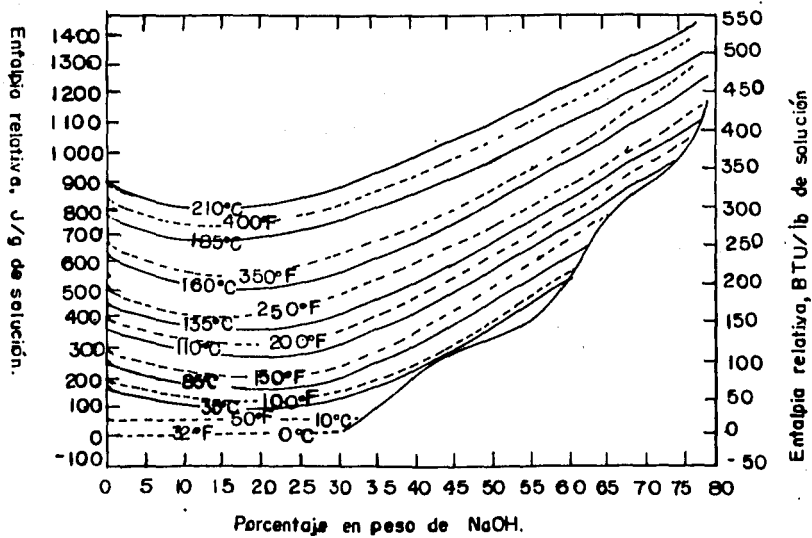


Figura 2. Entalpia contra concentración de soluciones de sosa caustica.

Tabla 1. Gravedad específica de soluciones de sosa cáustica a 15.6°C

NaOH, %	NaOH conc. g/L ^a	(lb/gal) ^b	Peso total de la solución g/L ^a	(lb/gal) ^b
2	20.37	(0.17)	1022.25	(8.53)
4	41.94	(0.35)	1045.02	(8.72)
6	63.52	(0.53)	1066.59	(8.90)
8	87.48	(0.73)	1089.36	(9.09)
10	111.5	(0.93)	1110.93	(9.27)
12	135.4	(1.13)	1133.70	(9.46)
14	161.6	(1.34)	1155.27	(9.64)
16	183.2	(1.57)	1176.85	(9.82)
18	215.7	(1.80)	1200.81	(10.02)
20	244.5	(2.04)	1222.39	(10.20)
22	273.2	(2.28)	1243.96	(10.38)
24	303.2	(2.53)	1266.73	(10.57)
26	334.4	(2.79)	1288.30	(10.75)
28	366.7	(3.06)	1309.87	(10.93)
30	399.1	(3.33)	1331.44	(11.11)
32	432.6	(3.61)	1353.01	(11.29)
34	466.2	(3.89)	1373.38	(11.46)
36	503.3	(4.20)	1392.56	(11.62)
38	536.9	(4.48)	1414.13	(11.80)
40	572.8	(4.78)	1433.31	(11.96)
42	610.0	(5.09)	1452.48	(12.12)
44	647.1	(5.40)	1471.66	(12.28)
46	685.5	(5.72)	1492.03	(12.45)
48	725.0	(6.05)	1510.01	(12.60)
50	764.6	(6.38)	1529.18	(12.76)
52	805.3	(6.72)	1548.35	(12.92)

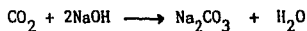
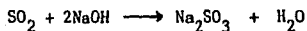
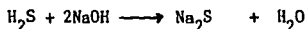
a Basada en agua a 998.06 g/l

b Basada en agua a 8.329 lb/gal.

Tabla 2.

CENTIPOISES

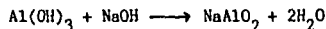
% NaOH	TEMPERATURA EN °C			
	20	40	60	80
10	1,8	1,2	0,9	0,7
20	4,5	2,7	1,6	1,1
30	13,0	6,0	3,3	2,0
40	40,0	14,0	6,5	3,6
50	90,0	25,0	10,0	5,5



Reacción con metales

La reacción con metales anfóteros y sus óxidos produce sales solubles.

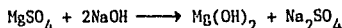
Por ejemplo, al reaccionar con aluminio hidratado forma meta-aluminato de sodio.



En esta reacción se basa el proceso Bayer para extraer aluminio a partir de bauxita.

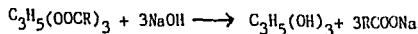
La precipitación de metales solubles en agua también es de importancia industrial. De esta manera, el magnesio puede ser precipitado del agua de mar, como primer paso para la producción de magnesio metálico u óxido de magnesio.

La precipitación de metales en forma de hidróxidos se ha incrementado para el control de la contaminación.

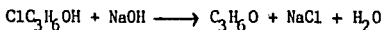


Reacción con ácidos orgánicos.

Todos los ácidos orgánicos reaccionan con hidróxido de sodio para formar sales solubles. La saponificación de ésteres para producir la sal del ácido orgánico y un alcohol es de gran importancia industrial. La reacción con ácidos triglicéridos forma jabón y glicerol:



Otra reacción común es la deshidrogenación, por ejemplo: propilenclorohidrina e hidróxido de sodio forman óxido de etileno:



Esta reacción es referida a menudo como acoplamiento interno. Se conocen otras muchas reacciones de acoplamiento, tal como la reacción con celulosa y ácido monocloroacético para producir la sal de sodio de carboximetilcelulosa.

Existen algunas reacciones con productos naturales más complejas como la solubilización de algodón en caucho, limpieza del algodón y el refinamiento de aceites vegetales.

1.4 Seguridad industrial

La seguridad necesaria para el manejo del hidróxido de sodio depende sobre todo de una eficiente orientación del personal, instrucciones apropiadas de seguridad, uso de equipo adecuado e inteligente supervisión.

Se debe contar con un programa de entrenamiento periódico tanto de personal nuevo como de antiguo para obtener un alto nivel de eficiencia en operaciones que envuelvan el manejo de este producto. El personal debe ser entrenado no solamente para prevenir derrames sino también para saber proceder en caso de que estos ocurran, así como manejar perfectamente los casos de emergencia y estar familiarizados con primeros auxilios.

Propiedades toxicológicas

El hidróxido de sodio se considera como una sustancia corrosiva e irritante para la piel, ojos y membranas mucosas.

TLV: 2 mg/m³ Aire (valor a partir del cual empiezan a ser perceptibles los efectos de un agente físico. Este valor está calculado para 8 horas de exposición).

LD₅₀: 40 mg/kg (Dosis letal 50 % de muerte. Dosis calculada de una sustancia, la cual se espera que cause la muerte al 50% de una población animal. No se aplica a humanos.)

LDLo: 500 mg/kg (Mínima concentración de una sustancia que puede causar la muerte a un ser humano o un animal.)

Riesgos

La sosa cáustica es una de las bases más fuertes de uso común que saponifica las grasas de células vivas, disuelve las albúminas de los tejidos y los convierte en albuminatos de sodio. Por un aumento excesivo del pH provoca necrosis y destrucción de las células de los tejidos orgánicos vivos.

En todos sus grados tiene una acción fuertemente corrosiva sobre los tejidos humanos, lo cual causa quemaduras y en algunos casos ulceración profunda con una prolongada cicatrización final.

Sus vapores causan pequeñas quemaduras y en contacto con los ojos daña seriamente sus tejidos. Su ingestión en forma líquida o sólida provoca daños muy severos en las membranas mucosas y otros tejidos.

La inhalación de sosa concentrada puede ocasionar daños al sistema respiratorio superior y a los tejidos pulmonares. Los efectos de inhalación pueden variar desde una irritación de las membranas mucosas hasta una neumonía severa; también puede causar dermatitis irritante.

Primeros auxilios

La rapidez de tratamiento del paciente es esencial. Todo el personal que maneja sosa cáustica debe conocer todos los riesgos y estar entrenado en el tratamiento de accidentados.

Básicamente un primer auxilio consiste en la inmediata irrigación de las áreas del cuerpo afectadas con abundante agua durante un largo período. La principal y primera preocupación son los ojos del paciente, que deben ser lavados completamente por un período de quince minutos, inmediatamente después del accidente. Para apresurar la neutralización de la sosa en los tejidos se puede emplear una solución de ácido bórico al 2%. Después de completar los primeros quince minutos de irrigación, es permitido colocar dos o tres gotas de pentocaína al 0.5% u otro anestésico equivalente. En caso de contacto generalizado con soluciones de sosa cáustica, se recomiendan los siguientes pasos:

a) Lavar los ojos lo más rápido posible.

b) Quitar toda la ropa o equipo de protección mojado con sosa.

Un médico debe examinar inmediatamente al accidentado.

Después de un lavado exhaustivo, la neutralización en los tejidos se puede llevar a cabo con la aplicación de soluciones ácidas o soluciones tampon. Así para:

c) Rostro y cuerpo

Una solución tampon preparada con:

Fosfato ácido de potasio anhidro (KH_2PO_4) 27.22gr.

Fosfato dibásico de sodio dodecahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) 71.63 gr,

Agua destilada 1 litro

Verde brillante (colorante) 0.01 gr.

d) Boca y labios.

Acido bórico o ácido cítrico al 2%.

La ingestión de sosa cáustica produce quemaduras severas en las membranas mucosas de la boca, garganta, esófago y estómago.

Se puede intentar diluir esta cantidad de sosa bebiendo grandes cantidades de agua o aceite. Una vez hecho esto, se completa la neutralización ingiriendo vinagre diluido o jugo de frutas. Vómito puede ocurrir espontáneamente pero no debe ser inducido excepto como consejo médico.

Las soluciones mencionadas deben estar a mano en cada área donde se opera con sosa cáustica perfectamente definida.

NOTAS DEL CAPITULO I

- 1/ Planta halófila, la lixiviación de sus cenizas proporciona una solución alcalina
- 2/ El carbonato de sodio (soda) y el de potasio, se obtenían originalmente, de cenizas de madera. Al-quili es una palabra árabe que significa "las cenizas", de ahí el término álcali.
- 3/ Planta halófila con la siguiente composición aproximada:

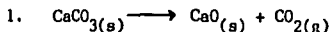
$\left. \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{NaHCO}_3 \end{array} \right\}$	45 - 60 %
NaCl	20 - 30 %
KCl	6 - 20 %
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	5 - 10 %
Na_2SO_4	1 - 10%
otras	0 - 2 %

2. DESCRIPCION DE LOS PROCESOS

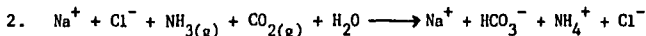
2.1 Proceso de caustificación

El proceso de caustificación fue uno de los pioneros en la producción de sosa cáustica, y el más importante de todos los métodos. Este consiste en el tratamiento de las soluciones de sosa con cal viva y agua.

El carbonato de sodio -comúnmente conocido como sosa- se produce por el proceso Solvay, en el que se calcina piedra caliza para obtener óxido de calcio y dióxido de carbono:

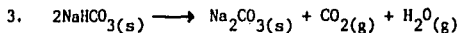


El gas carbónico (CO_2) se mezcla con gas amoníaco en torres de adsorción. Se espasce desde la parte superior de la torre una solución de salmuera purificada muy concentrada y fría. Los gases se disuelven en ésta y forman los iones amonio y bicarbonato:

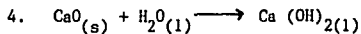


Son cuatro las sales que pueden formarse en solución concentrada: bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3), cloruro de amonio (NH_4Cl), bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y cloruro de sodio (NaCl). El bicarbonato de sodio es el menos soluble en las condiciones de reacción y cristalización de la solución.

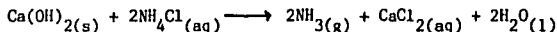
La mayor parte del bicarbonato de sodio se calienta después de formar carbonato de sodio como producto final:



La economía del proceso Solvay estriba en el tratamiento de los subproductos. El gas carbónico que se produce en la reacción tres se hace recircular para consumirse en la reacción dos. El óxido de calcio o cal viva, producto de la reacción uno, se trata con agua para formar el hidróxido de calcio o cal apagada:



que reacciona con el cloruro de amonio de la reacción dos para formar gas amoníaco, el cual se recircula y se consume nuevamente en la reacción dos.



El proceso Solvay, en conjunto proporciona carbonato de sodio como producto principal, y cloruro de calcio como único subproducto.

El carbonato de sodio reacciona con gran facilidad con el hidróxido de calcio; pero a pesar de esto, la transformación del carbonato de sodio es muy incompleta cuando su concentración es mayor al 20 por ciento en peso, por lo que la caustificación de las soluciones de carbonato de sodio con hidróxido de calcio es más incompleta cuanto más diluida sea. Bodländer ha puesto en claro este hecho por vía fisicoquímica.

Cuando se parte de soluciones de carbonato de sodio, la reacción reversible:



ocurre de izquierda a derecha, porque el carbonato de calcio es menos soluble que el hidróxido de calcio. La solubilidad de ambas sustancias no es, sin embargo, invariable, sino que depende de la ley de acción de masas:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_1 \quad \text{y} \quad [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = K_2$$

Así el hidróxido de calcio es menos soluble cuanto más iones OH^- se encuentran en solución, y el carbonato de calcio es más soluble cuanto más iones carbonato desaparecen de la solución. Ocurre el equilibrio cuando:

$$\frac{K_1}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{ó} \quad \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_1}{K_2} = K_3$$

El rendimiento en álcali cáustico viene aproximadamente determinado por la proporción:

$$\text{Si } \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = A \quad \text{y} \quad A = \frac{K_3}{[\text{OH}^-]}$$

es decir, tanto menor, cuanto más concentrada es la solución.

Con estroncio (Sr) y bario (Ba) la solubilidad de los hidróxidos es mayor, y la de los carbonatos menor que con el calcio; por esto, la constante K_3 para estos metales tiene un valor mucho más grande y un rendimiento relativamente mayor.

En efecto, se puede por ejemplo caustificar hasta un 99 por ciento con hidróxido de estroncio una solución de carbonato de potasio al 20 por ciento mientras que con cal apagada no se llega a más de un 80 por ciento, pero los hidróxidos de estroncio y bario son muy costosos.

Durante el proceso de caustificación la operación se realiza a temperatura de ebullición. Si se lleva a cabo en condiciones ambientales, la reacción será incompleta y exige un tiempo excesivamente largo.

Hay que tener presente que cierta parte del carbonato de sodio se pierde en el proceso al unirse con el carbonato de calcio para formar un compuesto insoluble y no susceptible de descomponerse por el agua ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). La pérdida así originada puede estimarse en un dos por ciento del carbonato de sodio empleado.

El proceso puede ser operado en base continua o intermitente. El caustificador se llena con una solución al 20 por ciento de carbonato de sodio y un ligero exceso de "lechada de cal". La operación se efectúa aproxima

damente a 185°F, con agitación constante. Después, la solución es sedimentada en espesadores. La solución que se derrama del primer espesador se bombea a un segundo, en donde se añade agua caliente y el filtrado de operaciones subsiguientes. El exceso de este segundo espesador es una solución que contiene hidróxido de sodio y carbonato de sodio en concentraciones bajas y se usa generalmente como licor débil para ajustar la concentración original, de carbonato de sodio al 20 por ciento. Los lodos de este segundo espesador se filtran y se lavan.

El filtrado obtenido se regresa al segundo espesador y el sólido, principalmente carbonato de calcio, se envía a un horno para transformarlo en óxido de calcio, al que se adiciona más óxido de calcio para completar la cantidad requerida en el proceso, éste pasa a un equipo clasificador y apagador de cal que elimina los gránulos y apaga la cal con agua, así se forma la "lechada de cal" que se alimenta al caustificador para iniciar el proceso.

El licor limpio del primer espesador contiene aproximadamente 11 por ciento de hidróxido de sodio y un 1.7 por ciento de carbonato de sodio. Esta solución débil se concentra en evaporadores multiefecto para producir hidróxido de sodio al 50 por ciento. Al incrementarse la concentración de éste, la solubilidad del carbonato de sodio va disminuyendo hasta que finalmente precipita. Así la solución final de sosa cáustica al 50 por ciento sólo contiene un 0.15 por ciento de carbonato de sodio. Después de sedimentar en otro espesador la solución limpia, es almacenada. Los lodos de éste se filtran, el filtrado es regresado al espesador y la pasta filtrada, que consiste principalmente de carbonato de sodio y cloruro de sodio y se manda al caustificador.

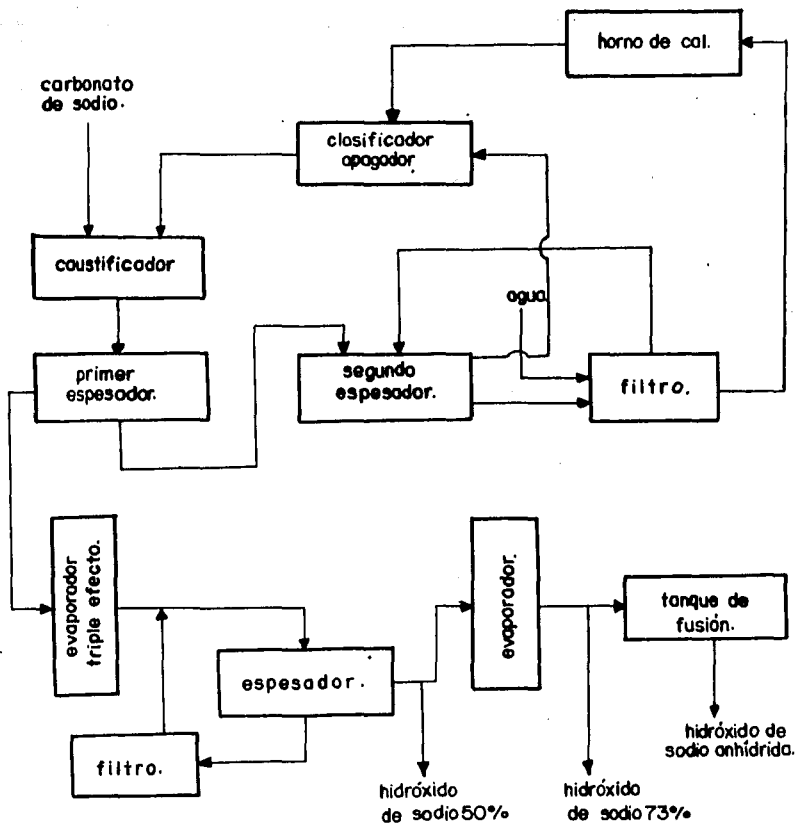


Fig.3, Diagrama de bloques para el proceso de caustificación.

La solución al 50 por ciento de sosa es vendida o concentrada, como se describe en el proceso de sosa cáustica electrolítica.

La sosa cáustica puede formar cinco hidratos con una, dos, tres, cinco o siete moléculas de agua. La formación de estos es exotérmica. En concentraciones de 40 por ciento o mayores el calor generado por la dilución puede incrementar la temperatura arriba del punto de ebullición y provocar erupciones peligrosas.

2.2 Proceso electrolítico

Desde 1890 en Europa y Norteamérica, se desarrollaron dos tipos de celdas cloro-álcali para la separación de los productos del ánodo y del cátodo. Estas son:

- I. Celdas de diafragma
- II. Celdas con cátodo de mercurio.

Las celdas de diafragma, como su nombre lo indica, están constituidas por un diafragma permeable, que separa al cloro del hidróxido de sodio y del hidrógeno. Antiguamente estas celdas eran de cerámica o de concreto, en la actualidad, se usan papel de asbesto y fibras de asbesto. Este tipo de celdas requieren de aproximadamente 2,500 galones de salmuera de cloro ro de sodio purificada por tonelada de cloro producida.

Las celdas de mercurio evitan que los productos se mezclen, pues mientras el gas cloro se libera en la celda, se forma la amalgama de sodio, que posteriormente reacciona con agua en la celda de descomposición para formar hidrógeno e hidróxido de sodio al 50 por ciento, bajo en cloro y de gran pureza. Las plantas que usan celdas de mercurio requieren de un veinte por ciento más energía por tonelada de cloro producida, que las plantas con celdas de diafragma; pero no requieren sistema de evaporación

Estas plantas normalmente electrolizan un diez por ciento de la salmuera en cada paso, y circulan alrededor de 11 mil galones por tonelada de cloro producido, además una planta con celdas de mercurio es cuatro y media veces más grande que una equivalente de celdas de diafragma.

En Europa a principios de 1930, basados en la necesidad de obtener fibras sintéticas (rayón), se incrementó el desarrollo y el uso de celdas de mercurio, pues este tipo de celda produce hidróxido de sodio más puro, necesario para la fabricación de las fibras sintéticas. Por 1951, el 85 por ciento de la producción de sosa cáustica en Alemania era en celdas de mercurio. Japón, por su falta de depósitos naturales de sal, usaba celdas de mercurio exclusivamente.

A finales de 1975, en el Japón, el 65 por ciento de las plantas cambió su proceso al de celdas de diafragma, como consecuencia de la "Muerte de Minamata" a finales de 1960, que ocasionó la muerte de cientos de personas por intoxicación con mercurio.

En Europa y Norteamérica se tomaron estrictas medidas de anticontaminación; así, las fuentes de fugas de mercurio fueron identificadas y eliminadas. El porcentaje de celdas de mercurio va disminuyendo, conforme las nuevas plantas con celdas de diafragma se están incrementando.

El objetivo principal de las celdas de diafragma o de mercurio es la de separar los productos que se obtienen en los electrodos.

Proceso en celdas de mercurio. Un esquema típico de este proceso se muestra en la figura 4

Independientemente del tamaño y tipo de la celda, existen tres componentes principales:

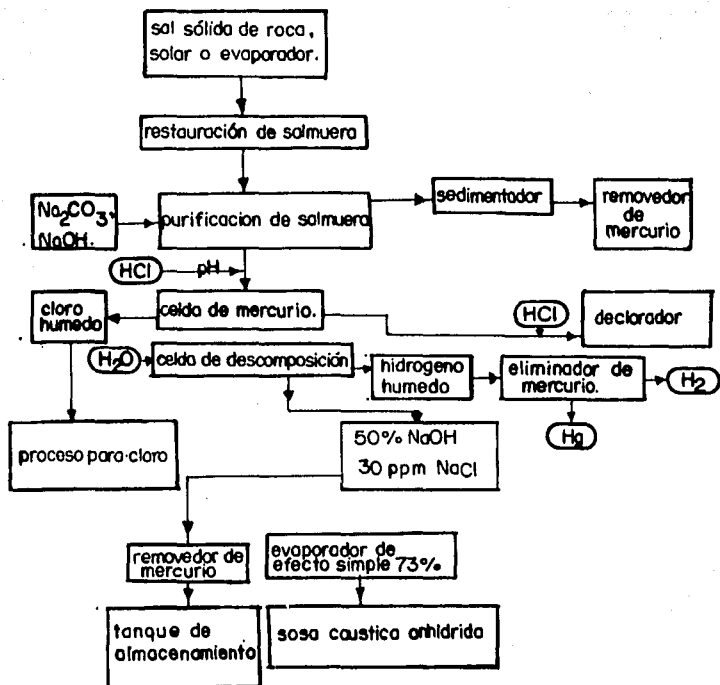


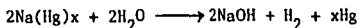
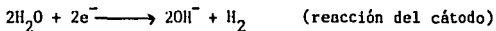
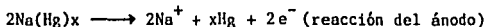
Figura 4. Diagrama de bloques del proceso con celdas de mercurio.

- I. Una celda de salmuera o electrolizador, donde se realiza la electrólisis.
- II. Celda de descomposición, que se encuentra junto a la celda de salmuera. En esta acción la amalgama de sodio reacciona con agua para formar hidrógeno y sosa cáustica.
- III. Una bomba de mercurio, se usa para recircular el mercurio de la celda de descomposición hasta la cel da de salmuera; el tipo de bomba más usada es la de engranes, tipo recíprocante.

Las celdas de salmuera se fabrican en varios tamaños con paredes recubiertas de caucho y fondos de acero con entradas y salidas para el mercurio y la salmuera. Para que el mercurio sea una capa uniforme y bien distribuida, las celdas deben ser correctamente niveladas, así, durante la opera ción la totalidad de la capa estará amalgamada.

La celda de descomposición es una celda primaria de corto circuito en don de la amalgama de sodio es el ánodo soluble, el cátodo es de grafito y como electrolito se usa el hidróxido de sodio, la energía electroquímica liberada se degrada en calor para mantener el equilibrio de la celda.

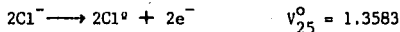
El grafito se usa en forma de "pellets" impregnado con fierro o molibdeno para disminuir el sobrevoltaje del hidrógeno y mejorar la operación.



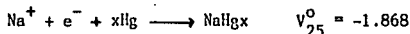
La tabla 3, resume las principales características de las celdas de descomposición horizontales y verticales.

Reacciones electroquímicas de la celda.

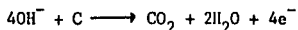
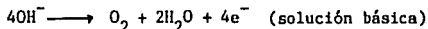
En el ánodo los iones cloruro son oxidados a cloro:



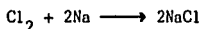
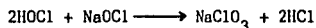
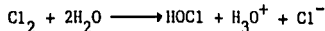
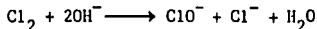
En el cátodo, los iones sodio se reducen y se amalgaman:



La concentración de iones Na, en la amalgama, no debe ser mayor de 0.4 por ciento porque ésta solidificaría, por lo que se recomienda operar a menores concentraciones. Las reacciones laterales reducen la eficiencia de corriente y adicionan impurezas:



Estas reacciones también incluyen:



El cloro producido en los ánodos se recolecta en un tubo múltiple, hecho de fibra de vidrio reforzado con resina de poliéster o vinilester.

En la celda de descomposición se obtiene sosa cáustica al 50 por ciento, que es filtrada para eliminar las partículas de grafito y mercurio. En operación normal la sosa cáustica no contiene más de 10-100 ppm de cloro de sodio y 0.3-0.7 ppm de mercurio.

El tratamiento de la salmuera para este tipo de celdas es muy importante pues cualquier impureza disminuirá el sobrevoltaje del hidrógeno en el

Tabla 3.

CELDA DE DESCOMPOSICION

Características	Horizontal	Vertical
Mercurio requerido. kg/kA	7-10	4-6
Area superficial-grafito. m ² /kA	0.8-1.6	0.8-1.2
Volumen producido. kA/m ²	80	230
Gradiente de concentración de sosa, %	5-50	40-50
Temperatura. °C	90-120	100-120
Densidad de corriente de descomposición mA/cm ²	Max 100	Min 100

mercurio, afectando la operación. Un sistema de salmuera típico se muestra en la figura 6 es tipo Olin para 125 ton. de cloro por día; como fuente de abastecimiento se usa la de roca, que es más barata. La sal seca se transporta hasta una tolva elevada, que alimenta a un saturador agitado continuamente para mantener todos los sólidos en suspensión; el exceso de éste se manda a un pequeño turbomezclador donde se agrega salmuera diluida para disolver la sal y así obtener una salmuera de 305 a 310 g/l de cloruro de sodio.

Esta se manda a un sedimentador para eliminar las partículas sólidas, la solución pasa a un tanque de reposo y de ahí a un filtro de hojas a presión. La salmuera filtrada se calienta y se ajusta el pH antes de ir al tanque de almacenamiento, que es de fibra de vidrio reforzado, esta solución se bombea al tanque principal de alimentación que alimenta a las celdas; después de salir la salmuera diluida de éstas, se acidifica y se manda a dos tanques del sistema de descloración. La salmuera desclorada se alcaliniza para bombearse al saturador.

La descloración de la salmuera diluida es necesaria, pues los cloratos incrementan el consumo de los electrodos de grafito.

Tipos de celdas de mercurio

De Nora tipo M2.

Esta es la serie de celdas de más reciente desarrollo y poseedoras de gran estabilidad dimensional en los ánodos de platino recubierto que son de ajuste automático.

Estas celdas operan de 150 a 500 kA, dependiendo del tamaño de la planta (ver tabla 4 y fig. 6).

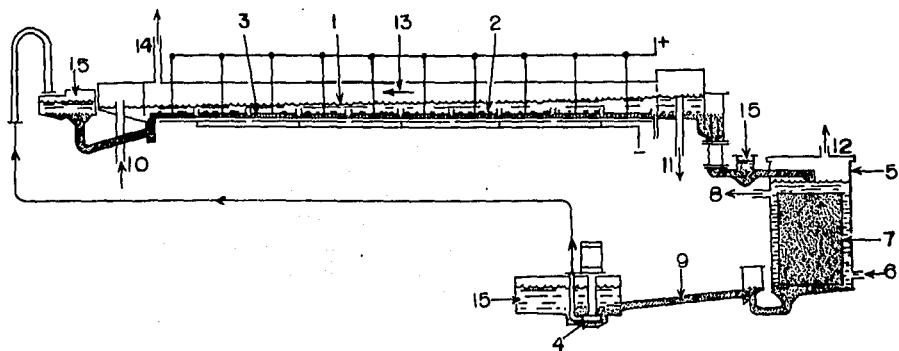


Figura 5. Cátodo de mercurio y celda de descomposición

- | | |
|--|---|
| 1.- nivel de salmuera. | 8.- salida del licor de sosa caústica. |
| 2.- ánodos metálicos. | 9.- mercurio sin sodio. |
| 3.- cátodo de mercurio que corre a lo largo del plato base. | 10.- salmuera de alimentación. |
| 4.- bomba para mercurio. | 11.- salida de salmuera. |
| 5.- celda de descomposición vertical. | 12.- salida de Hidrógeno de la celda de descomposición. |
| 6.- entrada de agua a la celda de descomposición. | 13.- espacio para gas cloro. |
| 7.- empaque de grafito, promotor de la descomposición de la amalgama de sodio. | 14.- salida de gas cloro. |
| | 15.- agua de lavado. |

125 Toneladas de Cl_2 / diario.

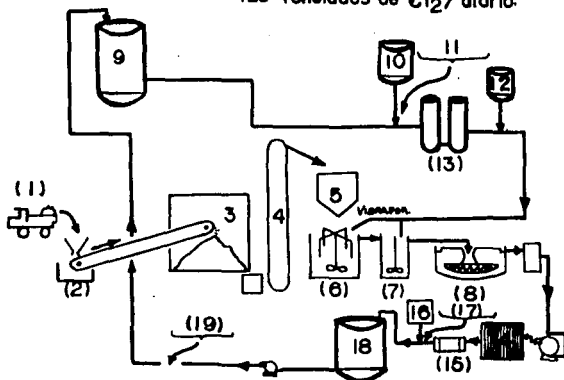


Figura 6 Sistema de salmuera para celdas de mercurio.

- 1.- Camiones transportadores de sal
- 2.- Vibrador de sal
- 3.- Almacén de sal
- 4.- Elevador de sal
- 5.- Tolva para sal
- 6.- Saturador
- 7.- Turbo mezclador
- 8.- Sedimentador
- 9.- Tanque alimentador de salmuera
- 10.- Tanque de HCl .
- 11.- Control de pH a 2.5
- 12.- NaOH
- 13.- Decoloradores
- 14.- Filtros a presión
- 15.- Cambiador de color
- 16.- HCl
- 17.- pH de 2.8 a 3.2
- 18.- Tanque alimentador de salmuera
- 19.- pH de 3.8

tabla 4.

Características de celdas de mercurio

Fabricante	de Nora		Krebs-Kosmos
Tipo de Celda	21M2	30M2	
Intensidad de corriente, kA	300	400	230
Area cátodo m ²	24	33	23.2
Area cátodo	11.4		14.4
Largo x ancho	x 2.1		x 1.61
Densidad de corriente kA/m	12.5	13.3	10
Voltaje de Celda	4.45	4.30	4.60
KA/m ²	10	12.1	10
Material del ánodo	DSA	DSA	Grafito
Número de ánodos	42		144
	14		18
Carga de Mercurio kg	2650	4826	2500
Carga de Mercurio lb	5843	10640	5512
% eficiencia de corriente	96.5	96	95.6
dc-kWh/t, C12	3165	3070	3300
dc-kWh/mt, C 12	3490	3390	3640
Producción diaria a la intensidad de corriente:			
Cloro, t	10.13	13.44	7.60
mt	9.19	12.19	6.98
NaOH, t	11.43	15.16	8.68
mt	10.36	13.75	7.87

Krebs-Kosmos	Kureha	Olin	Olin
23.2-70	UC-26	E-510	E-812
300	320	150	288
23.2	32	15	28.8
14.4	12.3	12.3	14.8
x 1.61	x 2.6	x 1.22	x 1.94
12	10	10	10
4.25	4.30	4.24	4.24
10	10	10	10
Metal	Grafito	Metal	Metal
36	60	50	96
18	15	20	24
2750	3480		3800
6065	8470		8380
96	95	97	97
3040	3100	3000	3000
3350	3420	3305	3305
10.08	10.64	5.09	9.77
9.14	9.65	4.62	8.87
11.37	12.00	5.74	11.02
10.31	10.89	5.21	10.00

	Solvay			
W-29	300-100G	300-100M	350-100M	15KFM160
234	300	300	345.6	160
29.3	30	30	34.6	15.4
18.7	12.5	12.5	14.4	9.6
x 1.57	x 2.4	x 2.4	x 2.4	x 1.6
8	10	12.5	10	10.4
4.48	4.55	4.25	4.17	4.3
8	10	10	10	
Grafito	Grafito	Metal	Metal	Metal
210	180	45	54	24
17	30	30		12
3150	3500	3500	3680	1650
6944	7720	7729	8095	3630
95	95.6	97	96	97
3234	3265	3000	3135	3080
3565	3600	3310	3455	3400
7.77	10.02	10.18	11.61	5.43
7.06	9.10	9.24	10.53	4.92
8.78	11.30	11.48	13.10	6.12
7.97	10.25	10.42	11.88	5.55

Uhde

En estas celdas, cuyos fondos son de acero con paredes recubiertas de caucho, usan ánodos de grafito en tamaños de 6.4 a 35.4 m²; tienen celdas de descomposición verticales localizadas junto a las celdas de salmuera, y enfriadores individuales de hidrógeno para recuperar el mercurio que sale con éste.

Olin

Desde 1897, con el nombre de Mathelson Co., la corporación Olin ha desarrollado un gran número de celdas, de donde surgen características únicas en tamaño, arreglo y métodos de ajuste de ánodos. Iniciaron el uso de las celdas de descomposición verticales con gran ahorro de mercurio.

Krebs-Kosmos

La alimentación de la salmuera se hace por canales hasta un compartimiento que distribuye la salmuera y el mercurio uniformemente en la celda, que es de acero con paredes recubiertas con caucho.

Proceso en celdas de diafragma. Este proceso es el líder actualmente en la producción de cloro-álcali, pues suministra cerca del cincuenta por ciento de la producción mundial. El noventa por ciento de las plantas cloro-álcali instaladas en el período de 1973 a 1976 fue con este proceso, y actualmente casi todas las plantas en construcción lo usarán. La sosa cáustica obtenida con este proceso tiene un mayor número de impurezas que el proceso con celdas de mercurio; sin embargo, su pureza es satisfactoria para muchos usos industriales.

Al instalar una planta cloro-álcali con este proceso, se debe tener un cuidado especial al diseñar y construir las celdas de diafragma (ver fig. 8), porque son las que influyen directamente en el consumo de ener-

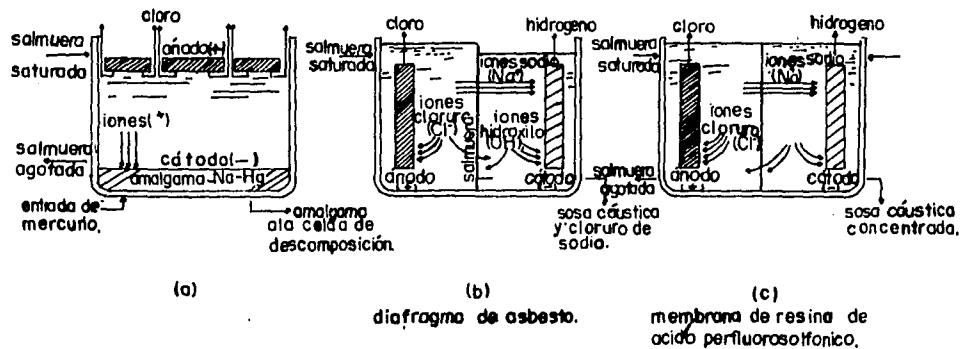


Figura 7. Celdas electrolíticas: (a) celda de mercurio,
 (b) celda de diafragma ordinaria
 (c) celda de diafragma nueva

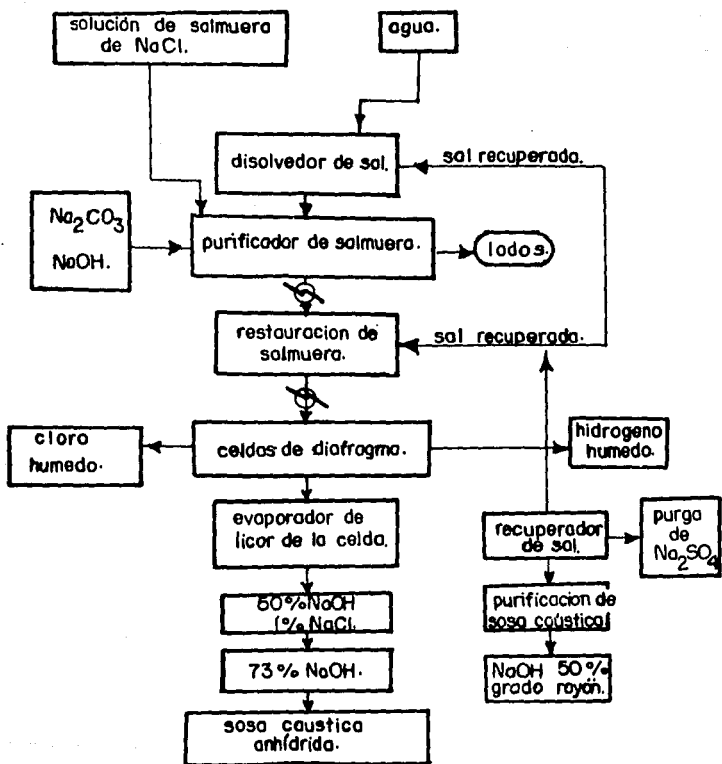


Figura 8 Diagrama de bloques del proceso con celdas de diafragma.

gía, e indirectamente en el consumo de vapor y combustible de la planta a través del sistema de concentración de la solución de hidróxido de sodio. Actualmente todos los elementos principales en las celdas comerciales son similares (ver fig. 9). El cloro se produce en el ánodo, el hidrógeno en el cátodo y el diafragma es el que separa el hidrógeno del cloro y al anolito del católito. Las celdas operan con una salmuera purificada y caliente, que se alimenta por el compartimiento del anolito y posteriormente se filtra al compartimiento del católito por el diafragma. Las celdas operan con una densidad de corriente de 1.5 a 2.5 KA/m² a 90-105°C; el licor de la celda contiene hidróxido de sodio con una concentración del 10 al 13 por ciento y cloruro de sodio con concentración de 12 a 17 por ciento.

Desde 1800 el asbesto ha sido el material más usado para hacer los diafragmas, pero en 1972 se modificaron mejorándolos, al añadir a la lechada de asbesto el polímero de flouorocarbón resistente a la corrosión, esta adición del polímero reduce el abultamiento del asbesto, mejorando la resistencia mecánica y reduciendo la corrosión y erosión del diafragma.

Tratamiento de la salmuera en las celdas de diafragma. La salmuera de alimentación en este tipo de celdas, debe ser tratada con removedores de iones Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ y Al³⁺, porque éstos forman precipitados indeseables en condiciones alcalinas en el diafragma. Estos iones acortan la vida útil de la celda y del diafragma, la figura 10 muestra un sistema de purificación continua de salmuera, donde se reducen las impurezas hasta los niveles requeridos.

En el proceso de purificación la salmuera impura es calentada, si se requiere; posteriormente pasa por una serie de turbo-mezcladores, en el

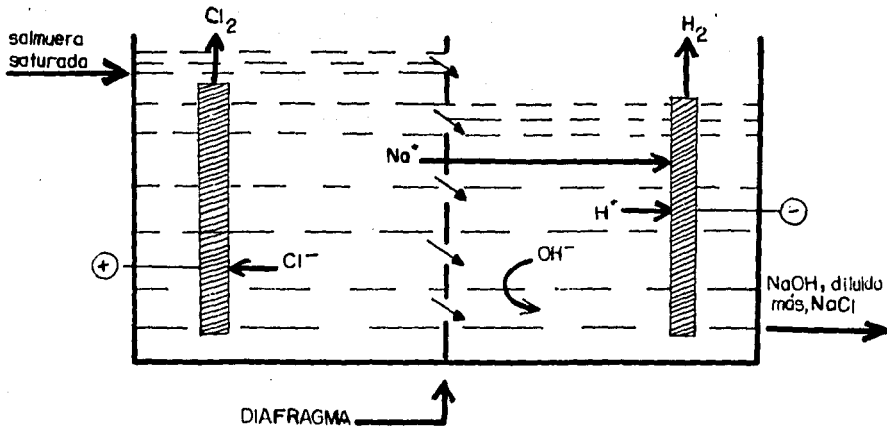


Figura 9. Celda de diafragma.

primer turbo-mezclador es añadido carbonato de sodio para precipitar los iones calcio como carbonatos. Después del último turbo-mezclador se debe agregar hipoclorito de sodio, si el agua usada o la salmuera contiene cualquier tipo de compuesto nitrogenado para convertirlo en monocloroamina (H_2NCl), que es un compuesto volátil.

De los turbomezcladores sale una salmuera parcialmente purificada, la cual es llevada hacia el centro del depósito de un clarificador, después de una buena distribución de hidróxido de sodio en el clarificador, para alcalinizar la salmuera, las partículas ligeras flocularán, como el hidróxido de magnesio y otros.

La salmuera que sale del clarificador va hacia unos filtros, que pueden ser de gravedad con arcilla (como los mostrados en la figura 10), o filtros de antracita.

La salmuera filtrada se lleva a un tanque de almacenamiento perfectamente protegido contra la corrosión. Antes de pasar al restaurador de salmuera, pasa por un precalentador, porque la salmuera caliente contribuye a un mejor rendimiento de las celdas, la salmuera que sale del restaurador va a un tanque donde se controla el pH, agregando a la solución ácido clorhídrico, para evitar un desgaste excesivo de la celda y los electrodos.

Tipos de celdas de diafragma

Hoocker

Las celdas diseñadas más recientemente por Hoocker son las H-2A y H-4A de tipo monopolar. En una celda monopolar los electrodos están conectados externamente a una barra conectora.

La celda H-2A se usa en plantas con capacidades de 2200 a 750 toneladas de cloro por día, que se producen en dos circuitos con 100 celdas cada

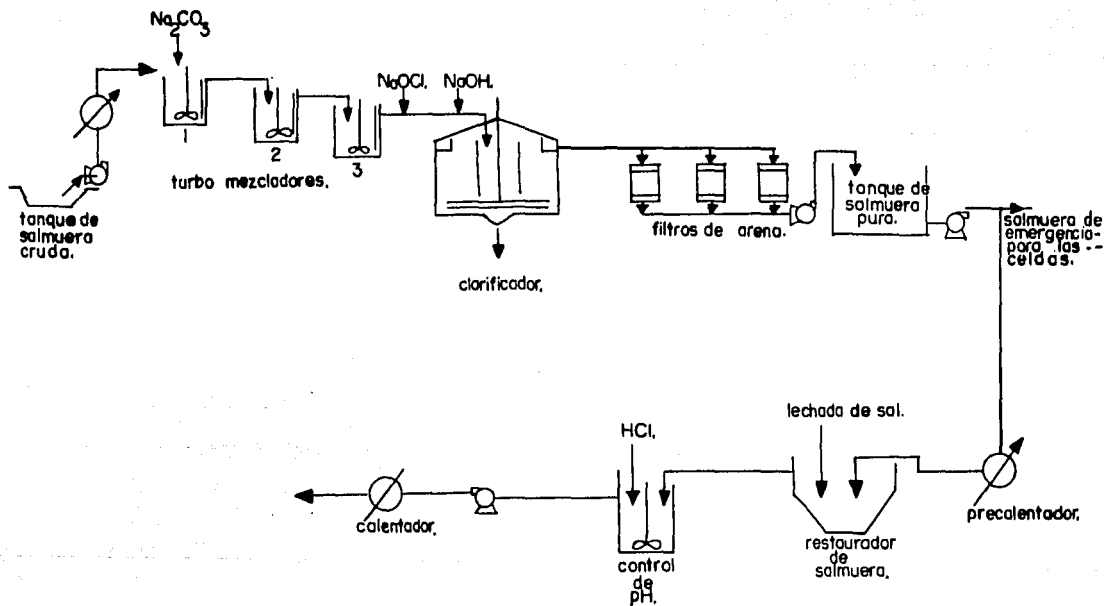


Figura 10. sistema de purificación para salmuera en plantas con celdas de diafragma.

uno. Las superficies del cátodo están hechas con platos de acero perforado. Se usan ánodos metálicos con malla expandida. El diafragma utilizado es de tipo "hap", fabricado con asbesto reforzado con cemento y polímero de flourocarbono. Los diafragmas se colocan sobre la superficie del cátodo por medio de vacío, seguido de una horneada para fundir el cemento y el polímero. La tapa de la celda es de fibra de vidrio reforzada con plástico.

Diamond

Diamond diseña las celdas tipo MOC20, MOC29 y MLC55, todas con lo más reciente en el desarrollo tecnológico de Diamond Shamrock. En cada tipo de celda el número se refiere a la superficie anódica de la celda en metros cuadrados. Los tres tipos de celdas están diseñados para operar en rangos de 20 a 150 KA y han sido instaladas en varias plantas.

Glanor V tipo 1144

Esta celda consta generalmente de diez elementos bipolares totalmente unidos entre dos electrodos colocados en los extremos y resulta un módulo de once celdas.

Este tipo de celdas están equipadas con ánodos metálicos y cátodos contruidos en forma de malla con alambre de acero y usa los tradicionales diafragmas de asbesto.

Dow

Las celdas de diafragma tipo Dow tienen aproximadamente un tercio de la producción de cloro en Estados Unidos y cerca de un quinto de la producción mundial. A pesar de esto, se ha publicado muy poco sobre su diseño. La literatura de la patente 63 y 64 propone que los dos diseños usados incluyan ánodos de grafito y operen a bajas densidades de corriente,

menores de $1.5KA/m^2$. Dow tiene nuevos diseños en celdas bipolares en operación, con ventajas sobre las celdas con ánodos metálicos, éstas permiten grandes producciones de cloro, de 1,000 1,500 toneladas de cloro por día en áreas relativamente pequeñas. No existen datos específicos de operación disponibles para las celdas Dow.

Sistema de evaporación

La evaporación del licor de celda toma diferentes formas que dependen de las características de éste, del producto final requerido, de la disponibilidad de costos y del tipo de energía utilizada.

El licor de celda obtenido en el proceso de celdas de diafragma contiene cloruro de sodio, sulfato de sodio y un número de compuestos en cantidades menores. Para obtener hidróxido de sodio al cincuenta por ciento es necesario no sólo evaporar, sino también eliminar estas impurezas. Esto se realiza por: evaporación, enfriamiento y clarificación de la corriente de producto principal.

El diseño de un evaporador de licor de celda tomó en cuenta la alta viscosidad, corrosividad y punto de ebullición, lo cual requiere de materiales de construcción costosos. En la figura 11, se presenta un sistema de evaporación de múltiple efecto.

Para la separación de los cristales de cloruro de sodio de la solución cáustica, se utilizan tanques de sedimentación, filtros, centrifugas, ciclones o combinaciones de éstos.

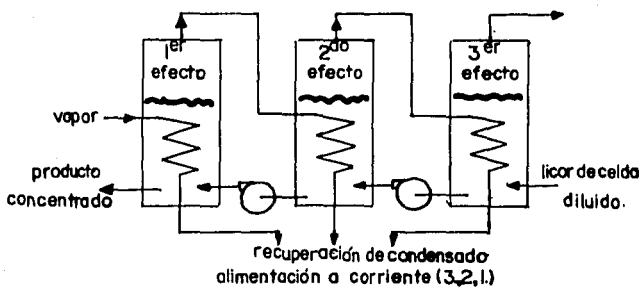
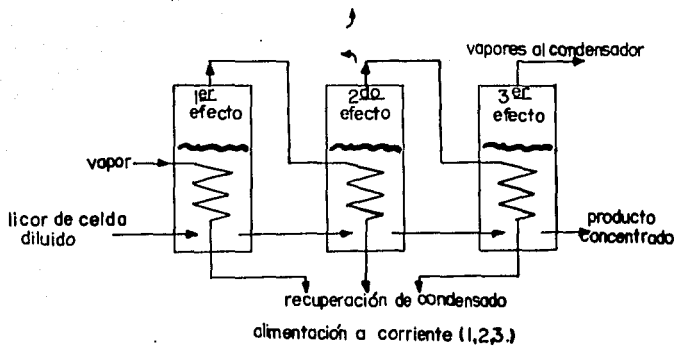


Figura. II Arreglo del flujo en evaporadores de multiple efecto.

3. COMPARACION TECNICA

3.1 Balance de materia

El balance de materia de un proceso industrial es una contabilidad exacta de todos los materiales que entran, salen, se acumulan o se agotan en el curso de un intervalo de operación dado.

Un balance de materia es de este modo una expresión de la ley de la conservación de la masa. Así en un sistema aislado los límites del sistema están definidos por una masa determinada de materia y su contenido de energía está completamente separado de toda la materia y energía exterior. Dentro de un sistema aislado la masa del sistema permanece constante, independientemente de los cambios que tengan lugar en el sistema. El principio general de los cálculos de un balance de materia es establecer un número de ecuaciones independientes igual al número de incógnitas de composición y masa.

La siguiente ecuación describe en palabras el principio del balance de materiales aplicable a procesos con y sin reacciones químicas:

$$\text{Entradas} = \text{salidas} + \text{acumulación}$$

si no hay acumulación dentro del sistema, se simplifica aún más:

$$\text{Entradas} = \text{salidas}$$

En las industrias de procesamiento, los balances de materiales ayudan a planear el diseño del proceso, en la evaluación económica de los procesos existentes o propuestos, en el control del proceso y en la optimización de los mismos.

3.1.1 Proceso de caustificación

Este proceso puede ser operado en forma continua o intermitente. Una solución al 20% de carbonato de sodio (Na_2CO_3) se alimenta al caustificador con un ligero exceso de "lechada de cal" ($\text{Ca}[\text{OH}]_2$), la reacción se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 185° F.

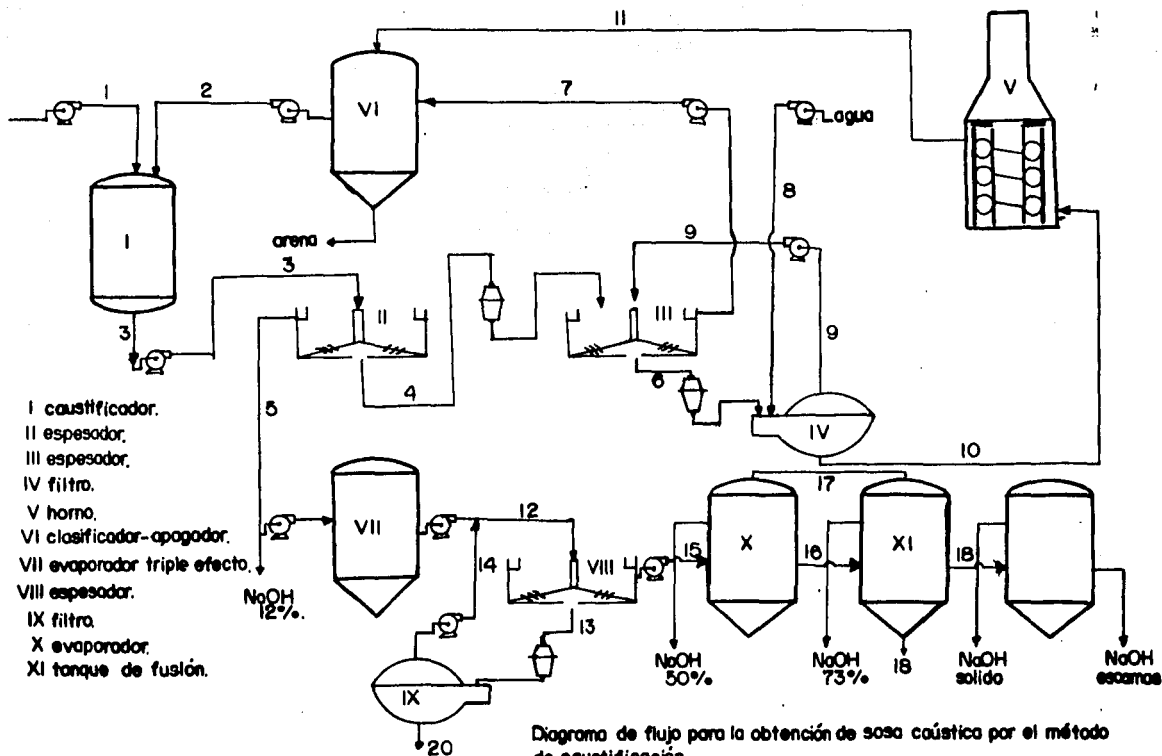
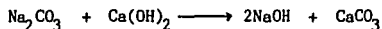


Diagrama de flujo para la obtención de sosa cáustica por el método de caustificación.



La conversión en función de la concentración de carbonato de sodio se muestra en la figura 12.

Para realizar el balance de materia se han hecho las siguientes consideraciones:

1. Base de cálculo: 1 tonelada corta de hidróxido de sodio.
2. 90% de conversión de carbonato de sodio
3. No se tomó en cuenta la cantidad de agua necesaria para formar la "lechada de cal", ni la de cloruro de sodio en la solución original de carbonato de sodio.
4. 100% de eficiencia en los filtros.

Balance estequiométrico

	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$		$\xrightarrow{n=90\%}$	$2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$	
moles	27.8	25		50	25
libras	2947	1852.5		2000	2502.5

Balance de materia por equipo

1) Caustificador

Entradas:	Núm. de corriente:	Compuesto	lb	%
	1	Na_2CO_3	2947	20
		H_2O	11788	80
	2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	<u>1852.5</u>	100
		Total	16587.5	

Salidas:

Núm. de corriente:	Compuesto	lb	%
3	Na_2CO_3	297	2
	CaCO_3	2502.5	15
	NaOH	2000	12
	H_2O	11788	71
	Total:	16587.5	

La solución que sale del caustificador contiene de 10 a 12% de hidróxido de sodio, obtenida con una conversión del 90% de carbonato de calcio.

II) Espesador**Entradas :**

Núm. de corriente:	Compuesto	lb	%	
3	NaCO_3	297	2	
	NaOH	2000	12	
	CaCO_3	2502.5	15	
	H_2O	11788	71	
	Total:	16587.5		
Salidas:	NaOH	1260	11	
	Na_2CO_3	194	1.7	
	H_2O	10000	87.3	
	4	CaCO_3	2502.5	48.7
		Na_2CO_3	103	2
	NaOH	740	14.5	
	H_2O	1788	34.8	
	Total:	16587.5		

El flujo inferior de este espesador está formado principalmente por carbonato de calcio suspendido en una solución de hidróxido de sodio. Se bombea por medio de una bomba de diafragma.

III) Espesador.

Entradas:

Núm. de Corriente:	Compuesto	lb	%
4	CaCO ₃	2502.5	48.7
	Na ₂ CO ₃	103	2
	NaOH	740	14.5
	H ₂ O	1788	34.8
9	H ₂ O	6670	100
	Total:	11803.5	

Salidas:

6	CaCO ₃	2502.5	60
	H ₂ O	1670	40
7	NaOH	740	9.6
	Na ₂ CO ₃	103	1.4
	H ₂ O	6788	89
	Total:	11803.5	

El sobreflujo de este espesador contiene NaOH y Na₂CO₃ en concentraciones débiles, se usa generalmente para ajustar el 20% de la solución original de carbonato de sodio.

IV) Filtro

Entradas:

Núm. de Corriente:	Compuesto	lb	%
7	CaCO ₃	2502.5	60
	H ₂ O	1670	40
8	H ₂ O	5000	100
	Total:	9172.5	

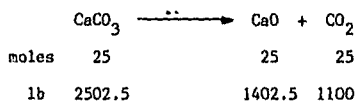
Salidas:

9	H ₂ O	6670	100
10	CaCO ₃	2502.5	100
	Total:	9172.5	

Los lodos del fondo del segundo espesador son filtrados en un filtro Oliver, el filtrado se regresa al espesador. La pasta filtrada consiste principalmente de CaCO₃.

V) Horno

Reacción:



Entradas:

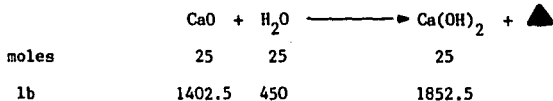
Núm. de corriente:	Compuesto	lb	%
10	CaCO ₃	2502.5	100
	Total:	2502.5	

Salidas:

Núm. de corriente:	Compuesto	lb	%
11	CaO	1402.5	100
A	CO ₂	1100	100
	Total:	2502.5	

VI) Clasificador - apagador

Reacción:



Entradas:

Núm. de corriente:	Compuesto	lb	%
11	CaO	1402.5	100
7	NaOH	740	9.6
	Na ₂ CO ₃	103	1.4
	H ₂ O	6788	89
	Total:	9033.5	

Salidas:

2	Ca(OH) ₂	1852.5	20.6
---	---------------------	--------	------

Acumulación

NaOH	740	10
Na ₂ CO ₃	103	2
H ₂ O	6338	88
Total:	9033.5	

El óxido de calcio se alimenta al clasificador-apagador junto con la solución de carbonato de sodio, donde se forma la lechada de cal, la cual se

alimenta al caustificador para iniciar el proceso.

VII) Evaporador de triple efecto

La solución débil del primer espesador se concentra en un evaporador de triple efecto para obtener sosa cáustica al 50%. Como la concentración del NaOH se incrementa, el carbonato de sodio es cada vez menos soluble y finalmente precipita.

Efecto	Compuesto	Entradas	S a l i d a s			
			Solu- ción	Vapor	Na ₂ CO ₃ Precipitado	% NaOH
3	NaOH	1260	1260			15
	Na ₂ CO ₃	194	154		40	
	H ₂ O	10000	7067	2933		
	Total:	11454	8481	2933	40	15
2	NaOH	1260	1260			23
	Na ₂ CO ₃	154	84		70	
	H ₂ O	7067	4101	2966		
	Total:	8481	5445	2966	70	23
1	NaOH	1260	1260			50
	Na ₂ CO ₃	84	4		80	
	H ₂ O	4101	1256	2845		
	Total:	5445	2520	2845	80	50

VIII) Espesador

Entradas:

Núm. de Corriente:	Compuesto	lb	%
12	NaOH	1260	46
	Na ₂ CO ₃	194	7
	H ₂ O	1256	47
14	H ₂ O	100	100
	Total:	2810	

Salidas:

15	NaOH	1260	50
	Na ₂ CO ₃	4	0.16
	H ₂ O	1256	49.84

La función principal de este espesador es separar el carbonato de sodio precipitado en el evaporador de triple efecto.

IX) Filtro

Entradas:

Núm. de Corriente:	Compuesto	lb	%
13	Na ₂ CO ₃	190	65
	H ₂ O	100	35
	Total:	290	

Salidas:

14	H ₂ O	100	100
	Na ₂ CO ₃	190	100
20	Total:	290	

X) Concentrador

Entradas:

Núm. de
Corriente:

Compuesto	lb	%
NaOH	1260	50
Na ₂ CO ₃	4	0.16
H ₂ O	1256	49.84
Total:	2520	

Salidas:

16	NaOH	1260	73
	Na ₂ CO ₃	4	0.2
	H ₂ O	462	26.8
17	H ₂ O	794	100
	Total:	2520	

XI) Tanque de fusión

Entradas:

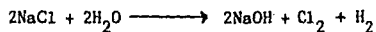
16	NaOH	1260
	Na ₂ CO ₃	4
	H ₂ O	462
	Total:	1726

Salidas:

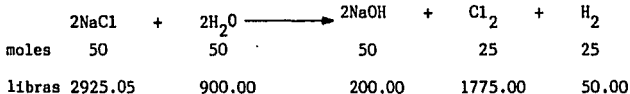
18	NaOH	1260
	Na ₂ CO ₃	4
19	H ₂ O	462
	Total:	1726

3.1.2 Proceso electrolítico

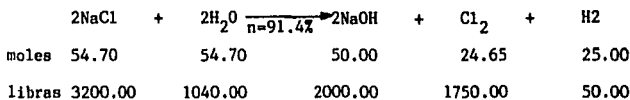
Reacción electroquímica:



Si se quiere producir una tonelada corta de hidróxido de sodio por celda diariamente, las cantidades estequiométricas de cloruro de sodio y agua son:



Estas cantidades corresponden a una transformación total del cloruro de sodio, lo cual no ocurre en la práctica, por experiencia las cantidades usadas de cloruro de sodio y agua para obtener una tonelada corta de hi dróxido de sodio son:



Tomando como base estas cantidades se realizó el balance de materia.

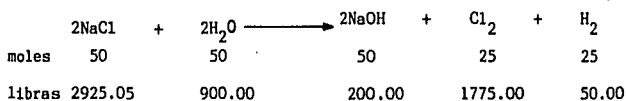
El proceso trabaja con una salmuera rica en cloruro de sodio, que debe ser purificada pues contiene metales incrustantes en forma iónica princi palmente: iones calcio y magnesio que se eliminan en el purificador, al agregar carbonato de calcio, en forma de precipitados.

En la celda electrolítica se produce hidróxido de sodio con una concentra ción del once al trece por ciento, así como hidrógeno y gas cloro.

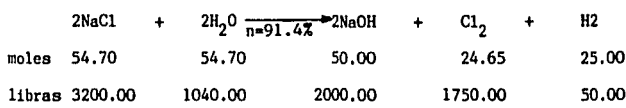
Los evaporadores concentran la solución de hidróxido de sodio hasta un cincuenta por ciento normalmente.

El licor de la celda además de tener hidróxido de sodio también contiene cloruro de sodio, pero a medida que se va eliminando el agua del licor el cloruro de sodio precipita como sal, pues su solubilidad en el licor disminuye a medida que se incrementa la concentración del hidróxido de sodio. La sal así obtenida sirve para ajustar la salmuera de alimentación a la concentración deseada.

Si se quiere producir una tonelada corta de hidróxido de sodio por celda diariamente, las cantidades estequiométricas de cloruro de sodio y agua son:



Estas cantidades corresponden a una transformación total del cloruro de sodio, lo cual no ocurre en la práctica, por experiencia las cantidades usadas de cloruro de sodio y agua para obtener una tonelada corta de hidróxido de sodio son:



Tomando como base estas cantidades se realizó el balance de materia.

El proceso trabaja con una salmuera rica en cloruro de sodio, que debe ser purificada pues contiene metales incrustantes en forma iónica principalmente: iones calcio y magnesio que se eliminan en el purificador, al agregar carbonato de calcio, en forma de precipitados.

En la celda electrolítica se produce hidróxido de sodio con una concentración del once al trece por ciento, así como hidrógeno y gas cloro.

Los evaporadores concentran la solución de hidróxido de sodio hasta un cincuenta por ciento normalmente.

El licor de la celda además de tener hidróxido de sodio también contiene cloruro de sodio, pero a medida que se va eliminando el agua del licor el cloruro de sodio precipita como sal, pues su solubilidad en el licor disminuye a medida que se incrementa la concentración del hidróxido de sodio. La sal así obtenida sirve para ajustar la salmuera de alimentación a la concentración deseada.

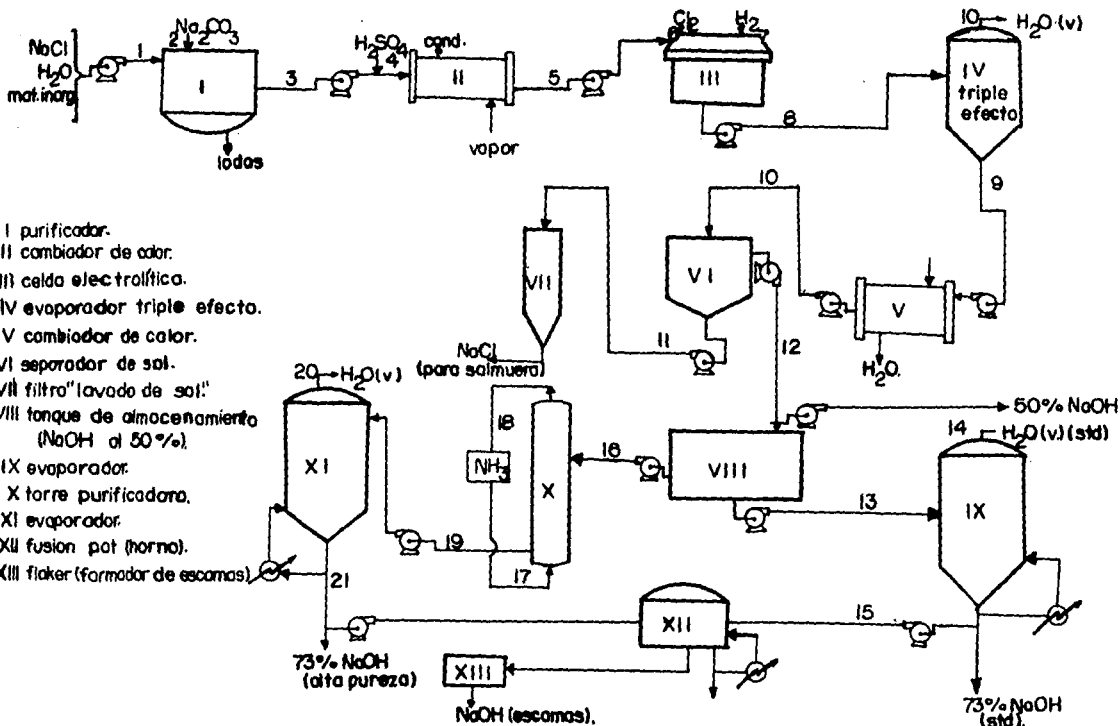


Diagrama de flujo para la producción de sosa caústica por el proceso electrolítico con celdas de diafragma.

Para concentrar la solución de hidróxido de sodio hasta el 50% se usará evaporador de triple efecto, pero aún se puede concentrar más e, inclusi ve, hasta hidróxido de sodio anhidro.

Reacción electroquímica:

	2NaCl	+	$2\text{H}_2\text{O}$	\longrightarrow	2NaOH	+	H_2	+	Cl_2
moles	54.70		54.70		50.00		25.00		24.65
libras	3200.00		1040.00		2000.00		50.00		1750.00

I) Purificador

Entradas:

Núm. de corriente:

1

Compuesto

lb

%

$\text{NaCl}_{(s)}$

3200.00

18.18

H_2O

14365.00

81.61

Mat. Inorg.

37.00

00.21

2

$\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$

29.00

100.00

17631.00

Salidas:

3

$\text{NaCl}_{(aq.)}$

3200.00

18.18

H_2O

14365.00

81.60

$\text{Na}_2\text{SO}_4(aq.)$

39.00

00.22

17604.00

Acumulación:

CaCO_3

27.00

17631.00

II) Celda electrolítica

Entradas:

5

$\text{NaCl}_{(aq.)}$

3200.00

17.98

H_2O

14365.00

80.70

$\text{Na}_2\text{SO}_4(aq.)$

39.00

00.22

4

H_2SO_4

196.00

1.10

17800.00

Salidas:

Núm. de corriente:	Compuesto	lb	%
6	$\text{Cl}_2(\text{g})$	1750.00	9.83
7	$\text{H}_2(\text{g})$	50.00	00.28
8	$\text{NaOH}(\text{aq.})$	2000.00	11.24
	$\text{NaCl}(\text{aq.})$	2240.00	12.58
	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq.})$	64.00	00.36
	H_2O	11696.00	65.71
		<u>17800.00</u>	

III) Evaporador de triple efecto

Entradas:

Núm. de corriente	Compuesto	lb	%
8	$\text{NaOH}(\text{aq.})$	2000.00	12.50
	$\text{NaCl}(\text{aq.})$	2240.00	14.00
	H_2O	11696.00	73.10
	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq.})$	64.00	00.40
		<u>16000.00</u>	

Salidas:

9	$\text{H}_2\text{O}(\text{v})$	9736.00	60.85
10	$\text{NaCl}(\text{s})$	2220.00	13.88
	$\text{NaOH}(\text{aq.})$	2000.00	12.50
	H_2O	1960.00	12.25
	$\text{NaCl}(\text{aq.})$	20.00	00.13
	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq.})$	64.00	00.40
		<u>16000.00</u>	

IV) Separador de sal

Entradas:

Núm. de corriente	Compuesto	lb	%
10	NaCl (s)	2220.00	35.44
	NaOH (aq.)	2000.00	31.93
	NaCl (aq.)	20.00	00.32
	Na ₂ SO ₄ (aq.)	64.00	1.02
	H ₂ O	1960.00	31.29
		6264.00	

Salidas:

11	NaCl (s)	2220.00	35.44
	Na ₂ SO ₄ (s)	64.00	1.02
12	NaOH (aq.)	2000.00	31.93
	NaCl (aq.)	20.00	00.32
	H ₂ O	1960.00	31.29
		6264.00	

V) Evaporador estándar:

Entradas:

13	NaCl (aq)	10.00	00.50
	NaOH (aq.)	1000.00	50.25
	H ₂ O	980.00	49.25
		1990.00	

Salidas:

14	H ₂ O (v)	620.00	31.16
15	NaOH (aq.)	1000.00	50.25
	NaCl (aq.)	10.00	2.53
	H ₂ O	360.00	18.09
		1990.00	

VI) Torre purificadora

Entradas:

Núm. de corriente:	Compuesto	lb	%
16	NaCl (aq.)	10.00	00.50
	NaOH (aq.)	1000.00	50.00
	H ₂ O	980.00	49.00
17	NH ₃ (g)	10.00	00.50
		<u>2000.00</u>	

Salidas:

18	H ₂ NC1Na	10.00	1.00
19	NaOH (aq.)	1000.00	50.00
	H ₂ O	980.00	49.00
		<u>2000.00</u>	

VII) Evaporador de alta pureza

Entradas:

19	NaOH (aq.)	1000.00	50.51
	H ₂ O	980.00	49.49
		<u>1980.00</u>	

Salidas:

20	H ₂ O (v)	610.00	30.81
21	NaOH (aq.)	1000.00	50.51
	H ₂ O	370.00	18.68
		<u>1980.00</u>	

3.2 Balance de energía.

De acuerdo con el principio de conservación de la energía, también llamado primer principio de la termodinámica, donde se menciona que la energía es indestructible, y la cantidad total de energía que entra al sistema debe ser exactamente igual a la que sale más cualquier generación dentro

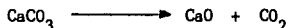
del sistema. Una expresión matemática o numérica de este principio se denomina balance de energía, que en conjunción con un balance de materia es de capital importancia en problemas de diseño y operación de procesos. Al igual que en el balance de materia, el balance de energía tiene un concepto similar:

$$\text{entradas} = \text{salidas} + \text{acumulación}$$

3.2.1 Proceso de caustificación

Los equipos que se consideran para realizar el balance de energía son los siguientes:

a) Horno. En este equipo se calcina el carbonato de calcio producido en la reacción de caustificación para obtener óxido de calcio y dióxido de carbono.



El carbonato de calcio entra al horno a una temperatura de 77°F. El óxido de calcio producido se manda a un clasificador-apagador donde se forma la "lechada" de cal, la cual se alimenta al caustificador para iniciar el proceso.

b) Evaporador de triple efecto. Este equipo consta de tres evaporadores en serie que operan a diferentes presiones. La solución de sosa cáustica al doce por ciento entra en el tercer efecto, que utiliza el vapor del segundo efecto para concentrarla hasta un quince por ciento. El vapor generado va directamente a un condensador barométrico. Las condiciones de operación de este equipo son 1.5 psia y 140°F.

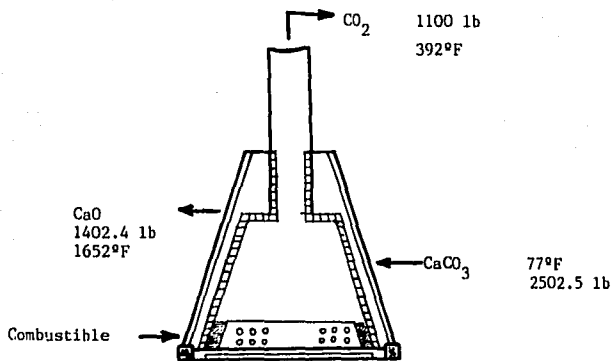
En el segundo efecto la solución se concentra hasta un veintitres por ciento, su operación es similar al efecto anterior, pues el vapor utilizado proviene del primer efecto. Este evaporador opera a 4.7 psia y 194°F.

El primer efecto opera en condiciones normales de presión 14.7 psia y a una temperatura de 284°F. Para llevar a cabo la concentración hasta el cincuenta por ciento de sosa cáustica, se utiliza vapor saturado a una presión de 100 psia.

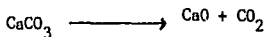
A medida que la concentración de sosa cáustica se incrementa, el carbong to de sodio en la solución va siendo menos soluble hasta que finalmente precipita.

c) Concentrador. Este equipo es un evaporador de efecto sencillo donde la solución de hidróxido de sodio al cincuenta por ciento se concentra hasta un setenta y tres por ciento. Las condiciones de operación de este equipo son 4.7 psia y 310°F.

Balace de energía en el horno de cal:



Gas natural



Calor estandar de reacción

$$\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{P} - \sum \Delta H_f^\circ \text{R}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_R^\circ &= -1187.5 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} (1100\text{lb}) - 1507 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} (1402.5 \text{ lb}) + \\ &+ 1602.5 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} (2502.5 \text{ lb}) \end{aligned}$$

$$\Delta H_R = 590438 \text{ BTU}$$

Entalpía de los reactivos

$$\Delta H_1 = 0 \quad (\text{los reactivos entran a } 77^\circ\text{F})$$

Entalpía de los productos.

$$\Delta H_2 = m_{\text{CaO}} C_{\text{CaO}} \Delta T + m_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} \Delta T$$

$$AH_2 = [1402.5 \text{ lb} * \frac{1 \text{ lbmol}}{56.08 \text{ lb}} * 13.33 \frac{\text{BTU}}{\text{lbmol}^\circ\text{F}} (1652 - 77)^\circ\text{F}]$$

$$+ [1100 \text{ lb} * \frac{1 \text{ lbmol}}{44 \text{ lb}} * 9.3 \frac{\text{BTU}}{\text{lbmol}^\circ\text{F}} (392 - 77)^\circ\text{F}]$$

$$AH_2 = -599\,043.5 \text{ BTU}$$

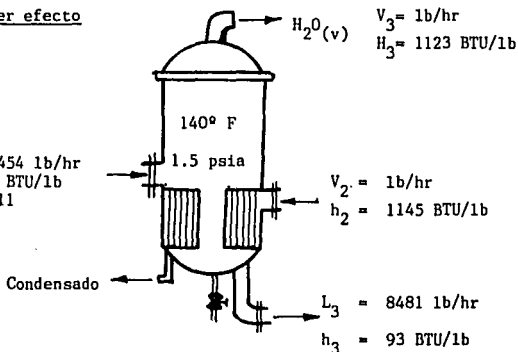
Calor requerido para calcinar 2502.5 lb de CaCO_3

$$AH = AH_R + AH_2$$

$$AH = 590\,438 \text{ BTU} - (-599\,043 \text{ BTU}) = 1\,189\,481 \text{ BTU}$$

b) Evaporador de triple efecto

Tercer efecto



Entradas

Salidas

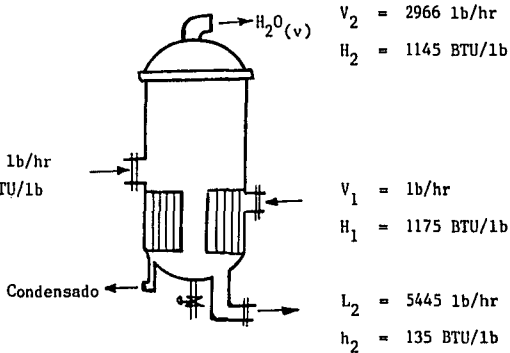
$$F h_f + V_2 h_2 = V_3 H_3 + L_3 h_3$$

Entradas: (11454 lb/hr) (60 BTU/lb) + (V₂ (1145 BTU/lb)

Salidas: (1933 lb/hr) (1123.3 BTU/lb) + (8481 lb/hr)
(93 BTU/lb) = 4083371 BTU

$$V_2 = 1966 \text{ lb/hr}$$

Segundo efecto



Entradas

Salidas

$$L_3 h_3 + V_1 H_1 = L_2 h_2 + V_2 H_2$$

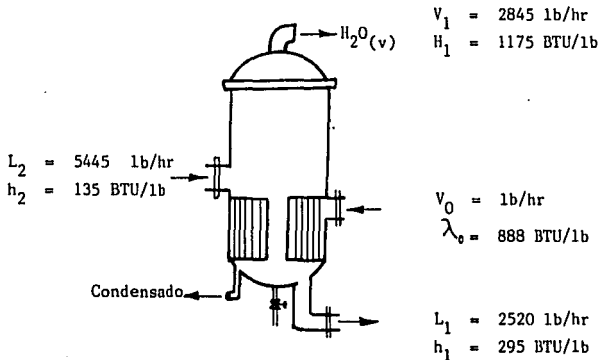
Entradas: $(8481 \text{ lb/hr}) (93 \text{ BTU/lb}) + V_1 (1175 \text{ BTU/lb})$

Salidas: $(5445 \text{ lb/hr}) (135 \text{ BTU/lb}) + (2966 \text{ lb/hr}) (1145 \text{ BTU/lb})$

$$= 4131693 \text{ BTU}$$

$$V_1 = 2845 \text{ lb/hr}$$

Primer efecto



Entradas

Salidas

$$V_0 \lambda_0 + L_2 h_2 = L_1 h_1 + V_1 H_1$$

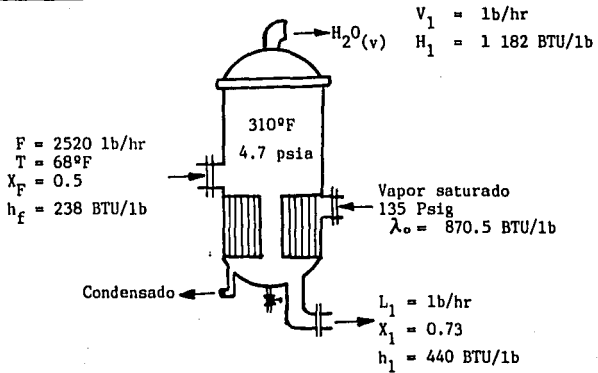
Entradas: $V_0 (888 \text{ BTU/lb}) + (5445 \text{ lb/hr}) (135 \text{ BTU/lb})$

Salidas: $(2520 \text{ lb/hr}) (295 \text{ BTU/lb}) + (2845 \text{ lb/hr})$

$$= 4086275$$

$$V_0 = 3774 \text{ lb/hr}$$

Concentrador



Entradas

Salidas

$$V_0 \lambda_o + F h_f = L_1 h_1 + V_1 H_1$$

Entradas: $V_0 (870.5\ \text{BTU/lb}) + 2520\ \text{lb} (238\ \text{BTU/lb})$

Salidas: $1726\ \text{lb} (440\ \text{BTU/lb}) + 794\ \text{lb} (1182\ \text{BTU/lb})$

$$V_0 870.5 + 599\ 760 = 1\ 697\ 948$$

$$V_0 = 1\ 261.5\ \text{lb}$$

3.2.2 Proceso electrolítico

Los equipos que intercambia energía en el proceso son los siguientes:

a) Calentador. La salmuera purificada antes de entrar a la celda electrolítica es calentada; en este intercambiador de calor se usa vapor saturado a 11.526 psig.

La salmuera entra con una temperatura de 68°F y sale del calentador con una temperatura de 165°F.

b) Evaporador de triple efecto. Este equipo consta de tres evaporadores en serie, el tercer efecto es el que recibe el licor de la celda electrolítica, cuya concentración es de trece por ciento de sosa cáustica; este evaporador utiliza el vapor del segundo efecto para llevar a cabo la concentración de la solución hasta el 18 por ciento. El vapor que sale de este tercer efecto va directamente a un condensador barométrico, el evaporador opera a 1.5 psia y 140°F.

El segundo efecto concentra el licor que sale del tercero hasta un veintisiete por ciento, su operación es similar al efecto anterior pues el vapor usado proviene del primer efecto, este efecto opera a 194°F y 4.7 psia.

El último efecto, en este caso llamado primer efecto es el que opera a condiciones de presión normales 14.7 psia y a 284°F, a este equipo se alimenta vapor saturado con una temperatura de 320°F, aquí el licor del segundo efecto se concentra hasta un cuarenta y cinco por ciento, por lo que es necesario un evaporador "flash" para poder obtener un producto al cincuenta por ciento de sosa cáustica.

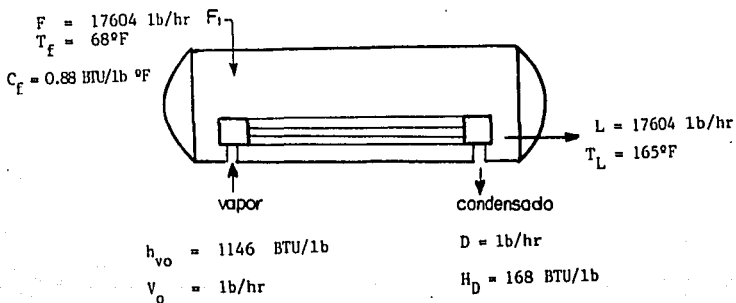
Es importante mencionar que en cada uno de los efectos precipita una gran cantidad de sal la cual es recolectada por un sistema que la separa.

c) Enfriador. Forma parte del sistema separador de sal del evaporador de triple efecto, enfría la solución y disminuye la solubilidad del cloruro de sodio, logrando una mejor separación entre la solución de hidróxido de sodio y cloruro de sodio.

d) Evaporador. Hay dos evaporadores que concentran la solución de hidróxido de sodio al cincuenta por ciento hasta setenta y tres por ciento; la diferencia entre ambos es que uno maneja solución no purificada y el otro trabaja con purificada.

Los evaporadores operan con vapor saturado a 135 psig. y las condiciones de operación son de 4.7 psia y 310°F, para cada uno.

1) Balance en el calentador



Entradas

Salidas

$$v_o h_o + Fh_f = Lh_L + DH_D$$

$$\text{Entradas: } [v_o(1146 \text{ BTU/lb}) + \{(17604 \text{ lb/hr}) (0.88 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}) (68-68)^\circ\text{F}\}]$$

$$\text{Salidas: } \{[(17604 \text{ lb}) (0.88 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}) (165-68)^\circ\text{F}] + D(168 \text{ BTU/lb})\} =$$

$$= 1502677.44 + D (168 \text{ BTU/lb})$$

$$\text{Si } D = v_o: v_o(1146) = v_o(168) + 1502677.44$$

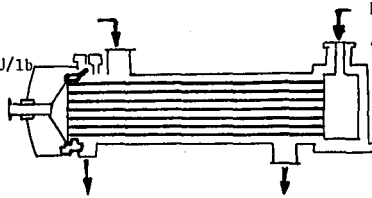
$$v_o = \frac{1502677.44}{1146 - 168} = 1536.48 \text{ lb/hr}$$

2) Balance en el enfriador

$$F_T = 4090 \text{ lb/hrs}$$

$$T_f = 235^\circ\text{F}$$

$$H_f = 245 \text{ BTU/lb}$$



$$L_1 = 1 \text{ lb/hr}$$

$$t_1 = 60^\circ\text{F}$$

$$L_3 = 1 \text{ lb/hr}$$

$$L_2 = 4090 \text{ lb/hr}$$

$$T_3 = 100^\circ\text{F}$$

$$t_2 = 100^\circ\text{F}$$

$$h_2 = 145^\circ \text{ BTU/lb}$$

Entradas

Salidas

$$F_T H_f + L_1 h_1 = L_2 h_2 + L_3 H_3$$

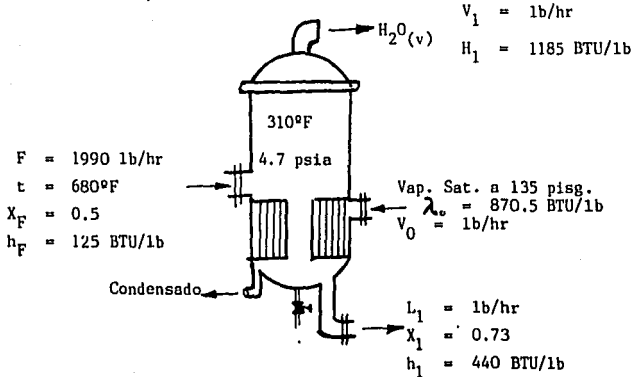
$$\text{Entradas: } [(4090 \text{ lb/hr}) (245 \text{ BTU/lb})] + [L_1 (1 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}) (60-60)^\circ\text{F}]$$

$$\text{Salidas: } [(4090) \text{ LB/HR}) (145 \text{ BTU/lb})] = [L_3 (1 \text{ BTU/lb}^\circ\text{F}) (100-60)^\circ\text{F}] =$$

$$= 593050 + L_3(40) \text{ BTU/hr}$$

$$\text{Si } L_1 = L_3 : L_1 = \frac{1002050 - 593050}{40} = 10224 \text{ lb/hr}$$

3) Balance evaporador estándar



Entradas Salidas

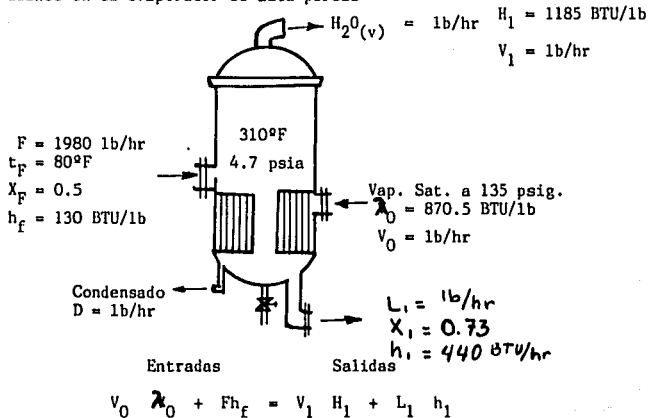
$$V_0 \lambda_0 + F h_F = V_1 H_1 + L_1 h_1$$

Entradas: $[V_0(870.5 \text{ BTU/lb})] + [(1990 \text{ lb/hr}) 125 \text{ BTU/lb}] = V_0(870.5) + 248750 \text{ BTU/hr}$

Salidas: $[(620 \text{ lb/hr}) (1185 \text{ BTU/lb})] + [(1370 \text{ lb/hr}) (440 \text{ BTU/hr})] = 1337500 \text{ BTU/hr}$

Si $V_0 = D$: $V_0 = \frac{1337500 - 248750}{870.5} = 1250.72 \text{ lb/hr}$

4) Balance en el evaporador de alta pureza



Entradas: $[V_0(870.5\text{ BTU/lb})] + [(1980\text{ lb/hr})(130\text{ BTU/lb})] =$

$$= V_0(870.5) + 257400\text{ BTU/hr}$$

Salidas: $[(610\text{ lb/hr})(1185\text{ BTU/lb})] + [(1370\text{ lb/hr})(440\text{ BTU/lb})] =$

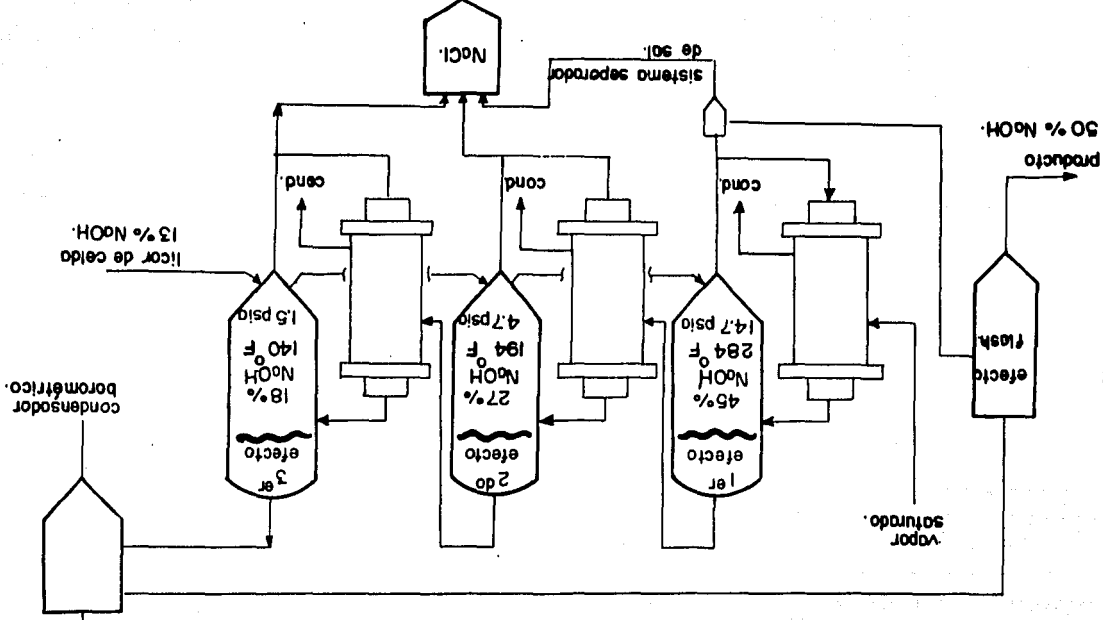
$$= 1325650\text{ BTU/hr.}$$

Si $V_0 = D$: $V_0 = \frac{1325650 - 247400}{870.5} = 1227.17\text{ lb/hr}$

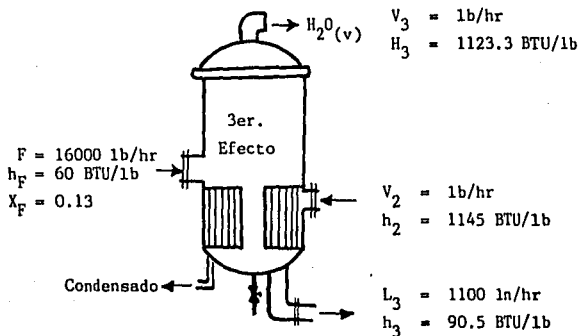
Balance de materia para cada efecto del
evaporador de triple efecto

No. de efecto	Compuesto	entradas	s a l i d a s		acumulación
		(acuosa)	(acuosa)	(vapor)	
3	NaOH	2000.00	2000.00		1759.48
	NaCl	2240.00	480.52		
	H ₂ O	11696.00	8555.48	3140.52	
	Na ₂ SO ₄	64.00	64.00		
	Total	16000.00	11100.00	3140.52	1759.48
2	NaOH	2000.00	2000.00		440.52
	NaCl	480.52	40.00		
	H ₂ O	8555.48	5435.48	3120.00	
	Na ₂ SO ₄	64.00	64.00		
	Total	7359.48	4441.68	3077.00	20.00
Flash	NaOH	2000.00	2000.00		
	NaCl	20.00	20.00		
	H ₂ O	2357.68	1960.00	397.68	
	Na ₂ SO ₄	64.00	64.00		
	Total	4441.68	4044.00	397.68	2220.00
Suma de totales de salidas			4044.00	9736.00	2220.00

Sistema de evaporación de triple efecto para concentraciones de solución de sosa hasta el 50%.



5) Balance de energía en el evaporador de triple efecto.

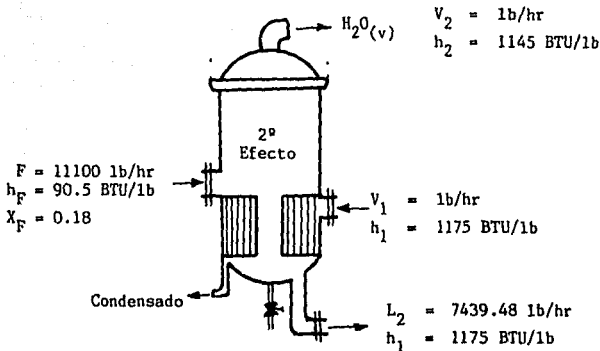


Entradas	Salidas
$Fh_f + V_2 h_2$	$= V_3 H_3 + L_3 h_3$

Entradas: $[(16000 \text{ lb/hr}) (60 \text{ BTU/hr})] + [(3120 \text{ lb/hr}) (1145 \text{ BTU/hr})] =$
 $= 4532400 \text{ BTU/hr}$

Salidas: $[V_3(1123.3 \text{ BTU/hr})] + [(11100 \text{ lb/hr}) (90.5 \text{ BTU/lb})] =$
 $= V_3 1123.3 + 1004550 \text{ BTU/hr}$

$$V_3 = \frac{4532400 - 1004550}{1123.3}$$



Entradas

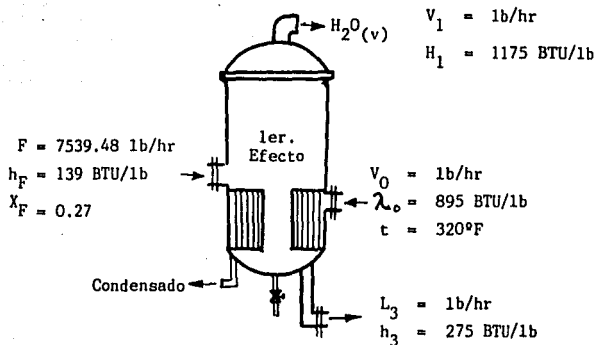
Salidas

$$F h_F + V_1 h_1 = V_2 h_2 + L_2 h_2$$

$$\begin{aligned}
 \text{Entradas: } & [(11100 \text{ lb/hr}) 90.5 \text{ BTU/lb}] + [V_1 (1175 \text{ BTU/lb})] = \\
 & = V_1 1175 + 1004550 \text{ BTU/hr.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Salidas: } & [(3120 \text{ lb/hr}) (1145 \text{ BTU/lb})] + [(7539.48 \text{ lb/hr}) (139 \text{ BTU/lb})] = \\
 & = 4620965 \text{ BTU/hr}
 \end{aligned}$$

$$V_1 = \frac{4620965 - 1004550}{1175} = 3077.80 \text{ lb/hr}$$



Entradas

Salidas

$$Fh_F + V_0 \lambda_0 = V_1 H_1 + L_3 h_3$$

$$\begin{aligned} \text{Entradas: } & [(7539.48 \text{ lb/hr}) (139 \text{ BTU/lb})] + [V_0 (895 \text{ BTU/lb})] = \\ & = V_0 895 + 1047987.72 \text{ BTU/hr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Salidas: } & [(3077.8 \text{ lb/hr}) (1175 \text{ BTU/lb})] + [4441.68 \text{ lb/hr} (275 \text{ BTU/lb})] = \\ & = 4837877 \text{ BTU/hr} \end{aligned}$$

$$V_0 = \frac{4840954.80 - 1047987.72}{895} = 4234.51 \text{ lb/hr}$$

COMPARACION - TECNICA

Proceso	Caustificación	Electrolítico	Escala Relativa	Criterio de Evaluación	Observaciones
Presión	8	8	0 - 8	Se prefiere presión atmosférica.	En ambos procesos se opera a presión atmosférica.
Temperatura	5	5	0 - 7	Se prefiere temperatura ambiente.	En ambos procesos la reacción se lleva a cabo entre 90 - 100°C.
Rendimiento	6	6	0 - 8	100%	El rendimiento para el proceso de caustificación es de 90% mientras que para el electrolítico 91.4%
Fase	4	3	0 - 5	Se prefiere fase líquida.	En el proceso de caustificación se manejan fase sólida y líquida. En el electrolítico líquida y gaseosa.
Agentes extraños	4	3	0 - 5	Sustancias o subproductos contaminantes en el producto.	El proceso electrolítico tiene más subproductos.
Número de reacciones	7	6	0 - 8	- Menor número de reacciones laterales.	El proceso electrolítico tiene más reacciones laterales.
Materia prima	7	10	0 - 10	- Costo - Disponibilidad - Calidad	Las materias primas para el proceso de caustificación, tienen mayor costo que las del electrolítico.
Consumo de energía	8	7	0 - 10	Menor consumo de energía.	El proceso electrolítico tiene mayor consumo de energía.
Seguridad	6	5	0 - 8	- Riesgos - Toxicidad	En ambos procesos el manejo del NaOH es peligroso, pero en el proceso electrolítico además se maneja Cl ₂ y H ₂ .
Equipo de reacción	7	5	0 - 8	- Materiales de construcción - Complejidad	En el proceso electrolítico el equipo de reacción es más complejo y se utilizan diversos materiales de construcción.
Suma	63	58	77		Diferencia de 5 puntos.

4. ANALISIS ECONOMICO

4.1 Comparación Económica

4.1.1 En el capítulo 3 se realizaron los balances de materia y energía para una base de cálculo de 2000 libras de sosa cáustica. A partir de los resultados obtenidos se calculan los costos de las materias primas y los principales servicios auxiliares.

Proceso de caustificación:

Compuesto	\$/Ton	\$/lb	lb proceso	\$/2000 lb NaOH
Na_2CO_3 (20%)	116 242	57.72	14 735.0	776 829.20
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10 621	4.817	1 852.5	8 923.49
T O T A L :				<u>\$ 785 752.69</u>

Servicio	Precio	Cantidad	\$/2000 lb NaOH	
Vapor saturado (100 psig).	\$ 5420.8 \$/lb	5.035 lb	27 293 728.0	
Electricidad	\$ 68.51 \$/kwh	19,000 Kwh/día	1 301.7	
Combustible (gas natural)	\$ 4.50 \$/ft ³	287,000 ft ³	1 291 500.0	
Agua	\$ 63.72 \$/ft ³	80 ft ³	5 097.6	
T O T A L :				<u>\$ 28 591 627.3</u>

Proceso electrolítico

Compuesto	\$/Ton	\$/lb	lb proceso	\$/2000 lb NaOH
NaCl	33 770	15.318	3 200	49 017.60
H_2O		1.022	1 040	1 062.88
Na_2CO_3 (58%)	443 200	201.035	29	5 830.015
H_2SO_4 (66%)	160 000	72.576	196	14 224.896
T O T A L :				<u>\$ 70 135.391</u>

Servicio	Precio	Cantidad	\$/2000 lb NaOH
Vapor saturado	5420.8 \$/lb	8 248.88 lb	44 715 528.70
Electricidad	68.51\$/Kwh	2 500.00 Kwh	171 275.00
Agua	63.72\$/ft ³	15.68 ft ³	999.13
O T A L :			\$ 44 887 802.83

Los costos tanto de las materias primas como de los servicios auxiliares son al 31 de mayo de 1988.

4.1.2 concepto de "Peters"

Según J. Peter Clark^{1/}, la factibilidad económica de un proceso está en función de la relación entre el costo de los reactivos por unidad de producto y el costo de venta del producto por unidad de éste.

Concepto de "Peters" = $R = \frac{\text{Costo de reactivos por unidad de producto}}{\text{Costo de venta de producto}}$

Si $R > 0.5$ El proceso es rentable

Otro parámetro de comparación es la utilidad bruta que está dada por la siguiente expresión:

Utilidad bruta = $\frac{\text{Costo de venta del producto} - \text{costo de reactivos}}{\text{lb de producto}}$

Proceso de caustificación:

Reactivos	lb reactivo/lb NaOH	\$reactivos/lb NaOH
Na ₂ CO ₃ (20%)	7.3675	388.4146
Ca(OH) ₂	0.9262	4.4615
T O T A L :		392.8761

Proceso electrolítico:

Reactivos	lb reactivo/lb NaOH	\$ reactivo/lb NaOH
NaCl	1.6	24.5088
H ₂ O	0.52	0.53
T O T A L :		25.0388

Proceso Concepto	Caustificación	Electrolítico
Costo de producto (\$/lb NaOH)	153.24	153.24
Costo de reactivos (\$/lb NaOH)	392.8761	25.0388
Utilidad bruta	Negativa	128.20
Concepto de "Peters" R	_____	0.1634

A continuación se realiza el mismo análisis para el proceso electrolítico pero tomando en cuenta al cloro como producto.

Reactivos	1b reactivo/lb Cl ₂	\$ reactivos/lb Cl ₂
NaCl	1.83	28.03
H ₂ O	0.59	0.53
		TOTAL : 28.56

Proceso Concepto	Electrolítico
Costo de producto \$/lb Cl ₂	497.58
Costo de reactivos \$/lb Cl ₂	28.56
Utilidad bruta	469.02
R	0.057

Se observa que en el proceso electrolítico el concepto de "Peters" R es menor que 0.5 tanto para el hidróxido de sodio como para el cloro.

4.2 Análisis de mercado

4.2.1 Producción

En el año de 1980, "Sosa Texcoco" dejó de producir sosa cáustica por el método de caustificación. A partir de entonces la fabricación de ésta se ha hecho principalmente por el método electrolítico^{2/}. Debido a que en este proceso se produce también cloro, el presente capítulo contempla ambos productos.

Los principales productores de sosa cáustica y cloro en México son:

Sosa cáustica:

Celulosa y Derivados, S. A.
Celulosa el Pilar, S. A.
Cloro de Tehuantepec, S.A. de C. V.
Compañía Industrial San Cristóbal, S. A.
Fertilizantes Mexicanos, S. A.
Industria Química del Istmo, S. A.
Pennwalt, S. A. de C. V.
Pennwalt del Pacífico, S. A. de C. V.
Productos Básicos Nacionales, S. A.

Cloro:

Celulosa y Derivados, S. A.
Celulosa El Pilar, S. A.
Cloro de Tehuantepec, S.A. de C.V.
Fertilizantes Mexicanos, S. A.
Industria Química del Istmo, S. A.
Pennwalt, S. A. de C. V.

En teoría el peso atómico de un átomo de cloro (35.457) se produce con un peso molecular de hidróxido de sodio (39.997). Esta producción de cloro a sosa cáustica tiene una relación de 1:1.128 la cual en la práctica se debe aproximar, ya que el cloro se produce por otros medios elec

tróliticos (sin sosa como coproducto) como en la producción electrolítica de sodio metálico e hidróxido de potasio.

A continuación se dan los datos de producción de cloro y sosa cáustica en México a partir de 1979:

	Producción (toneladas cortas)	
	Sosa Cáustica	Cloro
1979	254,544	188,085
1980	246,710	187,155
1981	326,657	265,669
1982	401,890	330,799
1983	400,566	334,399
1984	385,429	329,416
1985	400,516	332,525
1986	420,829	355,532
1987	416,176	355,532

Estos datos están graficados en la figura (12).

En el período de 1980 a 1982 la producción de cloro y sosa cáustica tuvo un incremento muy importante de aproximadamente 63 por ciento respecto al año anterior. De 1982 a 1985 la producción de cloro se mantuvo casi constante, mientras que la de sosa bajó en 1984 un 4 por ciento que en 1985 recuperó. De 1985 a 1986 la producción de estos productos subió 6 por ciento, sin embargo la del hidróxido de sodio en 1987 decreció en un 2 por ciento.

4.2.2 Consumo

En lo que va de la década de los ochentas el consumo de sosa cáustica y cloro en México ha ido en aumento y se espera que continúe con esta tendencia.

Fig.12

Producción de sosa caustica y cloro.

miles de ton.
cortas.
400

300

200

100

1979

1980

1981

1982

1983

1984

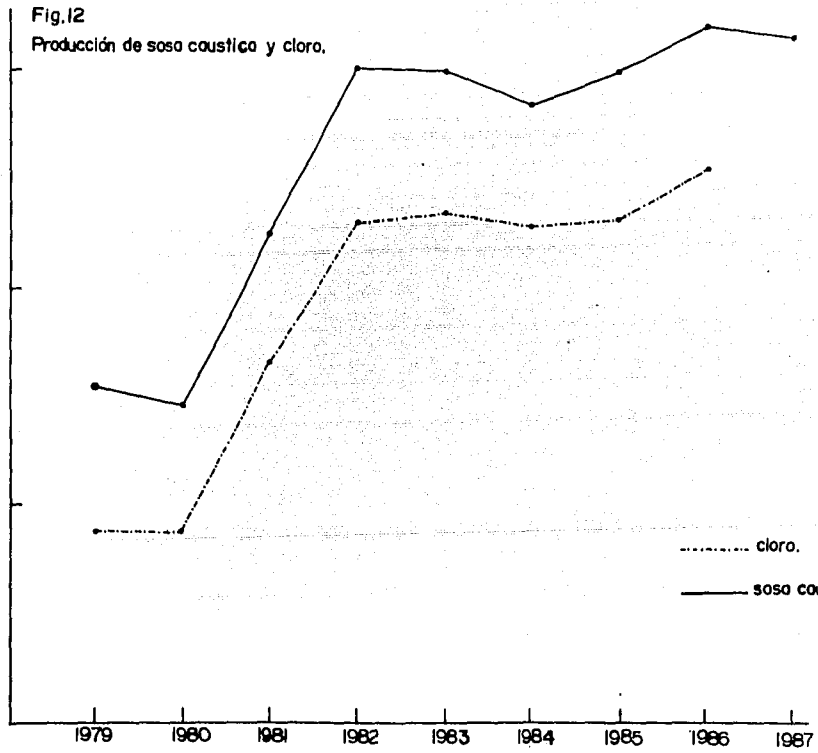
1985

1986

1987

----- cloro.

———— sosa caustica.



El consumo aparente es la suma de la producción más las importaciones, menos las exportaciones. A continuación se dan los datos de consumo aparente para estos dos productos a partir de 1979.

	Consumo aparente (toneladas cortas)	
	Sosa Cáustica	Cloro
1979	397,869	234,931
1980	436,627	247,356
1981	463,578	281,682
1982	453,390	331,913
1983	481,306	342,762
1984	467,534	332,183
1985	489,041	331,761
1986	484,711	354,762
1987	380,240	

Estos datos están graficados en la figura (13)

De 1979 a 1981 el consumo de hidróxido de sodio se incrementó en 16.5 por ciento en tanto que en el de cloro se observó un incremento más marcado de 19.9 por ciento. A partir de 1981 el aumento en el consumo de de ambos ha tenido una proporción menor. Sin embargo en 1987 se observó un decremento en el consumo de sosa cáustica de 21.5 por ciento.

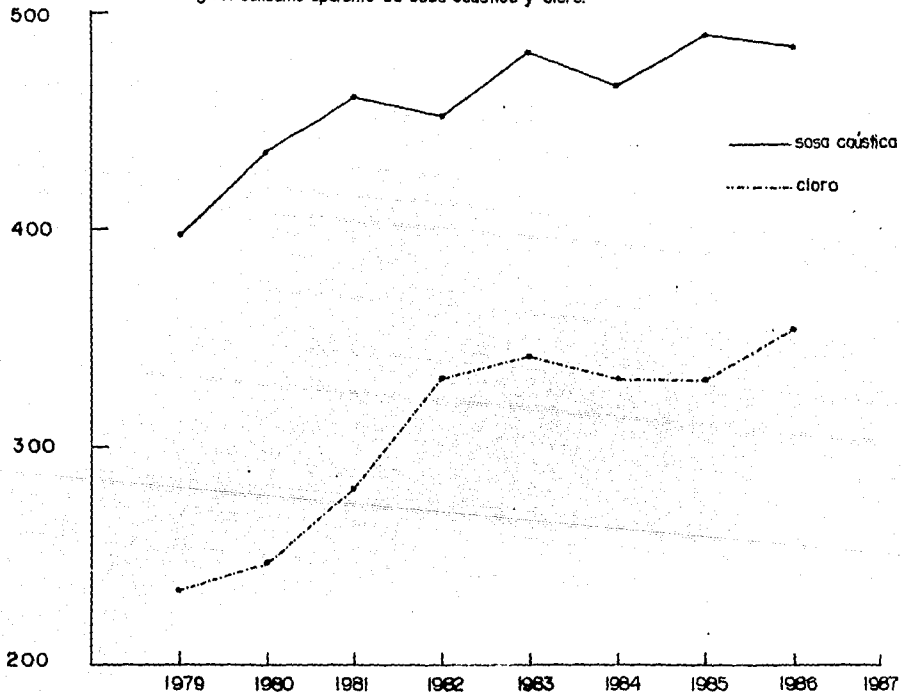
Los principales mercados consumidores de sosa cáustica y cloro son.

Sosa Cáustica
 Celulosa y papel
 Química
 Pemex
 Jabón y detergente

Cloro
 Celulosa y papel
 Química
 Pemex
 Tratamiento de aguas

miles de ton. cortos.

Fig 13. consumo aparente de sosa cáustica y cloro.



Sosa Cáustica

Embotelladores

Distribuidores

Textil

Cloro

Distribuidores

Las industrias de celulosa y papel, química y Pemex son los consumidores más fuertes tanto para cloro como para hidróxido de sodio, destacándose también la industria de los jabones y detergentes para este último. El resto de los consumidores de sosa cáustica han representado en los últimos años un 25 por ciento del consumo aparente total, mientras que para el cloro la industria del tratamiento de aguas y los distribuidores han tenido un consumo de aproximadamente cuatro por ciento en lo que va de la década.

El perfil de distribución porcentual en el mercado de sosa cáustica y cloro se muestra en las figuras (14, 15, 16, 17, 18 y 19) respectivamente.

4.2.3 Importación - Exportación

A principios de esta década se hicieron importaciones de hidróxido de sodio en cantidades importantes, específicamente de 1979 a 1981. Las subsiguientes importaciones han mantenido un volumen más constante y menor; es decir, la tendencia que se observa es a la baja.

Las importaciones de cloro siempre han sido menores a las del hidróxido de sodio. De 1979 a 1980 se realizaron las mayores importaciones de cloro, en adelante han descendido considerablemente (ver figura 20). Se observa una tendencia a estabilizarse en cantidades pequeñas.

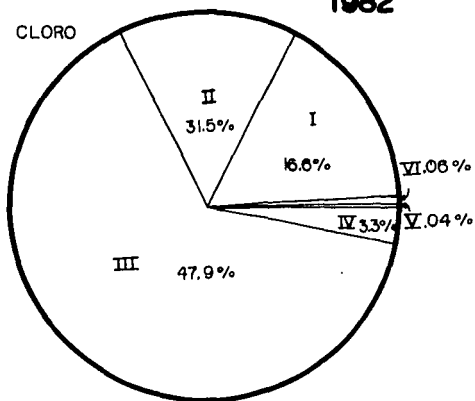
Las exportaciones de sosa cáustica no son considerables, pues las cantidades no llegan ni a 300 toneladas cortas por año, pero se observa una leve

Fig.14

Perfil de Distribución en el mercado de sosa cáustica y cloro.

1982

- I.- celulosa y papel
- II.- química
- III.- Pémex
- IV.- tratamiento de aguas
- V.- otros
- VI.- distribuidores



SOSA CAUSTICA

- I.- celulosa y papel
- II.- química y autocon
- III.- Pémex
- IV.- jabón y detergente
- V.- textil
- VI.- embotelladora
- VII.- distribuidores
- VIII.- otros

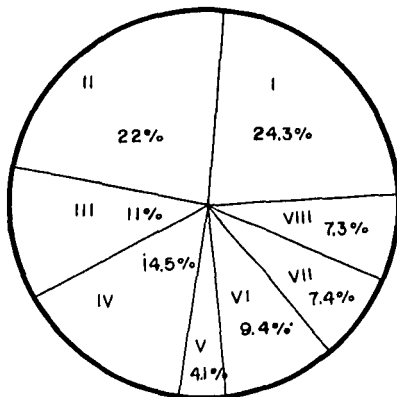
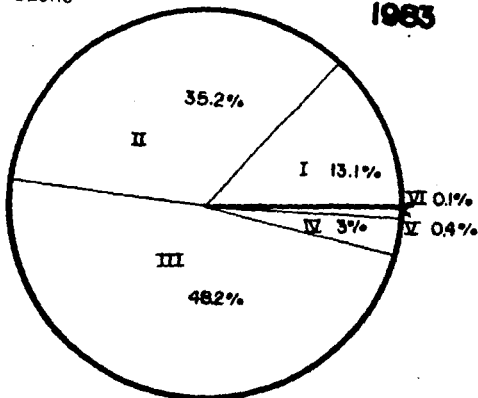


Fig.15

CLORO

1983

- I celulosa y papel
- II química
- III Pérmex
- IV tratamiento de aguas
- V otros
- VI distribuidores



SOSA CAUSTICA

- I celulosa y papel
- II química y autocon
- III Pérmex
- IV jabón y detergente
- V textil
- VI embotelladora
- VII distribuidores
- VIII otros

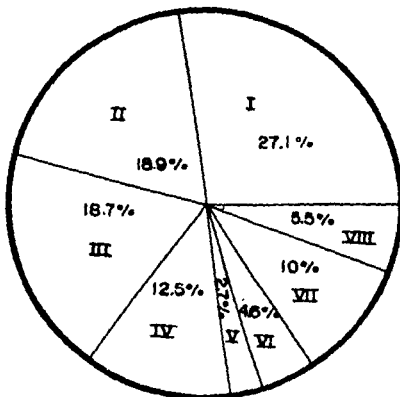
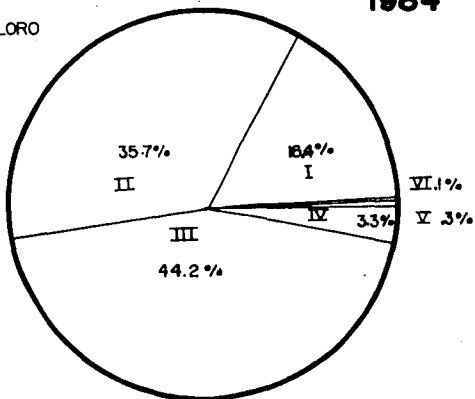


Fig. 16

1984

COLORO

- I celulosa y papel
- II químico
- III P&MEX
- IV tratamiento de aguas
- V otros
- VI distribuidores



SOSA CAUSTICA

- I celulosa y papel
- II químico y autocón
- III P&MEX
- IV jabón y detergente,
- V textil
- VI embotelladora
- VII distribuidores
- VIII otros

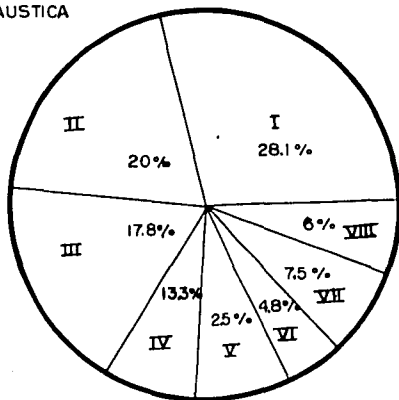
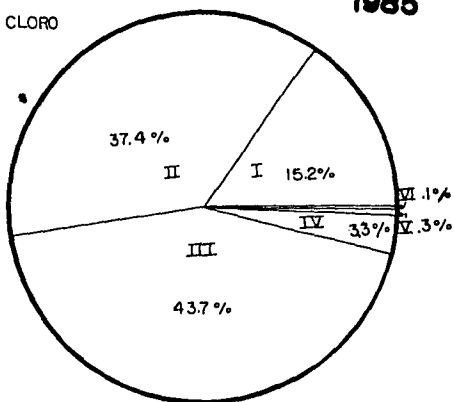


Fig. 17

1985

COLORO

- I celulosa y papel
- II química
- III Pémex
- IV tratamiento de aguas
- V otros
- VI distribuidores



SOSA CAUSTICA

- I celulosa y papel
- II química y autocon
- III Pémex
- IV Jabon y detergente
- V textil
- VI embotelladora
- VII distribuidores
- VIII otros

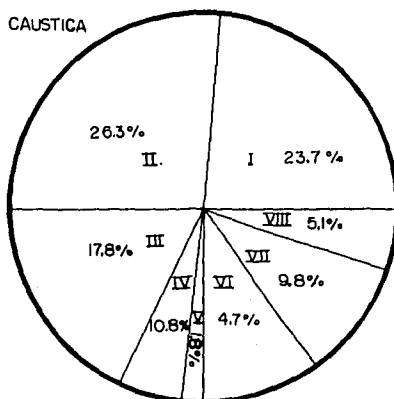
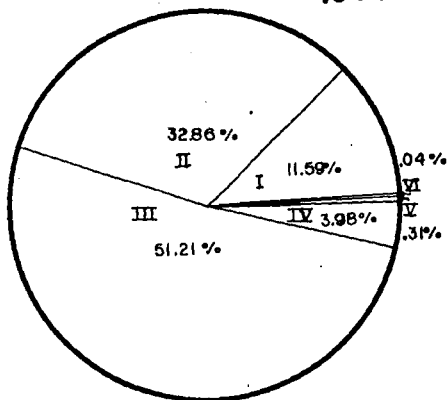


Fig. 18

COLORO

1986

- I celulosa y papel
- II química
- III Pémex
- IV tratamiento de aguas
- V otros
- VI distribuidores



SOSA CAUSTICA

- I celulosa y papel
- II química y autocan
- III Pémex
- IV jabón y detergente
- V textil
- VI embotelladora
- VII distribuidores
- VIII otros

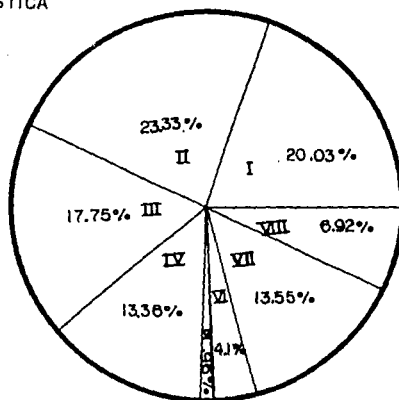
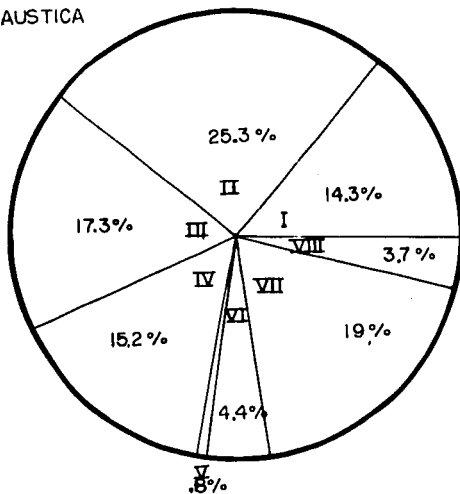


Fig. 19

1987

SOSA CAUSTICA



- I celulosa y papel
- II química y autocon
- III Pemex
- IV jabón y detergente
- V textil
- VI embotelladora
- VII distribuidores
- VIII otros

tendencia a incrementarse, específicamente en el año de 1986, que es donde se exportó una mayor cantidad.

A partir de 1982, el cloro mostró un incremento constante en sus exportaciones, y en 1985 se incrementaron considerablemente, manteniéndose en 1986.

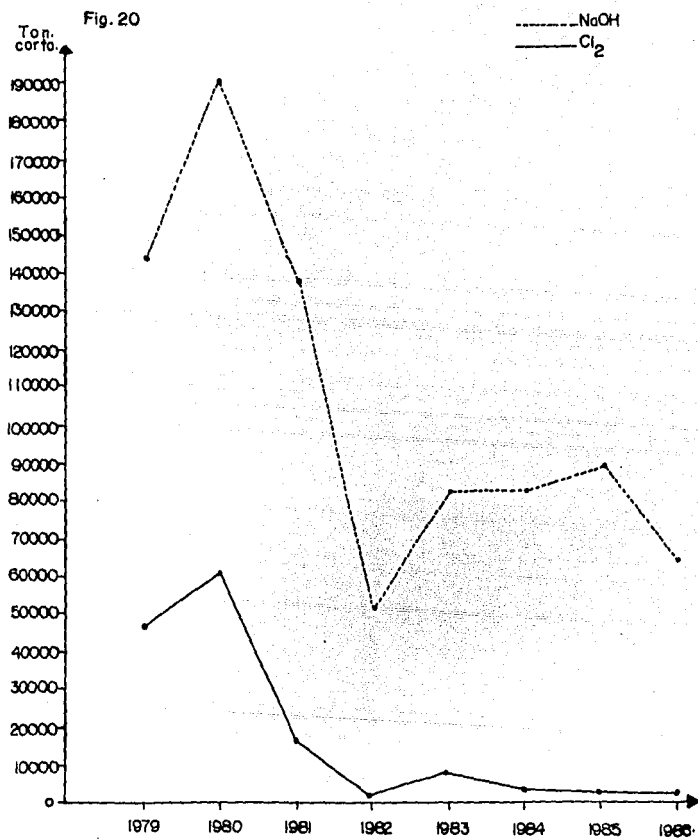
Las exportaciones de cloro desde 1982 han sido mayores e las del hidróxido de sodio (ver figura 21).

En las siguientes tablas se dan los datos de importación y exportación para cloro y sosa cáustica a partir de 1979.

Año	Importación (toneladas cortas)	
	Sosa Cáustica	Cloro
1979	143,329	46,898
1980	189,926	60,205
1981	136,963	16,013
1982	51,538	1,400
1983	81,034	7,997
1984	82,139	3,065
1985	88,528	2,258
1986	64,101	2,258

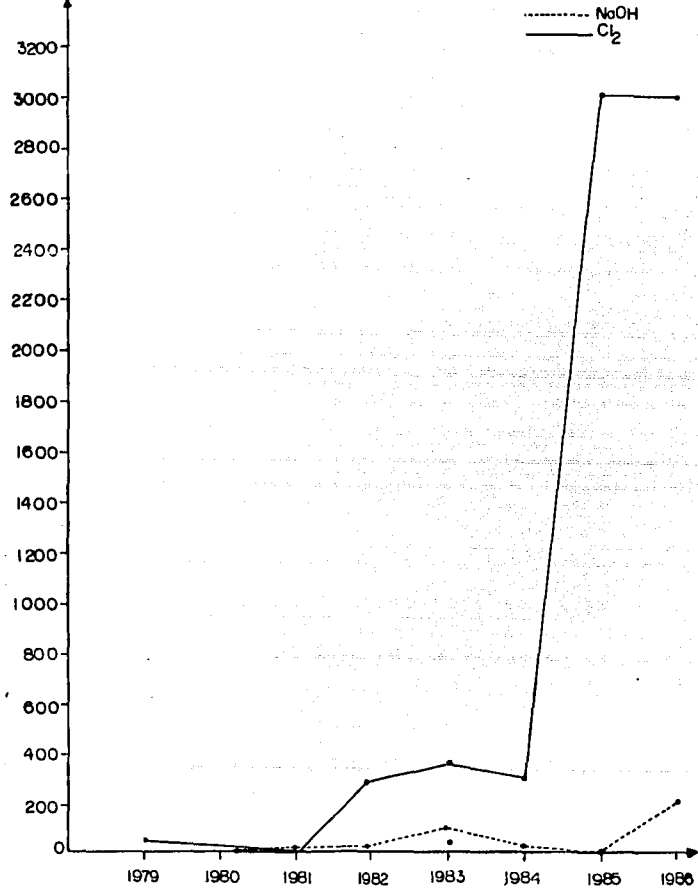
Año	Exportación (toneladas cortas)	
	Sosa Cáustica	Cloro
1979	----	21
1980	2	2
1981	38	----
1982	36	286
1983	100	365
1984	32	298
1985	----	3,022
1986	217	2,998

Importaciones



Exportaciones

Fig. 21



4.2.4 Capacidad instalada.

Debido a la fuerte demanda por parte de las industrias consumidoras en 1981, la capacidad instalada del hidróxido de sodio aumentó de 347,618 a 577,346 toneladas cortas y la de cloro de 227,115 a 486,257. Hasta antes de ese año se había aprovechado el 73 por ciento del total de la capacidad instalada, con el incremento sólo se utilizó el 56 por ciento en 1981, y a partir de 1982 se recuperó hasta llegar al 73 por ciento nuevamente.

En cuanto a la capacidad instalada de cloro, antes de esta fuerte demanda de 1981 se aprovechaba el 82 por ciento de la capacidad instalada. En ese año bajó a 54 por ciento y hasta 1985 se mantuvo en 68 por ciento, sin embargo en 1986 aumentó a 73 por ciento.

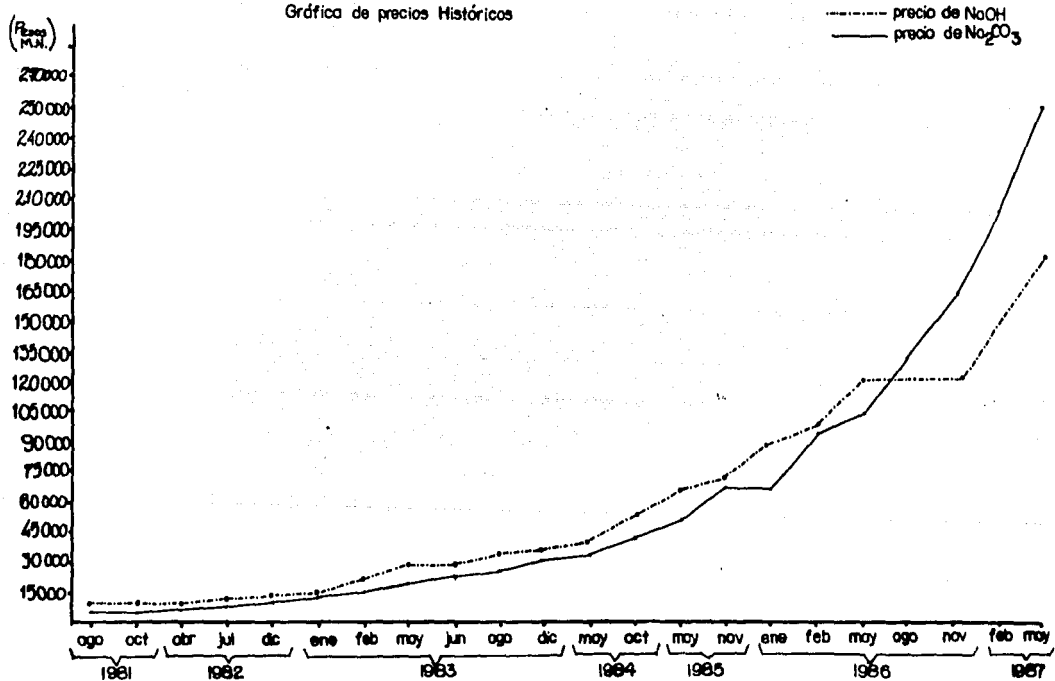
4.3 Precios históricos de carbonato e hidróxido de sodio.

Fecha	Precios de carbonato	Precios de hidróxido
Agosto '81	4 652	9 000
Oct. '81	4 826	9 000
Abril '82	6 736	9 000
Julio '82	7 956	11 520
Dic. '82	10 949	13 500
Enero '83	13 000	13 500
Febrero '83	16 000	21 780
Mayo '83	19 500	29 900
Junio '83	22 500	29 900
Agosto '83	26 500	33 380
Dic. '83	29 500	35 740
Mayo '84	32 800	39 300
Octubre '84	42 640	53 900
Mayo '85	51 100	65 770
Nov. '85	66 400	72 000
Enero '86	66 400	88 800
Feb. '86	93 000	100 000

Fecha	Precios de carbonato	Precios de hidróxido
Mayo '86	104 000	120 000
Agosto '86	130 000	120 000
Nov. '86	162 500	120 000
Feb. '87	203 250	149 700
Mayo '87	255 000	180 000

El precio de la sosa cáustica tradicionalmente había sido superior al del carbonato de sodio hasta agosto de 1986, fecha en que dicha situación se invirtió, afectándose aun más la rentabilidad del proceso de caustificación.

Gráfica de precios Históricos



NOTAS DEL CAPITULO 4

1/ J. P. Clark.- Chem Tec. 1976

2/ Excepto dos compañías: "Productos Básicos Nacionales", que produjo sosa cáustica hasta 1986 y "Compañía Industrial San Cristóbal", la cual la utiliza para su consumo. Ambas con el método de caustificación pero a partir de una salmuera que contiene ocho por ciento de álcali total (bicarbonato y carbonato de sodio) y 9.2 por ciento de cloruro de sodio.

C O N C L U S I O N E S

Los procesos de caustificación y electrolítico tienen sus principales diferencias en los equipos en donde se forma el NaOH, en uno es un caustificador y en otro una celda electrolítica; los productos que se obtienen en el proceso electrolítico son hidróxido de sodio y cloro, que son productos de consumo industrial, mientras en el de caustificación el único producto es el NaOH.

Según la comparación técnica (Capítulo 3), observamos que la diferencia entre ambos procesos no es significativa, por lo que no se puede descartar ninguno de los dos técnicamente. La tabla de comparación de resultados en donde los dos procesos tienen más del 75 por ciento de los puntos totales, demuestra que se pueden considerar buenas rutas para producir hidróxido de sodio.

En 1986, el proceso de caustificación dejó de ser rentable, pues en este año el costo del carbonato de sodio superó al de la sosa cáustica. Hoy en día casi la totalidad de la producción de sosa cáustica es por el proceso electrolítico.

En el período de 1985 a 1986, la producción de sosa cáustica se incrementó en un 5.07 por ciento; en este mismo período la producción de cloro aumentó en un 6.92 por ciento. El consumo de sosa cáustica en el mismo período de 1985 a 1986 disminuyó en un 0.89 por ciento, en cambio el consumo de cloro se incrementó en un 6.3 por ciento.

Por la creciente demanda de cloro se incrementó la producción de sosa cáustica; por consecuencia la oferta de sosa cáustica superó la demanda y por

ende, el precio de la sosa no se incrementó de mayo a diciembre de 1986, mientras que el precio del carbonato de sodio se incrementó debido a la tendencia económica del país (aquí se observa como la oferta superó a la demanda).

Para que el proceso de caustificación pueda ser productivo nuevamente, la demanda de cloro debe disminuir y el precio del carbonato de sodio estabilizarse.

Actualmente el costo del Na_2CO_3 es menor que el de NaOH ; el costo de los servicios auxiliares para el proceso de caustificación es menor que para el proceso electrolítico, por lo que se podría pensar que el proceso de caustificación sería rentable; sin embargo, el breve estudio económico que se realizó (concepto de Peters) nos indica que éste no es rentable, mientras que el proceso electrolítico nos dice lo contrario; además, observando el resultado que se obtuvo con el cloro, este último es el proceso más viable económicamente.

Por lo tanto, el proceso electrolítico tiene un ahorro especial porque es un proceso que además de producir NaOH , produce Cl_2 , que es de gran consumo industrial.

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

- Badger and Banchemo. Introduction to chemical engineer. Mc Graw Hill, New York, 1955.
- Considine, Douglas. "Caustic soda", Chemical and process technology encyclopedia, t.3, Mc GrawHill, New York, 1960.
- Faith, William, Donald B. Keyes y Ronald L. Clark. Industrial Chemicals 3a. ed., John Wiley, New York, 1965.
- Gamboa, Soria Arturo. La Industria de los Alcalis en México. Banco de México, 1948 (Monografía del Banco de México).
- Himmelblau, David. Principios y cálculos básicos de la ingeniería química. tr. del inglés por Ph. D. Ing. Quím. Antonio Eroles Gómez, CECSA, México 1974.
- Kirk - Othmer, (et al) Encyclopedia of chemical technology, John Wiley and Sons, 1978, Vol. 1, pp. 806 - 861.
- Kern, Donald Q. Procesos de transferencia de calor, tr. del inglés por Ing. Nicolás Marino Ambrossi, CECSA, 1965, México.
- Mantell, C. L. Ph. D. Ingeniería electroquímica, tr. del inglés por Dr. Julián Fernández, 4a. ed., Reverté, Barcelona, España.
- McKetta, John (et al) Encyclopedia of Chemical Processing, Marcel Dekker, 1978, Vol. 7, pp. 326 - 469.
- Shreve, Randolph y Joseph A. Brink. Chemical Process industries, 2a. ed., Mc Graw Hill, New York, 1976.
- Te-Pang, Hou. Manufacture of soda, (American Chemical Society Monograph series), 2a. ed., Reinhold Pub. Co., New York, 1942.
- Stohmann, F. (et al) Gran Enciclopedia de Química Industrial, Francisco Seix, Barcelona, 1954, Vol. 12, parte 2.
- Thorpe, Edward, "Obtención de sosa cáustica a partir de las lejías de los tanques", Enciclopedia Química Industrial, Labor, Barcelona, España, 1936.

Ullman Fritz. "Hidróxido de Sodio", Enciclopedia de Química Industrial,
t. 3, parte 2, Gustavo Gili, Madrid, España, 1940.

Manual de Sosa Cáustica, Instituto Brasileño del Petróleo. Río de Janeiro
1977.

Sax Newton Irving. Dangerous properties of industrial materials, Ed. Van
Nostrand Reinhold, 4a. ed., New York, 1975.

Anuario de la Industria Química, Ed. Aniq, 1987.

Clark J. P., Chemical Tecnology, 1976.