

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO DE INNOVACIONES TECNOLOGICAS EN LOS
PROCESOS DE OBTENCION DE CLORURO DE VINILO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

JOSE MIGUEL VEGA MONTES

MEXICO, D. F.

1973

M-165690



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

HECTOR SOBOL ZASLAV
Presidente

JOSE GIRAL BARNES
Vocal

ANTONIO FRIAS MENDOZA
Secretario

CESAR GARCIA FRANCO
1er. Suplente

MARGARITA GONZALEZ TERAN
2o. Suplente

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

JOSE MIGUEL VEGA MONTES



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

ANTONIO FRIAS MENDOZA



A MIS PADRES:

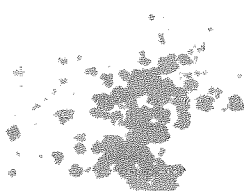
CARLOS
Y
EMELIA

A MIS HERMANOS

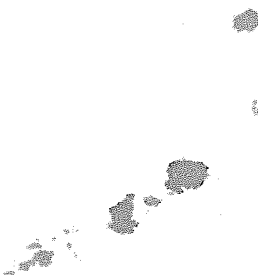
A LA FACULTAD DE QUIMICA

A MIS MAESTROS

A MI JURADO



A ALICIA
CON
AMOR



C O N T E N I D O

1.	INTRODUCCION	7
2.	<u>CAPITULO I.</u> - PROCESOS EXISTENTES	10
2.1	Proceso Naugatuck	12
2.2	Proceso Scientific Design	15
2.3	Proceso Shell	18
2.4	Proceso Goodrich	22
2.5	Proceso Fluor	25
2.6	Proceso Toyo Soda	29
2.7	Proceso Stauffer	33
2.8	Proceso Mitsui Toatsu	35
2.9	Proceso PPG	40
2.10	Proceso Monsanto	43
2.11	Proceso Pechiney	46
2.12	Proceso Dianor	50
2.13	Proceso De L' Azote	53

3.	<u>CAPITULO II.- FACTORES LIMITANTES</u>	59
4.	<u>CAPITULO III.- INNOVACIONES TECNOLOGICAS</u>	71
5.	<u>CAPITULO IV.- VARIACION DE LAS CAPACIDADES DE LAS PLANTAS DEL MONOMERO DE CLORURO DE VINILO EN LOS ES TADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA</u>	76
6.	<u>CAPITULO V.- ASPECTOS ECONOMICOS</u>	83
	5.1 Economía de escalas	84
	5.2 Producción de cloruro de vinilo en México	88
7.	<u>CAPITULO VI.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u>	89
8.	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	94
9.	<u>INDICE DE DIAGRAMAS Y GRAFICAS</u>	102

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

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

Cuando un país como el nuestro quiere pasar de la etapa del sub-desarrollo a la del desarrollo industrial es necesario que aproveche todos los recursos que esten a su alcance; para ello existen varios caminos que son: importar, crear o adaptar tecnología; el primero, además de resultar extremadamente costoso crea dependencia económica y es política del régimen actual disminuirla o en el mejor de los casos eliminarla, para ello es necesario crear tecnología propia la cual en la mayoría de los casos resulta muy costosa y difícil de desarrollar dado el largo proceso que existe para el desarrollo de un proyecto; por lo tanto el camino adecuado es adaptar tecnología, ya que se parte de información y estudios elaborados por países altamente industrializados que sirven de base para acortar el camino.

El sistema que se llevo a cabo en Japón con magníficos resultados consistió en importar, adaptar y crear tecnología, en México durante años se ha importado, pero es el momento de empezar a adaptar y por consiguiente crear tecnología, ya que se cuenta con personal científico altamente preparado, así como con el impulso económico dado en los últimos años.

En esta tesis se da un panorama de los procesos para la obtención del cloruro de vinilo del año de 1950 a la fecha, para saber que tendencia lleva desde un punto de vista técnico-económico y para ello se presen-

tan los procesos que se han desarrollado, sus factores limitantes, sus innovaciones tecnológicas y la variación de las capacidades de las --- plantas en los Estados Unidos de Norteamérica, ya que por su situación económica nos dará un índice de la tendencia que lleva este producto.

CAPITULO I

PROCESOS EXISTENTES

CAPITULO I
 PROCESOS EXISTENTES

Los procesos para la obtención del cloruro de vinilo son trece aproximadamente:

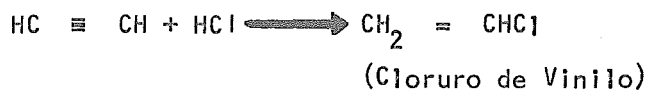
<u>PROCESO</u>	<u>PAIS</u>
1. NAUGATUCK	Estados Unidos de Norteamérica
2. SCIENTIFIC DESIGN	Estados Unidos de Norteamérica
3. SHELL	Estados Unidos de Norteamérica
4. GOODRICH	Estados Unidos de Norteamérica
5. FLUOR	Estados Unidos de Norteamérica
6. TOYO SODA	Japón
7. STAUFFER	Estados Unidos de Norteamérica
8. MITSUI TOATSU	Japón
9. PPG	Estados Unidos de Norteamérica
10. MONSANTO	Estados Unidos de Norteamérica
11. PECHINEY	Francia
12. DIANOR	Estados Unidos de Norteamérica
	Italia
13. DE L' AZOTE	Bélgica

Los procesos se presentan en forma cronológica para dar una idea más clara de la tendencia que lleva este producto.

PROCESO NAUGATUCK

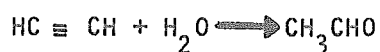
El ácido clorhídrico con una humedad menor de 0.02% en peso y presión- alrededor de 12 psig se mezcla con acetileno gaseoso en un mezclador - de vapor en cantidades casi molares para que el acetileno reaccione com- pletamente; el ácido clorhídrico y el acetileno deben estar casi secos - para evitar corrosión excesiva y formación de sub-productos indeseables.

Los vapores se conducen a unos reactores de multitubos conectados en -- bancos para el flujo en paralelo de los gases; los reactores están empa- cados por el lado de los tubos con perdigones de carbón activado e im-- pregnados con un catalizador que contiene cloruro mercúrico. La reacción principal es la siguiente:

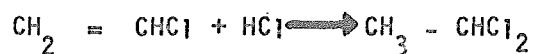


la reacción se inicia con aplicación de calor y debido a que la reac-- ción adicional es altamente exotérmica el medio circulante que se uti- lizó para aplicar calor se usa posteriormente como refrigerante.

Una de las reacciones laterales es la formación de acetaldehido:

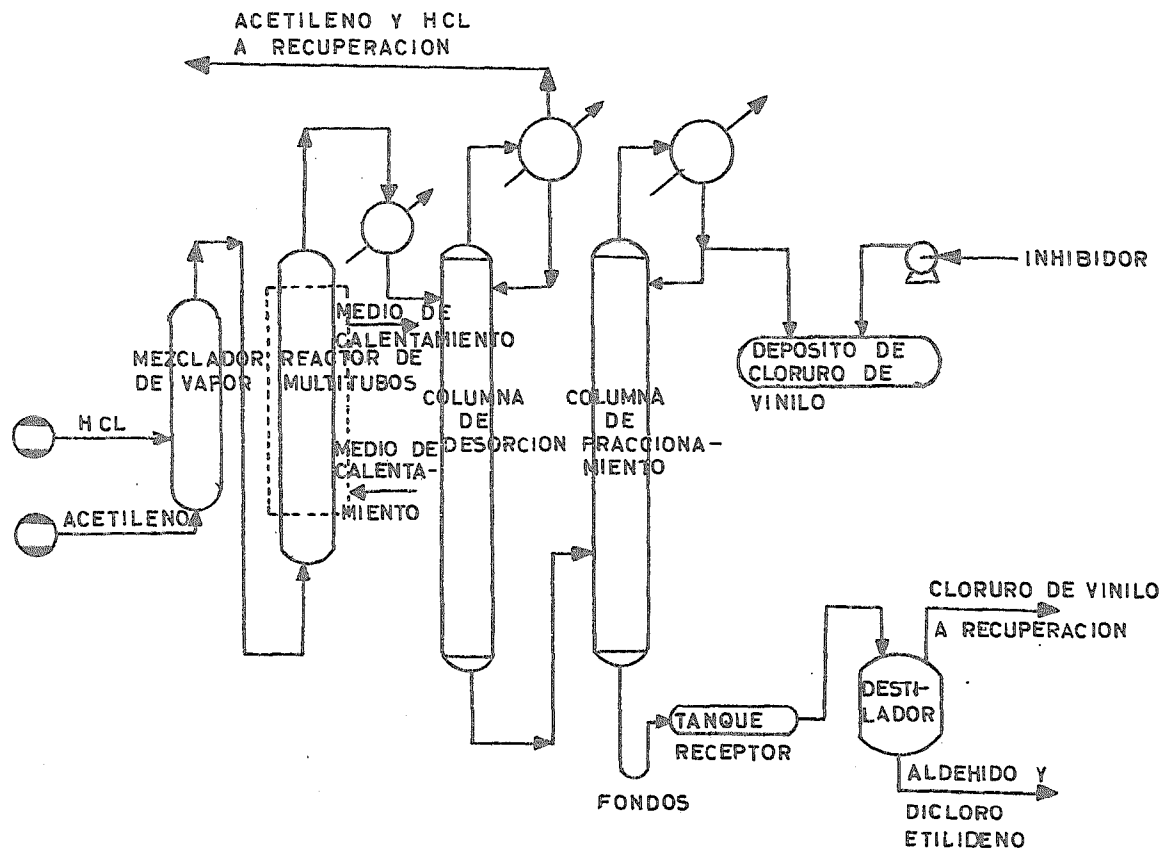


otra reacción es la formación de dicloro etilideno a partir de cloruro de vinilo y ácido clorhídrico:



la temperatura en el reactor varía entre 137 - 204 °C y depende de la edad del catalizador, obteniéndose un rendimiento mayor del 90%. Los gases de salida del reactor que contiene cloruro de vinilo, aldehído, dicloro etilideno y además ácido clorhídrico y acetileno que no reaccionaron se enfrían; los reactivos sin convertir se eliminan en una operación combinada de desorción y fraccionamiento, en la cual los vapores incondensables salen por el domo de la primer torre y se recirculan al reactor, los productos salen por el fondo y se alimentan a una torre fraccionadora en la cual el cloruro de vinilo sale por el domo mientras que el dicloro etilideno y aldehído salen como fondos y se envían a un alambique para recuperar pequeñas cantidades de cloruro de vinilo.

El cloruro de vinilo que sale del domo de la torre fraccionadora se alimenta a una torre de lavado para purificar el producto y se envía a tanques en los cuales se agregan pequeñas cantidades de fenol o butil catecol terciario para inhibir la polimerización.



PROCESO NAUGATUCK	FIG. 1.1
JOSE MIGUELVEGA MONTES	
TESIS PROFESIONAL	1973
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM

PROCESO SCIENTIFIC DESIGN

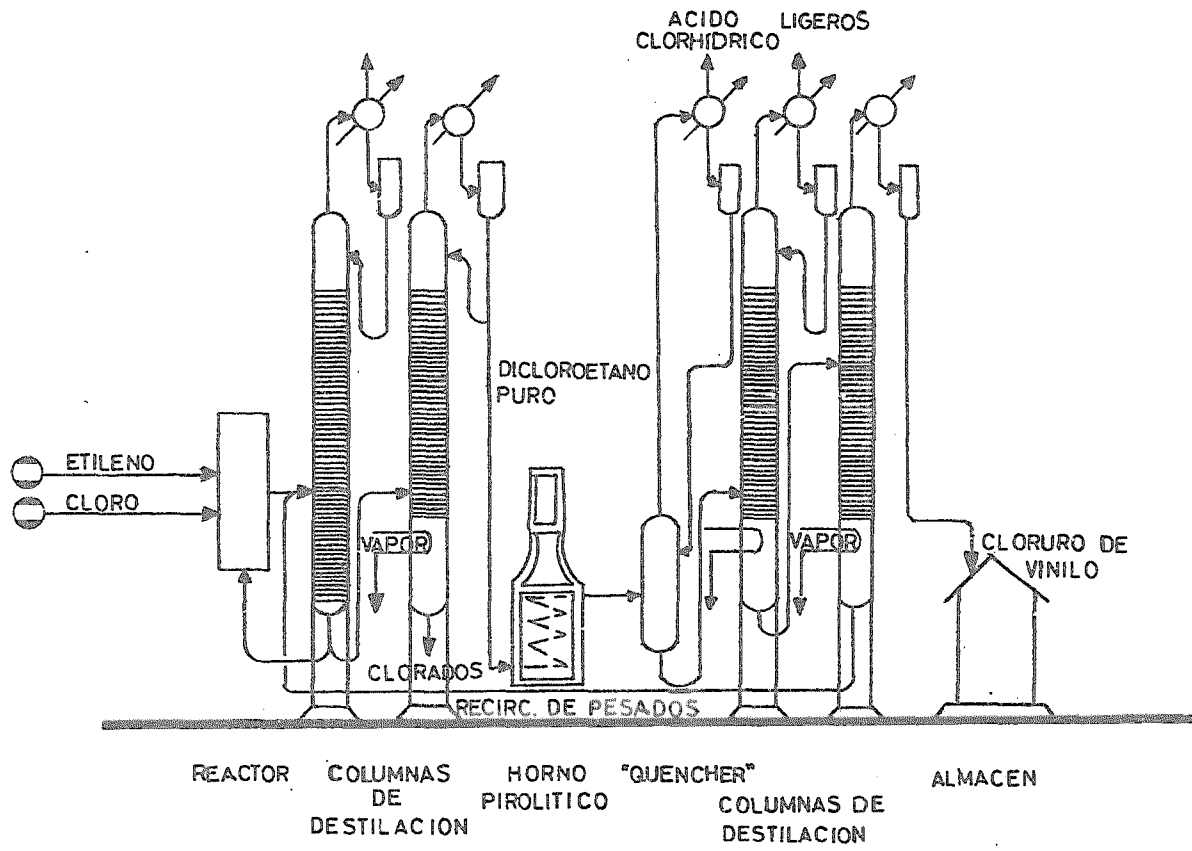
El etileno y cloro gaseosos se combinan en un sistema de reacción catalítico para formar dicloroetano (EDC) de acuerdo a la siguiente reacción:



el reactor se alimenta con dicloroetano líquido que proviene de la unidad de purificación y sirve como solvente a los gases reaccionantes, además de ser un medio de enfriamiento ya que la reacción adicional que se realiza en este paso es extremadamente rápida y tiende esencialmente a la formación de dicloroetano sin formación apreciable de compuestos clorados. La corriente de salida se purifica en un sistema de destilación de dos columnas, de la primera salen por el domo huecillas de etileno que no reaccionó, así como etano o cualquier otro material inerte de baja ebullición que este presente en los gases de alimentación, la corriente del fondo se alimenta a una segunda columna donde compuestos clorados de alta ebullición salen por el fondo; la corriente de dicloroetano puro sale por el domo, se condensa y alimenta a un horno de fuego directo donde se realiza el "cracking" para producir cloruro de vinilo y ácido clorhídrico tal como se muestra en la siguiente reacción:



los gases de salida se enfrian rápidamente para recuperar casi totalmente los productos deseados, el ácido clorhídrico sale por el domo, mientras que la corriente del fondo pasa por un tren de destilación para purificar el cloruro de vinilo; en la primer columna salen por el domo los contaminantes de bajo punto de ebullición (colas ligeras), en tanto, los fondos se alimentan a una segunda columna donde el dicloroetano sin reaccionar, así como los contaminantes de alto punto de ebullición (colas pesadas) salen por el fondo y se recirculan a la sección de purificación del dicloroetano; del domo de la columna sale la corriente gaseosa de cloruro de vinilo casi libre de impurezas.



PROCESO: SCIENTIFIC DESIGN	FIG.12
JOSE MIGUEL VEGA MONTES	
TESIS PROFESIONAL	
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM

PROCESO SHELL ✓

El proceso que patentó la compañía Shell utiliza como materia prima -- etileno y cloro anhidros, los cuales se inyectan a una corriente cata- lítica (generalmente algún cloruro) de dicloroetano líquido donde se - efectua la siguiente reacción:

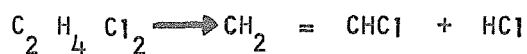


Los productos de reacción pasan por un cambiador de calor para mante-- ner la mezcla a temperatura ambiente, la mezcla se conduce a una colum-- na de separación donde los gases inertes constituidos principalmente - por nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, etano y el exceso de etileno que no reaccionó se eliminan; el separador cuenta con un sistema de recupera-- ción del dicloroetano que tiende a escapar por la purga de gas, esta - recuperación se basa en la absorción de los vapores en el mismo diclo-- roetano líquido.

Del separador, la corriente de dicloroetano se divide: una parte se -- recircula en relación de 99:1 del dicloroetano que se quiera formar, - ya que la reacción es altamente exotérmica y tiende a formar sub-pro-- ductos indeseables, en tanto, la otra corriente pasa a la sección de - lavado donde por medio de agua y agitación turbulenta el catalizador - contenido en el dicloroetano pasa a la fase acuosa y se elimina de la - corriente, la cual se almacena y posteriormente se alimenta a un tren-

de destilación para eliminar el agua y los contaminantes de bajo y alto punto de ebullición, la eficiencia de este paso es esencial en el proceso, ya que si se obtiene dicloroetano de baja calidad el cloruro de vinilo resultante será de baja calidad, por esta razón, los contaminantes que perjudican la reacción pirólítica se eliminan hasta el rango de ppm.

El dicloroetano con una pureza mayor del 95% se vaporiza y alimenta a un horno pirólítico de fuego directo donde se obtiene cloruro de vinilo y ácido clorhídrico de acuerdo a la siguiente reacción.



la reacción pirólítica se efectúa a baja presión y en forma no catalítica para evitar formaciones de subproductos indeseables.

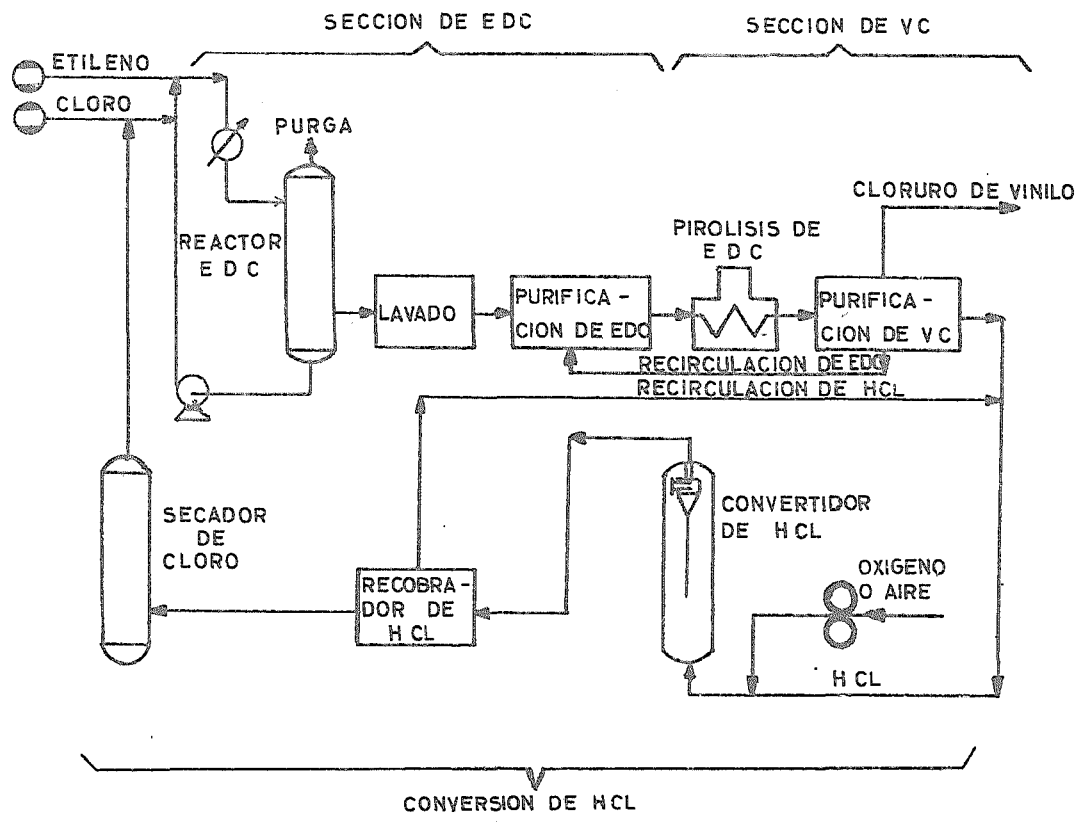
La corriente que sale del horno se enfría súbitamente para evitar reacciones laterales, posteriormente pasa por un tren de fraccionamiento que constituye la sección de "purificación del cloruro de vinilo" y es donde se separa el ácido clorhídrico, cloruro de vinilo y dicloroetano sin reaccionar, este último se recircula a la sección de purificación del dicloroetano; el cloruro de vinilo se rectifica por destilación eliminando las "colas ligeras" y las "colas pesadas" para obtener un cloruro de vinilo de la pureza necesaria en los procesos de polimerización.

De la sección de "purificación de cloruro de vinilo" sale también una corriente de ácido clorhídrico, la cual dependiendo de la situación local de demanda y costo de cloro y ácido clorhídrico puede enviarse a una planta donde el ácido se transforme a cloro. La corriente de ácido reacciona con oxígeno en un reactor de lecho fluido que utiliza un catalizador especial para producir cloro y agua de acuerdo a la siguiente reacción:



la conversión que se realiza es alrededor del 75%; la corriente que sale del reactor pasa a la sección de recuperación, en donde el ácido -- que no reaccionó se separa y recircula al reactor de cloro para obtener una conversión mayor.

El cloro del recuperador se seca y diluye al 48% con un 48% de nitrógeno y un 4 % de oxígeno, ya que este proceso permite el uso de cloro diluido junto con un cloro de alta pureza. El cloro obtenido se alimenta finalmente a la corriente catalítica de dicloroetano líquido.



PROCESO: SHELL	FIG. 1.3
TESIS PROFESIONAL	
JOSE MIGUEL VEGA MONTES	
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM

PROCESO GOODRICH

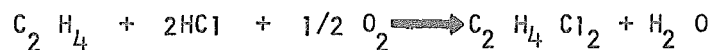
En este proceso el monómero de cloruro de vinilo se produce en el "cracking" térmico del dicloroetano (EDC) de acuerdo a la siguiente reacción:



el dicloroetano necesario para esta reacción se obtiene de dos fuentes: en la primera etileno gaseoso y cloro líquido o gaseoso se alimentan en proporciones estequiométricas a un reactor de cloración directa donde se combinan para formar dicloroetano según la siguiente reacción:



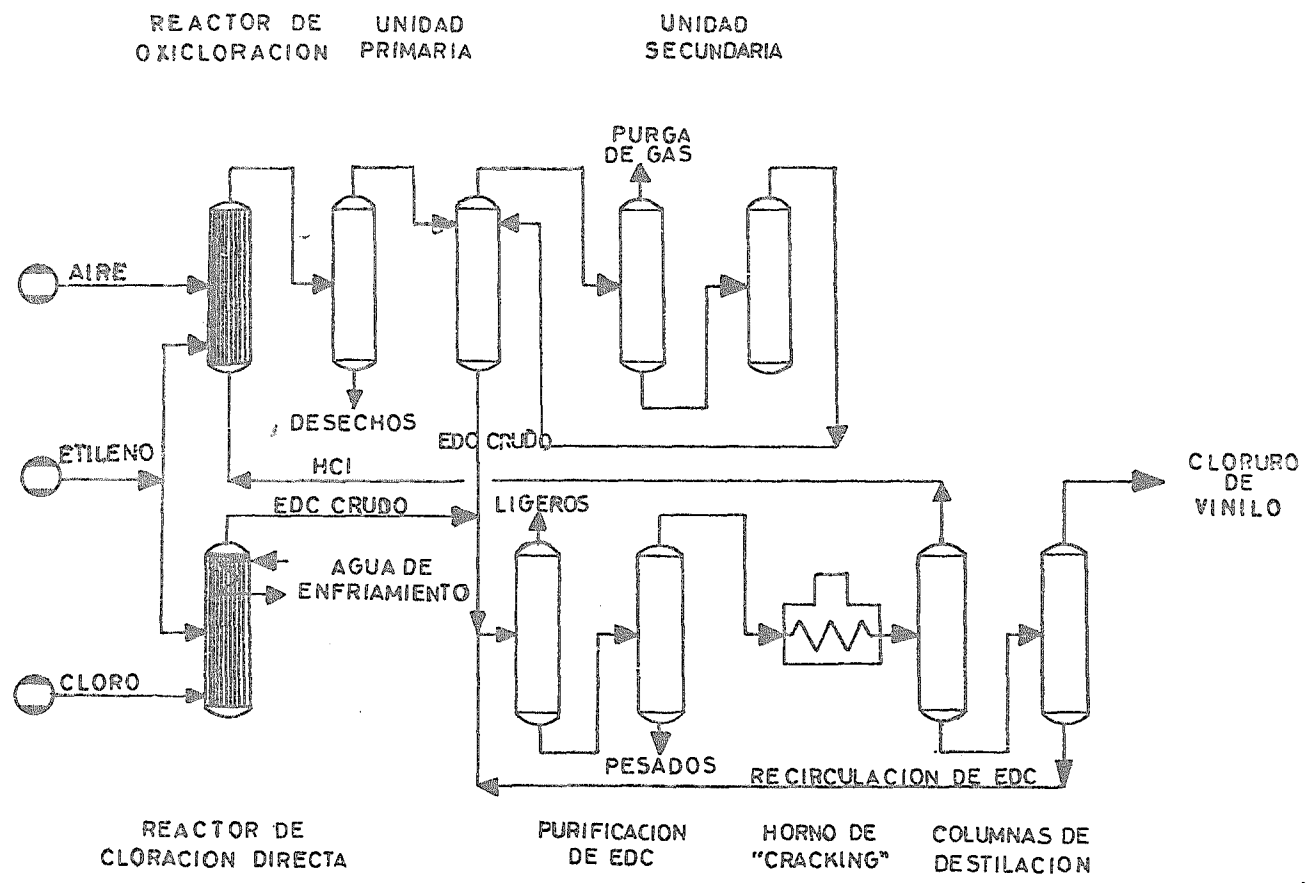
la reacción es altamente exotérmica y el calor se elimina por medio de agua de enfriamiento; en la segunda, el etileno gaseoso se combina con aire y ácido clorhídrico a presión y temperatura elevada en presencia de un catalizador impregnado con cloruro de cobre de acuerdo a la siguiente reacción:



la reacción se realiza en un reactor de acero al carbón y se evita la corrosión por medio de las condiciones propias del proceso; los productos de reacción se enfrían y condensan parcialmente en una unidad recu

peradora primaria, del domo salen los vapores incondensables y del fondo el dicloroetano; los vapores incondensados pasan a la unidad recuperadora secundaria, donde por medio de absorción se recupera parte del dicloroetano arrastrado, los vapores que no son recuperados salen por el domo y se ventean a la atmósfera.

El dicloroetano crudo de la unidad recuperadora primaria se mezcla con el dicloroetano crudo de la unidad recuperadora secundaria y como una sola corriente se combina con el de la sección de cloración directa, la mezcla se alimenta a la sección de purificación donde se efectúa -- una destilación fraccionada: en la primer torre se eliminan las impurezas de bajo punto de ebullición las cuales salen por el domo, la corriente del fondo se alimenta a una segunda torre en la cual se elimina por el fondo las impurezas de alto punto de ebullición; el dicloroetano puro que sale por el domo se envía a un horno donde se efectúa -- un "cracking" para producir ácido clorhídrico y cloruro de vinilo, la corriente que sale del horno se enfría y condensa rápidamente; posteriormente se somete a una etapa de destilación fraccionada en la cual el ácido clorhídrico que se obtiene por el domo de la primer torre se envía a la sección de oxiclорación, la corriente del fondo se alimenta a la segunda torre para eliminar pequeñas cantidades de dicloroetano sin convertir; el cloruro de vinilo puro que sale por el domo de la segunda torre se condensa y almacena agregándole pequeñas cantidades de estabilizadores.



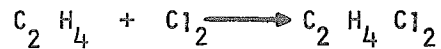
✓

PROCESO: GOODRICH	FIG. 14
JOSE MIGUEL VEGA MONTES	
TESIS PROFESIONAL	
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM

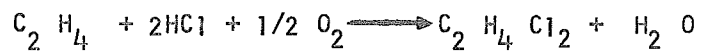
○

PROCESO FLUOR

En el proceso Fluor Corporation, L.T.D. se obtiene el monómero de cloruro de vinilo a partir de cloro y etileno con la ventaja de poder utilizar el ácido clorhídrico que se produce internamente. Para producir el cloruro de vinilo se usa un "cracking" térmico del dicloroetano el cual se obtiene de dos fuentes: en la primera se alimentan etileno y cloro en proporciones estequiométricas a un reactor de cloración directa para -- producir dicloroetano de acuerdo a la siguiente reacción:



ya que la reacción es altamente exotérmica el dicloroetano se enfría a la salida del reactor; la corriente pasa posteriormente por un condensador donde el etileno y los inertes que no reaccionaron salen por la purga de gas, el dicloroetano condensado y libre de impurezas sale por el fondo. La segunda fuente para obtener dicloroetano es a partir de etileno, ácido clorhídrico y oxígeno, los cuales se alimentan a un reactor catalítico donde se efectúa la siguiente reacción:



la temperatura a través del reactor se mantiene uniforme y el calor exotérmico de reacción se elimina con la generación de vapor de alta calidad el cual se aprovecha en otros puntos del proceso; la reacción se -- efectúa a presión y temperatura moderada para que el catalizador de clo

ruro de cobre no se deteriore. El mecanismo de reacción es el siguiente:

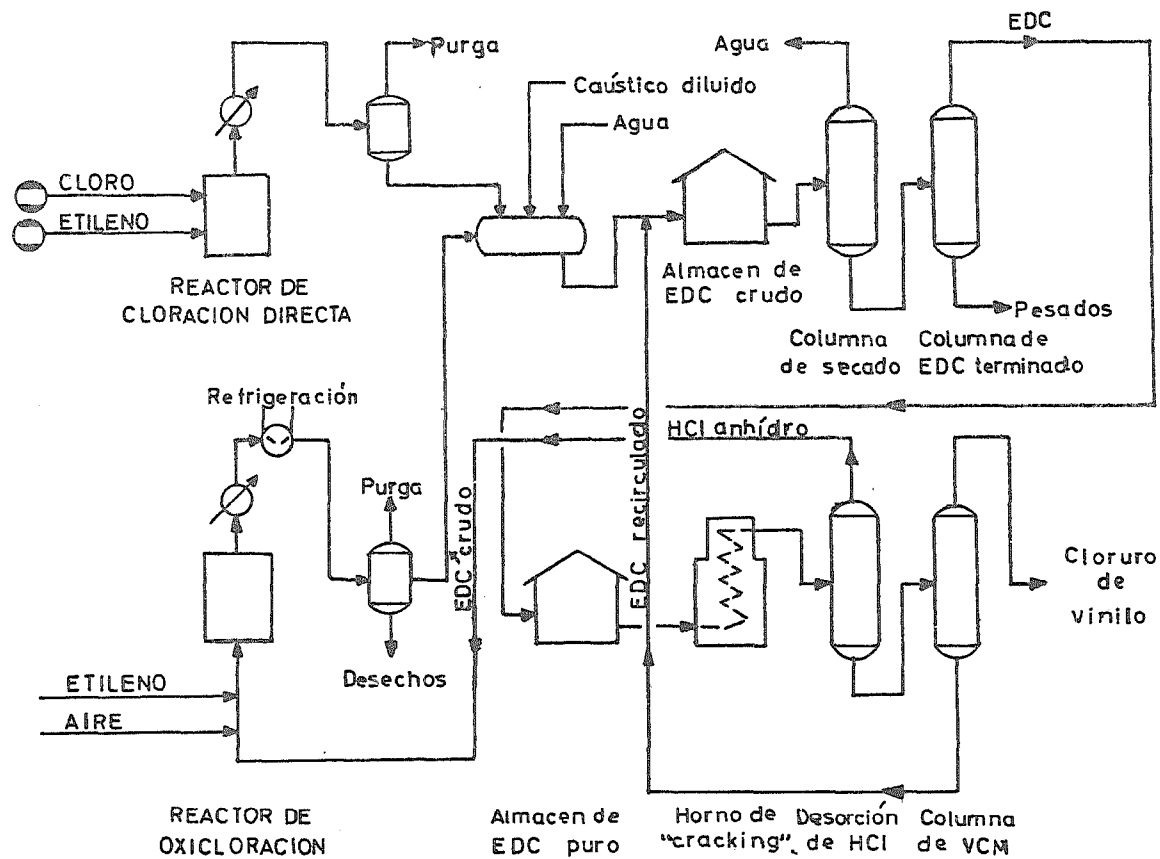


La corriente que sale del reactor se enfría primero con agua y después con un refrigerante para condensar el dicloroetano; el líquido pasa -- por un decantador donde el dicloroetano se separa fácilmente de una solución acuosa al 20% de ácido clorhídrico la cual se recoge por el fondo, los gases incondensables salen por la purga de gas, en tanto la corriente de dicloroetano crudo se une con el de la unidad de cloración directa y se alimenta a la sección de lavado donde se trata con una solución cáustica diluida para neutralizar el ácido clorhídrico sin reaccionar.

De la sección de lavado la corriente se almacena y posteriormente pasa por una columna de secado donde se elimina el agua arrastrada, el dicloroetano sale por el fondo y se alimenta a una columna fraccionadora -- donde las "colas pesadas" salen por el fondo y el dicloroetano puro sale por el domo, este último se condensa y almacena. La corriente almacenada se vaporiza y alimenta a un horno donde se efectúa el "cracking" del dicloroetano de acuerdo a la siguiente reacción:



la corriente gaseosa que sale del horno se enfría súbitamente en una -
columna en la cual por el domo sale del ácido clorhídrico que se en---
vía al reactor de oxiclación, los fondos se envían a una columna de---
fraccionamiento donde se obtiene por la parte superior el cloruro de---
vinilo casi puro y en los fondos del dicloroetano sin reaccionar.



PROCESO : FLUOR	FIG. 1.5
JOSE MIGUEL VEGA MONTES	
TESIS PROFESIONAL	
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM

PROCESO TOYO SODA

Desde 1966 opera en Japón una planta que utiliza etileno, cloro y oxígeno, en la cual debido a un sistema combinado de cloración directa y oxiclación el ácido clorhídrico que se obtiene en el proceso se utiliza totalmente. La operación inicial se realiza en el reactor de cloración directa el cual se encuentra inicialmente lleno de dicloroetano líquido y un catalizador, a éste reactor se alimenta etileno y cloro para producir dicloroetano, tal como se muestra a continuación:



la reacción se realiza en fase líquida a presión cercana a la atmosférica y la conversión de ambos, etileno y cloro, es del 99.7%. Los vapores que dejan el reactor se enfrían para minimizar las pérdidas de dicloroetano, los vapores incondensables pasan por una torre de lavado cáustico para eliminar nitrógeno y huellas de etileno sin reaccionar, los productos que salen del fondo de la torre se unen a la corriente de dicloroetano proveniente del condensador y del reactor, posteriormente el dicloroetano líquido se purifica por medio de lavados con agua y cáusticos hasta que la pureza sea del 99% en peso mínimo.

En el reactor de oxiclación se alimenta etileno, ácido clorhídrico y aire para producir dicloroetano de acuerdo a la siguiente reacción:



la reacción se realiza a presión moderada en un reactor tubular que se encuentra lleno con el catalizador cargado por el lado de los tubos, - el catalizador tiene actividad y selectividad alta, debido a esto los gases reaccionan completamente y no es necesario un sistema de recirculación. El calor de reacción se elimina en una operación combinada -- que utiliza un refrigerante líquido en un circuito cerrado y un enfriamiento indirecto a base de agua para producir vapor.

Los productos que salen del reactor se alimentan a un "quencher" en el cual el ácido clorhídrico sin reaccionar se condensa y separa de la corriente gaseosa; por el domo sale el dicloroetano el cual se condensa y lava con una solución cáustica para eliminar huellas de ácido clorhídrico; el dicloroetano de la corriente líquida se decanta y se envía a la sección de purificación. Los gases incondensables que salen del -- neutralizador se envían a una columna de absorción para recuperar pequeñas cantidades de dicloroetano, los gases absorbidos salen por el fondo y pasan a una columna de desorción en la cual el dicloroetano sale por el domo y se condensa para ser enviado a la sección de purificación.

En la sección de purificación el dicloroetano crudo pasa por una columna de destilación para eliminar los contaminantes ligeros, la corriente que sale por el fondo se alimenta a una segunda columna de destilación para eliminar los contaminantes pesados, estos se alimentan a una columna de rectificación para recuperar fracciones de dicloroetano; en

tanto, la corriente gaseosa que proviene del domo de la columna de fraccionamiento de contaminantes pesados se enfría y almacena, el dicloroetano que en este paso tiene una pureza mayor del 99.9% en peso, se alimenta a un horno de "cracking" para producir cloruro de vinilo de acuerdo a la siguiente reacción:

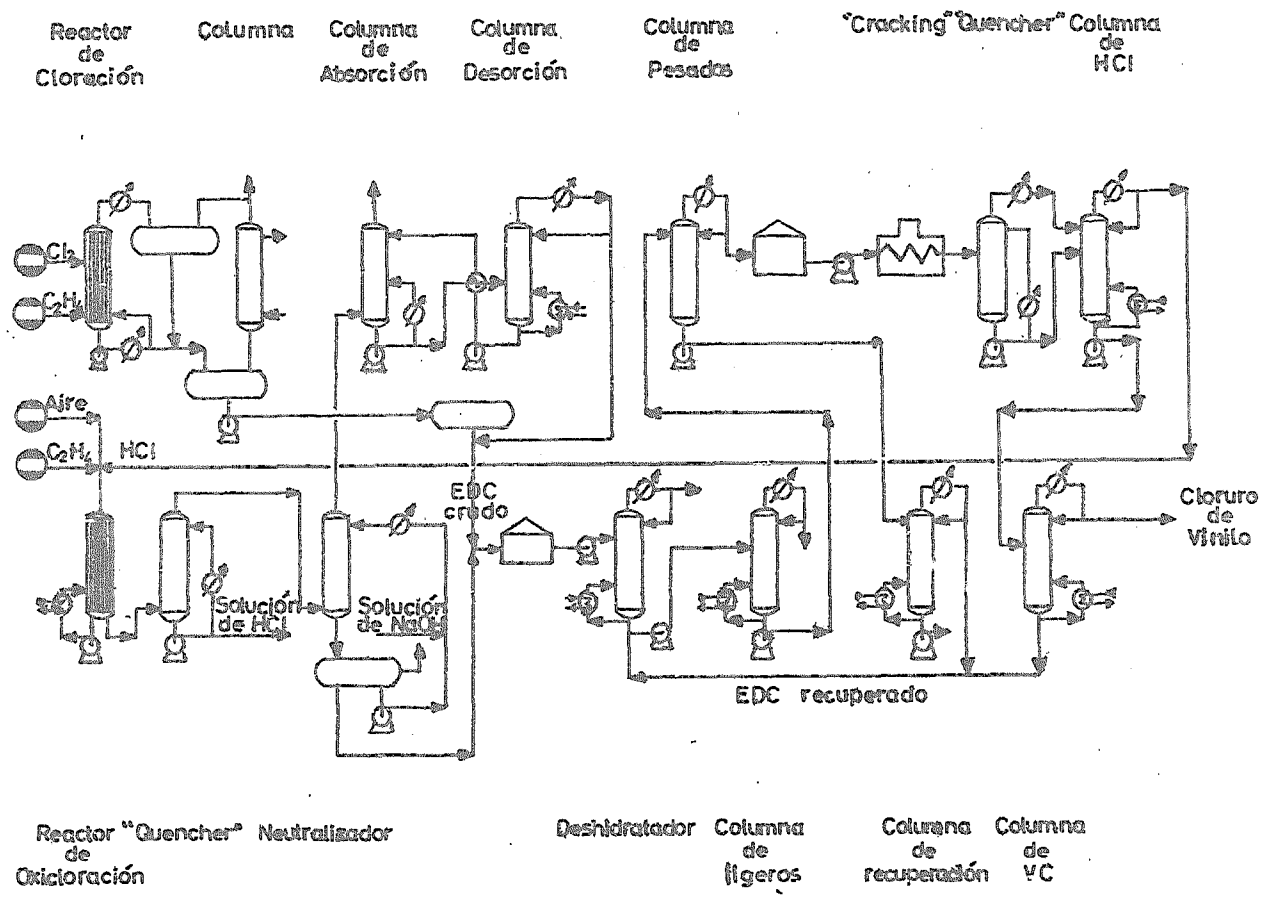


El análisis de cloruro de vinilo obtenido por este proceso tiene:

Pureza, % en peso	99.9
Acido clorhídrico, ppm	40.0
Acetileno, ppm	2.0
Hierro, ppm	5.0

Además, Toyo Soda indica que el etileno que se usa como materia prima no debe contener más de los siguientes niveles de impureza para lograr una operación óptima:

Agua, ppm	10.0
Acetileno, ppm	15.0
C ₃ e hidrocarburos altos sin saturar, ppm	50.0
Azufre, ppm	2.0



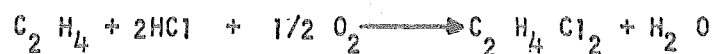
PROCESO: TOYO SODA	FIG. 1.6
JOSE MIGUEL VEGA MONTES.	
TESIS PROFESIONAL.	
FACULTAD DE QUIMICA.	UNAM.

PROCESO STAUFFER

El proceso que desarrolló esta compañía utiliza como materia prima --- etileno, cloro y oxígeno, básicamente consiste en el "cracking" térmico del dicloroetano para producir cloruro de vinilo, el dicloroetano se obtiene de dos fuentes, una por cloración directa y la otra por oxidación; en la primera se alimenta etileno y cloro a un reactor donde la reacción se efectúa en fase líquida para producir dicloroetano, tal como se muestra a continuación:



en la segunda se alimenta etileno, ácido clorhídrico y oxígeno del aire a un reactor catalítico para producir dicloroetano, tal como se indica a continuación:



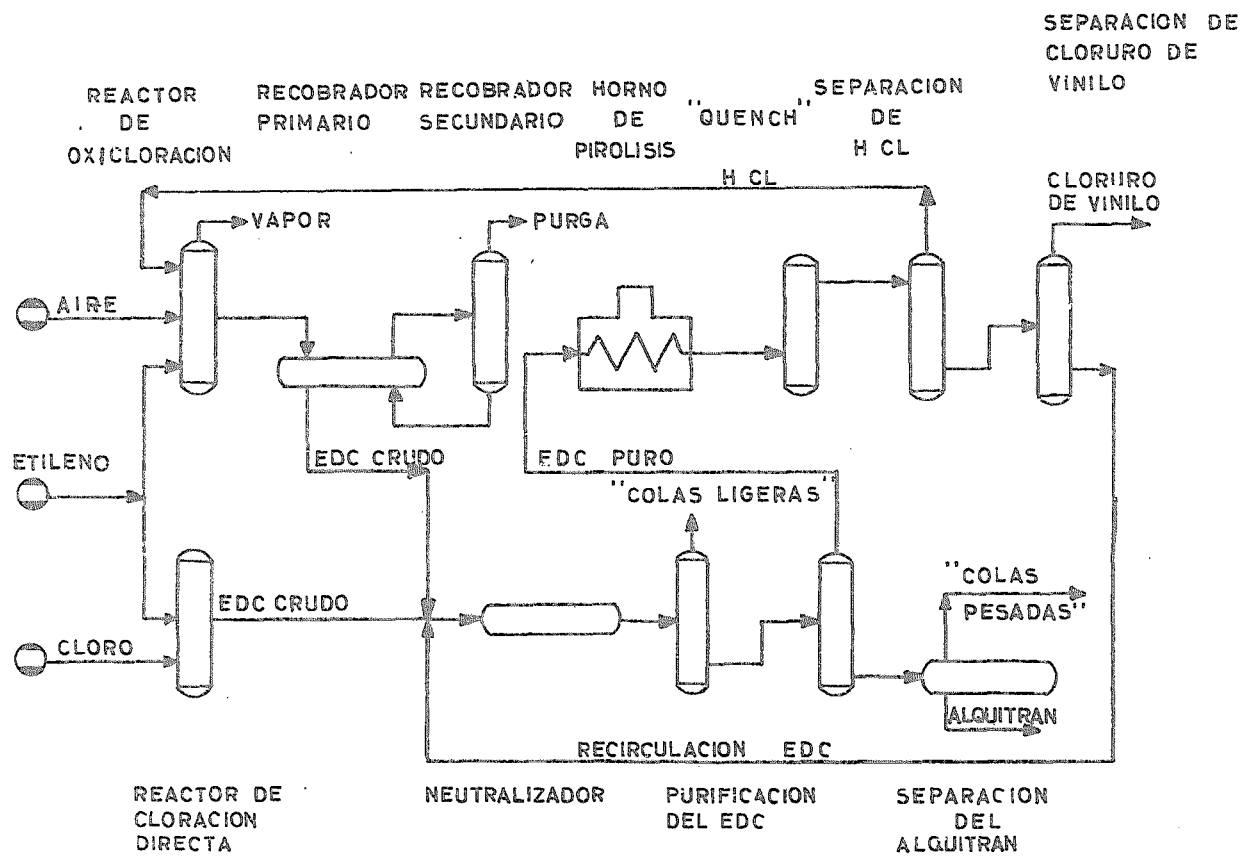
en este paso del proceso se usa un catalizador en fase vapor para promover altos rendimientos; debido a que la reacción es altamente exotérmica se genera vapor de alta presión, el cual se usa en otros puntos del proceso. La corriente que sale del reactor se enfría en un condensador primario para recuperar parte del dicloroetano que no se condensó, la corriente incondensable se alimenta a un condensador secundario para volver a recuperar dicloroetano, éste, se envía al condensador -- primario y los gases incondensables se ventean a la atmósfera. La co-

Corriente de dicloroetano que sale del condensador primario se combina con el de la unidad de cloración directa y se alimenta a la sección de purificación.

En la sección de purificación la corriente pasa por un neutralizador y la corriente que sale se lleva a un sistema de columna fraccionadoras, en las cuales por el domo de la primera salen las "colas ligeras" y -- del fondo el dicloroetano, el cual pasa a una segunda columna para que del fondo salgan las "colas pesadas" las cuales se fraccionan en utilizables y alquitranes; en tanto la corriente de dicloroetano puro sale por el domo y se alimenta a un horno pirólítico, donde se efectúa el "cracking" para producir cloruro de vinilo:



la corriente que sale del horno se enfría, condensa y alimenta a un -- condensador primario para separar por el domo el ácido clorhídrico, el cual se envía al reactor de oxiclación; el cloruro de vinilo sale -- por el fondo y se envía a un fraccionador secundario, donde el cloruro de vinilo casi puro sale por el domo y el dicloroetano sin convertir -- se recircula a la sección de purificación.



PROCESO: STAUFFER	FIG. 1.7
TESIS PROFESIONAL	
JOSE MIGUEL VEGA MONTES	
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM

PROCESO MITSUI TOATSU

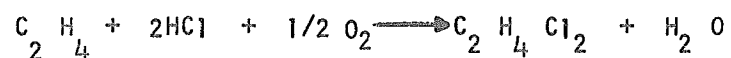
La compañía química Mitsui Toatsu, desarrolló un proceso para obtener cloruro de vinilo, el cual consiste de las siguientes secciones:

- a) Sección de cloración directa, para obtener dicloroetano
- b) Sección de oxícloración, para obtener dicloroetano
- c) Sección de purificación del dicloroetano
- d) Sección de "cracking" del dicloroetano
- e) Sección de purificación del cloruro de vinilo

En la sección de cloración directa se alimenta etileno y cloro a un sistema de reacción, donde ésta se efectúa al punto de ebullición del dicloroetano:



se usa un exceso de cloro para lograr mayor conversión, así como también el calor de la reacción se elimina con la vaporización del dicloroetano. En la sección de oxícloración se mezcla etileno, oxígeno y ácido clorhídrico en un reactor catalítico de lecho fluido para efectuar la siguiente reacción:



la reacción se realiza a presión moderada y el calor se elimina con la recirculación de agua a presión; la mezcla que sale del reactor se enfría y alimenta a una columna de lavado cáustico, en donde los gases -

incondensables se separan y recirculan al reactor de oxiclación, en tanto la corriente líquida que contiene dicloroetano y agua se envía a un decantador donde son fácilmente separados; el dicloroetano se seca y une con el proveniente de la sección de cloración directa, la mezcla se alimenta a la sección de purificación que consiste de tres columnas fraccionadoras; en la primera salen por el domo las impurezas de bajo punto de ebullición, los productos del fondo se alimentan a una segunda columna donde el dicloroetano sale por el domo y los productos de alto punto de ebullición se envían a una tercera columna para rectificar el residuo.

El dicloroetano puro se alimenta a un horno de "cracking" para producir cloruro de vinilo:



los gases que salen del horno se enfrían y alimentan a la sección de purificación que consiste de un sistema de dos columnas fraccionadoras. En la primera el ácido clorhídrico sale por el domo y se envía al reactor de oxiclación, los productos del fondo se alimentan a la segunda columna en la cual el dicloroetano sin reaccionar sale por el fondo y se recircula a la sección de purificación, el cloruro de vinilo que sale por el domo se alimenta a una columna de secado y posteriormente se almacena.

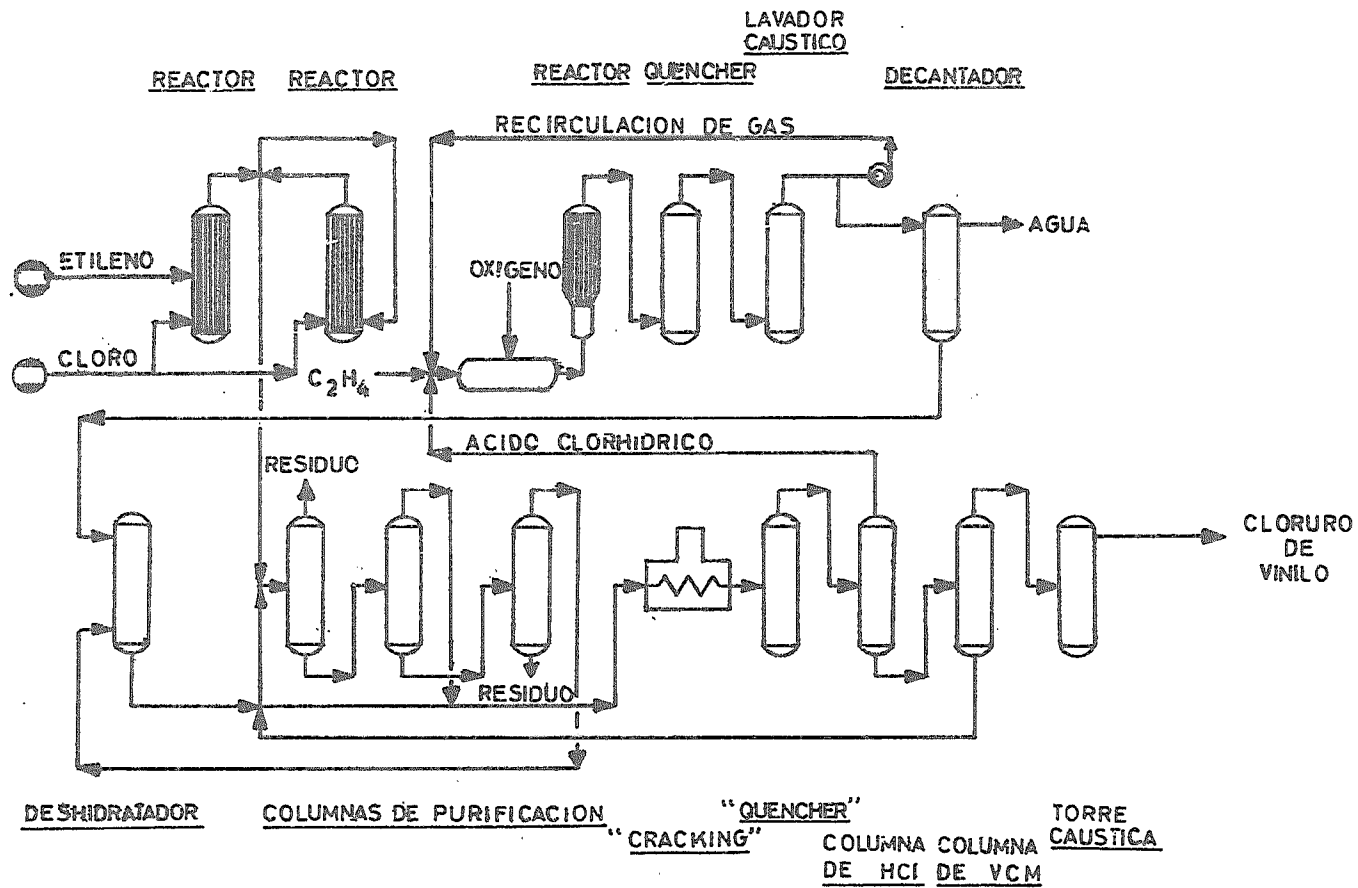
Los rendimientos que se obtienen por este proceso son los siguientes:

Materia prima (por tonelada de cloruro de vinilo)

Etileno (como 100%)	0.470 Tn.
Cloro (como 100%)	0.607 Tn.
Oxígeno (como 100%)	0.138 Tn.

Las especificaciones del producto son:

Cloruro de vinilo	mín.	99.99% en peso
Acido clorhídrico	máx.	0.01 ppm.
Hierro	máx.	0.01 ppm.
Compuestos de acetileno		5.0 ppm.
Compuestos de cloro	máx.	50 ppm.
Butadieno	máx.	6 ppm.
Agua	máx.	70 ppm.



PROCESO: MITSUNOATSU	FIG. 1.8
JOSE MIGUEL VEGA MONTES	
TESIS PROFESIONAL	
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM

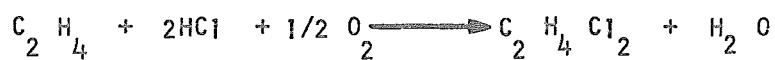
PROCESO PPG.

En 1950 las Industrias PPG desarrollaron un proceso para la obtención del monómero de cloruro de vinilo a partir de etileno, cloro y oxígeno; el proceso consiste en la obtención y "cracking" del dicloroetano, éste se produce en dos reactores, uno de cloración directa y otro de oxiclación; el primero se alimenta de cloro y etileno líquidos para producir dicloroetano:



Los gases que salen del reactor se condensan y envían parte a recircular y parte a purificar.

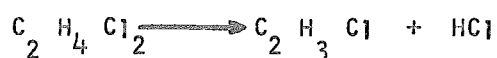
En el reactor de oxiclación se alimenta etileno, ácido clorhídrico y oxígeno para producir dicloroetano:



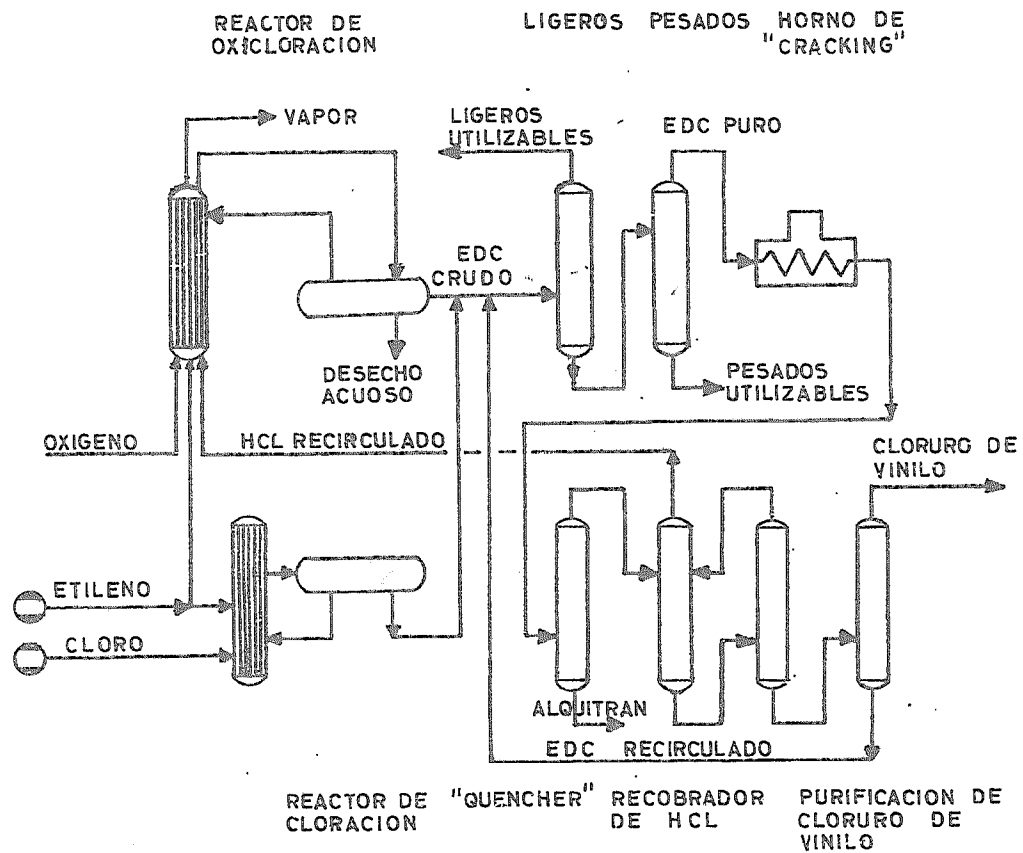
la reacción es catalítica y se efectúa en fase vapor; debido al uso de oxígeno, a la selección del diseño y a los materiales de construcción, ésta unidad trabaja a presiones moderadas con un flujo interno elevado, se emplea un sistema de condensación simplificado para producir rendimientos elevados y una operación casi libre de corrosión; los gases que salen del reactor se enfrían, condensan y alimentan a un decantador donde la fase acuosa es fácilmente separada, los gases incondensables-

se recirculan al reactor de oxícloración y la corriente de dicloroetano se envía a purificar junto con el proveniente de la sección de clora---
ción directa.

La sección de purificación consiste de un sistema de destilación consti---
tuido por dos torres, por el domo de la primera salen los contaminantes
ligeros y los fondos se envían a la segunda donde los contaminantes pe---
sados salen por el fondo y se envían para su utilización a otros proce---
sos de las industrias PPG; la corriente gaseosa que contiene dicloroeta---
no puro se alimenta a un horno de fuego directo donde se realiza el ---
"crackíng" :



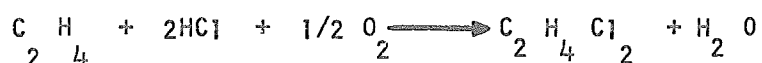
Los gases de salida se enfrían para separar por el fondo los alquitra---
nes, la corriente gaseosa que sale del domo se condensa y alimenta a---
una torre de destilación, donde el ácido clorhídrico sale por el domo -
y se envía al reactor de oxícloración, la corriente del fondo se alimen---
ta a un segundo destilador donde pequeños residuos de ácido clorhídrico
salen por el domo y se recirculan a la columna recuperadora de ácido, -
los fondos se alimentan a otra torre de destilación donde el cloruro de vini---
lo listo para su uso en los procesos de polimerización sale por el domo,
en tanto el dicloroetano sin convertir sale por el fondo y se recircula
a la sección de purificación.



PROCESO PPG	FIG. 1.9
JOSE MIGUEL VEGA MONTES	
TESIS PROFESIONAL 1973	
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM

PROCESO MONSANTO

El diagrama de flujo para este proceso indica la obtención del monómero de cloruro de vinilo a partir de etileno, cloro y oxígeno del aire, en el proceso todo el ácido clorhídrico que se produce en el "cracking" del dicloroetano se recircula al reactor de oxiclорación. A este reactor se alimenta, ácido clorhídrico y oxígeno del aire en fase vapor para producir dicloroetano:



la corriente que sale del reactor se alimenta a una torre de lavado -- con sosa, los desechos salen por el fondo y la corriente gaseosa que contiene dicloroetano se condensa y envía a dos puntos de la planta, - uno al reactor de cloración directa y otro a la sección de purificación del dicloroetano crudo.

Otra fuente para obtener dicloroetano es a partir de cloro y etileno - en fase gaseosa, los cuales se alimentan a un reactor que contiene dicloroetano líquido que proviene del reactor de oxiclорación el cual -- sirve como medio de reacción y refrigeración, la reacción se muestra a continuación:

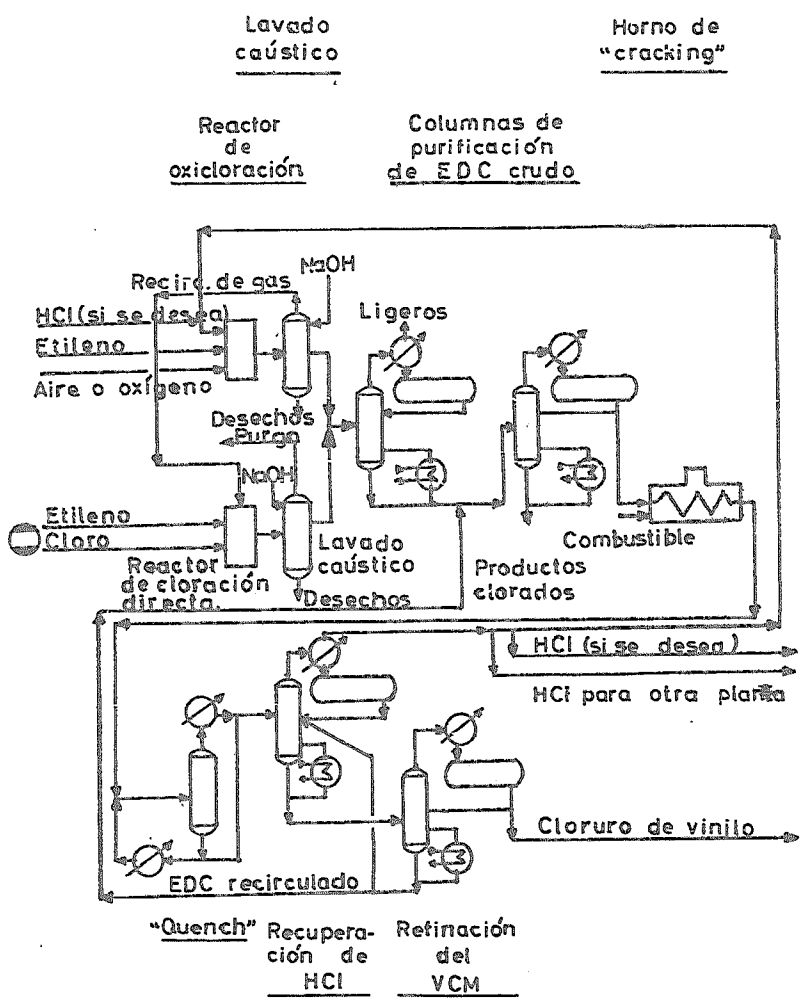


el producto que sale del reactor se alimenta a una torre de lavado -- sosa para eliminar el cloro y ácido clorhídrico, los desechos salen -- por la purga y la corriente de dicloroetano se condensan y se envían a la sección de purificación.

La corriente de dicloroetano proveniente de la sección de oxiclora-- ción se mezcla con el de la sección de cloración directa y se alimen-- ta a la sección de purificación, en ésta, la corriente entra a una to-- rre de destilación, donde los contaminantes de bajo punto de ebulli-- ción salen por el domo y los fondos se alimentan a una segunda torre-- de destilación, donde los derivados clorados de alto punto de ebulli-- ción salen por el fondo y el dicloroetano puro sale por el domo y se-- alimenta a un horno donde se efectúa el "cracking" térmico para produ-- cir cloruro de vinilo y ácido clorhídrico:



los productos de la reacción se condensan y alimentan a una torre de-- destilación para separar el ácido clorhídrico el cual sale por el do-- mo y se envía al reactor de oxiclорación, los fondos que continen clo-- ruro de vinilo se alimentan a una segunda torre de destilación para -- refinar el producto; el cloruro de vinilo casi puro sale por el domo-- y se condensa, mientras que la corriente del fondo que contiene diclo-- roetano sin reaccionar se recircula a la sección de purificación.



PROCESO: MONSANTO	FIG. 1.10
JOSE MIGUEL VEGA MONTES	
TESIS PROFESIONAL	
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM.

PROCESO PECHINEY ✓

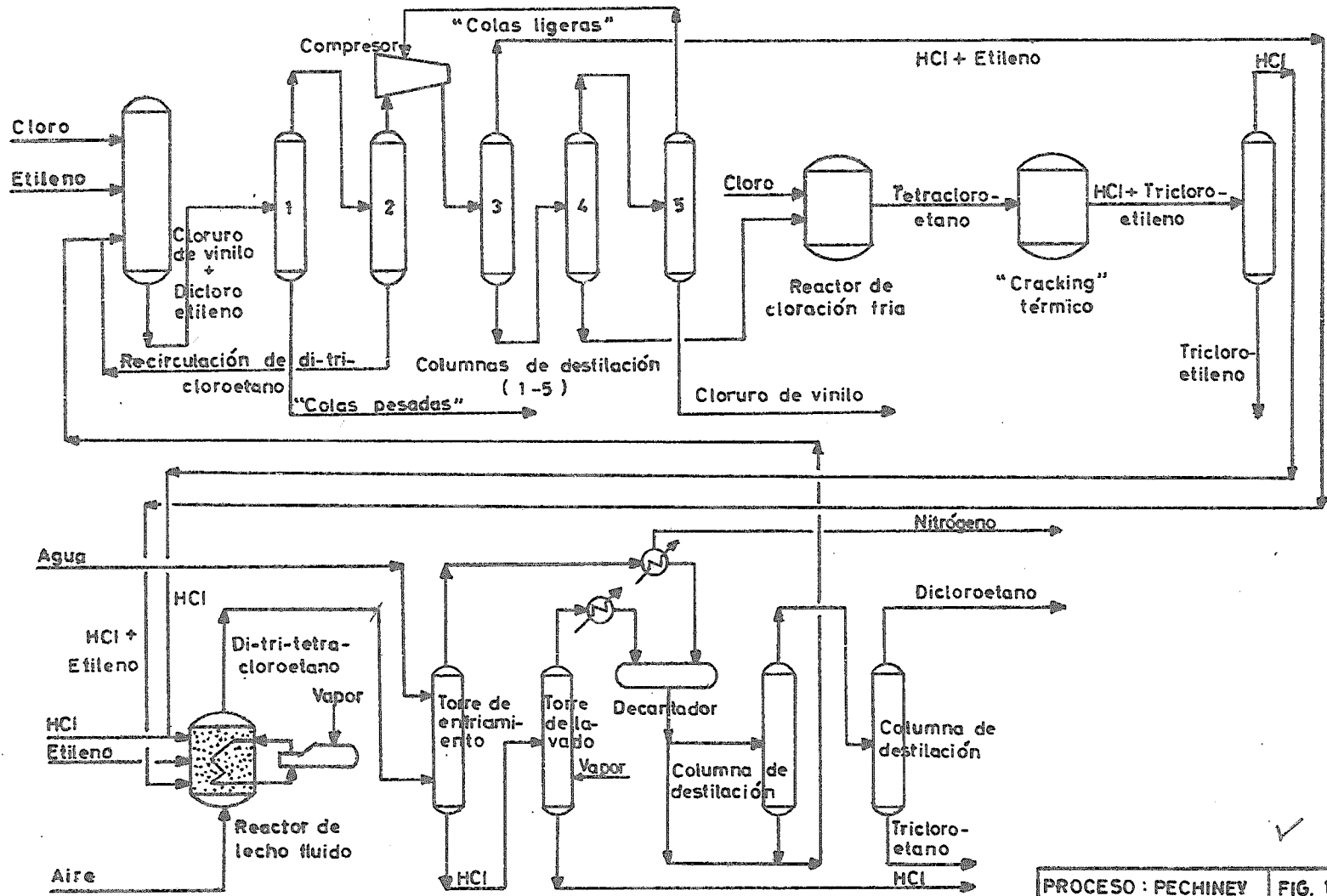
Desde 1970 entró en operación una planta que opera en Neuilly, Francia y que viene a revolucionar la fabricación tradicional, ya que con una inversión adicional relativamente baja se obtienen solventes clorados, tales como el tricloroetano, dicloroetano y tricloroetileno. El diagrama de flujo se divide básicamente en tres secciones:

1. Sección de cloración caliente.- en esta etapa del proceso, se alimenta etileno, cloro, di y tricloroetano a un reactor donde se efectúan dos reacciones, una exotérmica y otra endotérmica, la primera ocurre al efectuarse la cloración del etileno, la segunda al realizarse el "cracking" del di y tricloroetano, para producir cloruro de vinilo, ácido clorhídrico y dicloroetileno, por lo tanto el reactor que se utiliza en esta etapa es adiabático y trabaja a presiones de 1.5 atmósferas y a un rango de temperatura de 700 y 930 °F; la corriente que sale del reactor se purifica en una serie de columnas de destilación, en la primera salen por el fondo las "colas pesadas" que consisten de alquitranes y solventes clorados de alto punto de ebullición que juntos representan una pérdida del 3% de la producción total, en tanto la corriente del domo se alimenta a una segunda columna de destilación para obtener como fondos di y tricloroetano los cuales se recirculan al reactor, por el domo se obtiene cloruro

de vinilo, dicloroetileno, ácido clorhídrico y etileno, los cuales se envían a otra torre de destilación, donde el ácido clorhídrico y el etileno salen por el domo y se alimentan a la "sección de oxícloración", los fondos se envían a otra torre de destilación donde el cloruro de vinilo sale por el domo y se envía a una torre de rectificación donde se eliminan las impurezas de bajo punto de ebullición, en tanto el dicloroetileno sale por el fondo y se envía a la "sección de cloración fría".

2. Sección de cloración fría.- el dicloroetileno que proviene de la sección de cloración fría reacciona con cloro líquido para producir tetracloroetano, la reacción se efectúa en forma no catalítica a una temperatura de 125°F y a presión atmosférica; el tetracloroetano se somete a un "cracking" térmico para producir ácido clorhídrico y tricloroetileno, la corriente que sale del horno se alimenta a una columna de destilación donde el tricloroetileno con una pureza mayor del 99% sale por el fondo, en tanto el ácido clorhídrico sale por el domo y se envía a la sección de oxícloración.
3. Sección de oxícloración.- el ácido clorhídrico proveniente de la sección de cloración fría y la mezcla de ácido clorhídrico-etileno de la sección de cloración caliente se alimentan junto con ácido clorhídrico, etileno y aire a un reactor catalítico -

que emplea un sistema de lecho fluido, para producir agua y di-tri y tetracloroetano, los gases que salen del reactor se alimentan a una torre de enfriamiento donde el exceso de ácido clorhídrico se condensa y sale por el fondo, la corriente que sale por el domo se enfría para eliminar nitrógeno y la corriente condensada se alimenta a un decantador donde los solventes salen por el fondo y se alimentan a un sistema de destilación fraccionada, del fondo de la primer torre salen los solventes clorados de alto punto de ebullición, los cuales se recirculan al reactor caliente, en tanto, la corriente del domo se alimenta a una segunda torre en donde el dicloroetano sale por el domo y el tricloroetano por el fondo.



PROCESO : PECHINEV	FIG. 1.11
JOSE MIGUEL VEGA MONTES	
TESIS PROFESIONAL	
FACULTAD DE QUIMICA UNAM.	

PROCESO DIANOR

La materia prima que utiliza este proceso es cualquier hidrocarburo líquido, por ejemplo nafta la cual se precalienta y alimenta a un horno para efectuar un "cracking" y producir etileno; el gas que sale del horno y que se encuentra a 860°C y 15 psig. se enfría para condensar los productos de aceite combustible, la corriente que sale por el domo se comprime (270 psig.) y pasa a una torre de lavado cáustico para eliminar ácido sulfídrico y bióxido de carbono, la corriente gaseosa que sale por el domo de la torre se alimenta a una columna de secado y posteriormente a una unidad absorbidora de-etanizadora, del domo sale una corriente de C₂ y gas ligero, los cuales se alimentan a un reactor catalítico que opera a 95°C y 25 psig. para eliminar huellas de acetileno, esta corriente se alimenta a un reactor y se hace reaccionar con cloro para producir dicloroetano:



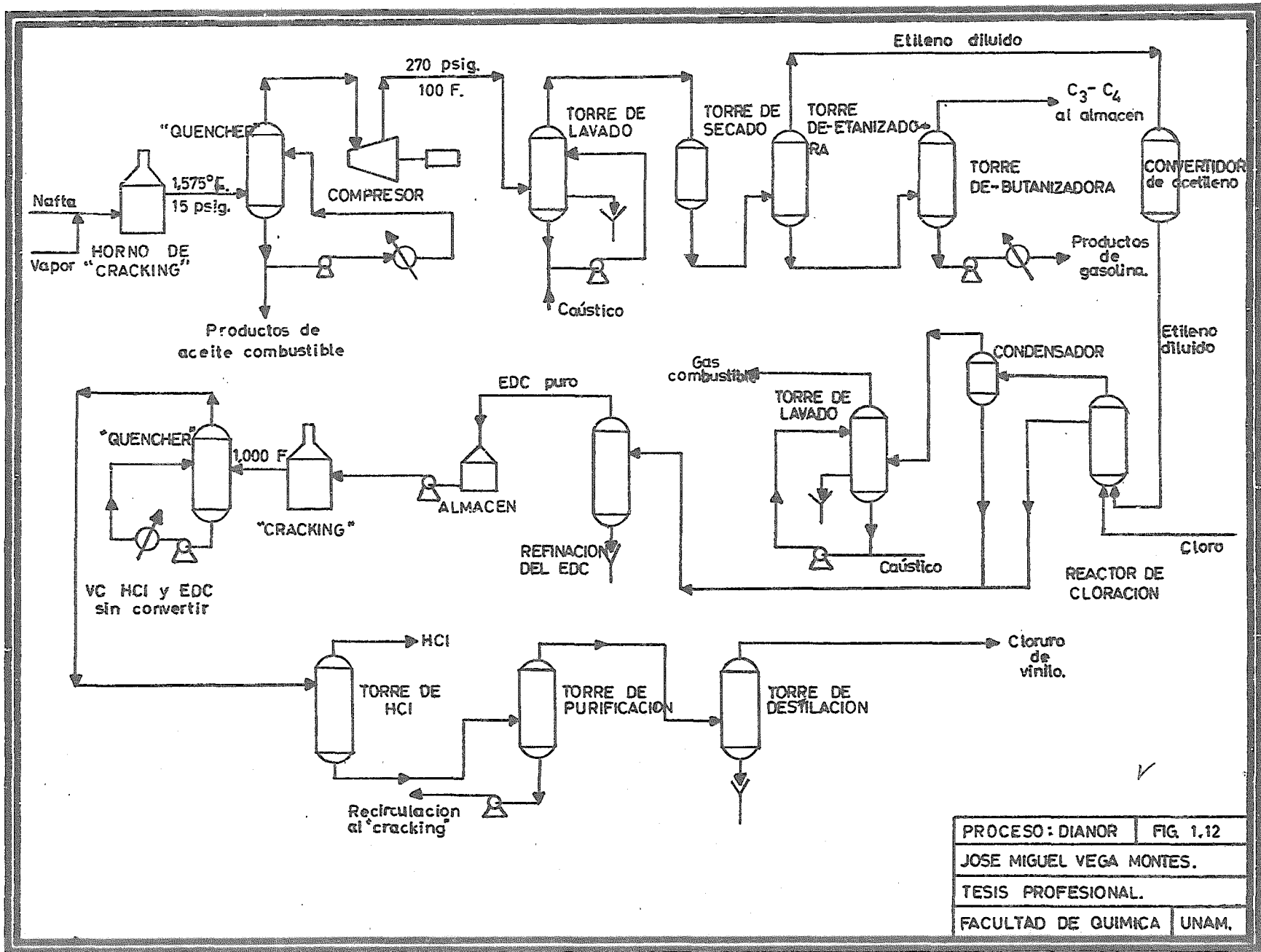
el dicloroetano crudo se alimenta a una columna de destilación en la cual salen por el fondo los contaminantes de alto punto de ebullición, la corriente de dicloroetano puro se condensa, almacena y alimenta a un horno de "cracking" para producir cloruro de vinilo y ácido clorhídrico.



las conversiones que se obtienen en el horno son del 55-60% con selectividad del 95%.

La corriente que sale del domo se encuentra aproximadamente a 535°C, se enfría y alimenta a un sistema de purificación constituida por tres columnas de destilación, en la primera se elimina por el domo el ácido clorhídrico, en la segunda se elimina por el fondo el dicloroetano sin convertir, el cual se recircula al horno de "cracking", en tanto el cloruro de vinilo que sale por el domo se condensa y alimenta a la tercera columna para rectificar el producto, el cloruro de vinilo sale por el domo y se condensa.

Este proceso tiene la ventaja de producir etileno en cantidades económicas.



PROCESO: DIANOR	FIG. 1.12
JOSE MIGUEL VEGA MONTES.	
TESIS PROFESIONAL.	
FACULTAD DE QUIMICA	UNAM.

PROCESO DE L' AZOTE

Debido a la importancia que en todo proceso tiene la reducción de costos, la Sociedad Belga de L' Azote, desarrolló un proceso que permite reducir los costos de purificación y concentración del acetileno y etileno que se producen en la pirólisis de hidrocarburos líquidos. El proceso consta de tres pasos:

- a) El acetileno diluido por otros constituyentes gaseosos reacciona selectivamente con ácido clorhídrico para producir cloruro de vinilo:



- b) El etileno reacciona catalíticamente con cloro para producir dicloroetano:



- c) El dicloroetano se trata pirolíticamente para producir cloruro de vinilo y ácido clorhídrico:



entonces, para una operación balanceada el gas pirolítico debe tener proporciones casi equimoleculares de acetileno y etileno.

La descripción del proceso se da continuación: el hidrocarburo líquido

que puede ser nafta se precalienta y alimenta a un horno pirolítico para obtener una corriente diluida de acetileno y etileno; la corriente se purifica para eliminar impurezas insaturadas y trazas de hollín, -- las impurezas propician la formación de productos indeseables y el hollín los depósitos de carbón en los catalizadores, para este fin se -- utiliza una columna de lavado con agua en la cual los desechos salen -- por el fondo y la corriente pirolítica que sale por el domo se alimenta a una columna de lavado con aceite en la cual los desechos se eliminan por el fondo y la corriente gaseosa que sale por el domo se envía a una columna de absorción con Kerosina, la corriente del domo se alimenta a una columna de absorción con amoníaco, en la cual se elimina -- el bióxido de carbono, el amoníaco se recupera por destilación para -- reutilizarlo en el proceso, en tanto, la corriente gaseosa que sale -- del domo se envía a una columna de lavado con agua en la cual la corriente gaseosa que sale por el domo se alimenta a una columna de lavado cáustico, por el domo sale la corriente pirolítica pura, la cual se comprime, precalienta y se hace reaccionar con cloro, los gases tales como hidrógeno, monóxido de carbono, metano, etano y etileno se comportan como inertes y no afectan ninguna proporción de transformación de acetileno a cloruro de vinilo, por lo contrario, estos gases aumentan la transferencia de calor; la corriente que sale del reactor se enfría y alimenta a una columna de absorción en la cual el cloruro de vinilo absorbido sale por el fondo y se alimenta a una batería fracciona

dora, en la primer columna sale por el domo el etileno que logro pasar, en tanto el cloruro de vinilo absorbido sale por el fondo y se alimenta a una segunda columna en la cual el solvente que sale por el fondo se enfría y divide una parte al almacén de dicloroetano y la otra a la columna de absorción, entre tanto el cloruro de vinilo que sale por el domo se condensa y almacena.

Por otra parte, la corriente gaseosa de etileno que sale del domo de la columna de absorción se une con el etileno de la sección de purificación de cloruro de vinilo y se alimenta, junto con cloro a un reactor catalítico el cloro no reacciona con el hidrógeno presente y por tanto se usa completamente para la producción de dicloroetano. A la salida del reactor la corriente se enfría y divide en productos condensados (dicloroetano) y productos incondensados (exceso de cloro entre otros), esta última se alimenta a una columna de lavado con agua en la cual la corriente gaseosa que sale por el domo se alimenta a una columna de lavado cáustico, en la cual la corriente gaseosa que aún contiene cloro sale por el domo y se alimenta a una columna de absorción para eliminarlo y asegurar que los gases que salen a la atmósfera esten libres del peligro que representa este gas; en tanto, la corriente de dicloroetano se purifica por destilación a fin de eliminar los contaminantes de alto punto de ebullición, la corriente de dicloroetano puro que sale por el domo se condensa y almacena.

Del depósito de dicloroetano salen dos corrientes; una se envía a la -- columna de absorción de cloruro de vinilo y la otra se alimenta al horno de "cracking" para obtener cloruro de vinilo y ácido clorhídrico, -- los productos que salen del horno se condensan y alimentan a una columna de destilación, por el domo sale ácido clorhídrico listo para su uso en el primer paso del proceso y por el fondo sale una corriente que contiene cloruro de vinilo y dicloroetano sin convertir, esta mezcla se -- alimenta a una columna de destilación en la cual el cloruro de vinilo -- sale por el domo y se condensa. La producción total de cloruro de vi-- nilo se rectifica, primero en una columna desgasificadora en donde las fracciones ligeras se eliminan por el domo, la corriente se alimenta a una columna de destilación en donde el cloruro de vinilo que sale por -- el domo se condensa y almacena.

La pureza del cloruro de vinilo que se obtiene es mayor del 99.9% y las proporciones de transformación son las siguientes:

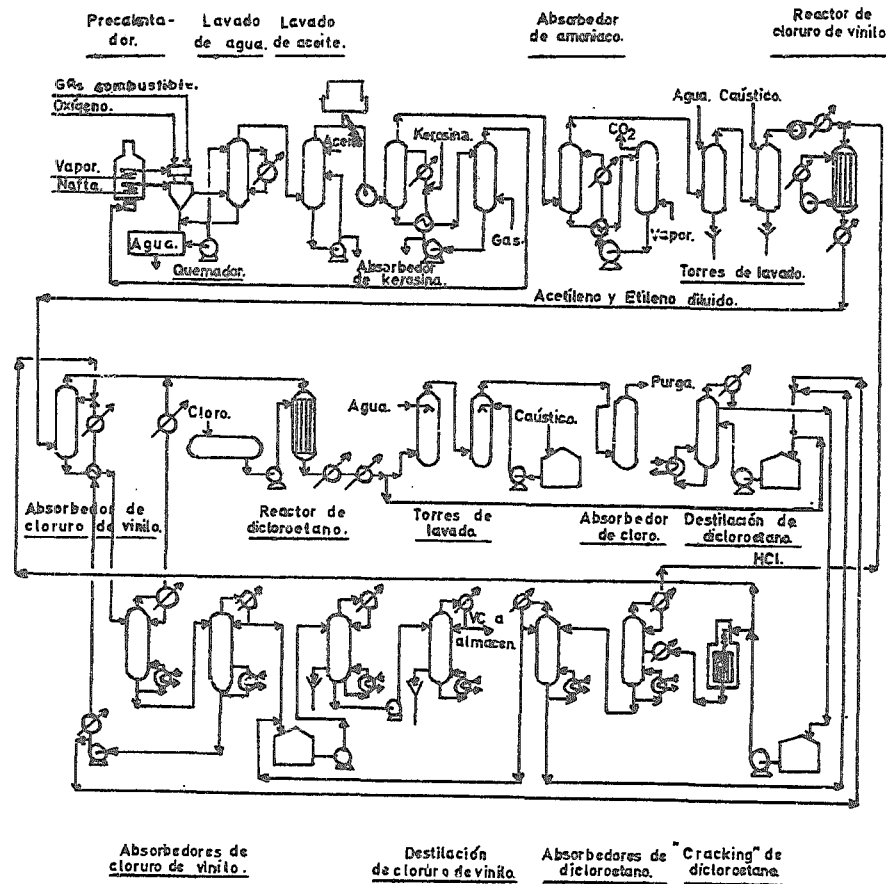
Acetileno	99.0 %
Etileno	98.0 %
Dicloroetano	99.5 %

Los consumos reportados para producir 1 tonelada métrica de cloruro de vinilo son:

Nafta	1040 Kg.
Oxígeno	990 Kg.

Cloro

650 Kg.



PROCESO: DE L'AZOTE.	FIG. 1.13
JOSE MIGUEL VEGA MONTES.	
FACULTAD DE QUIMICA.	
TESIS PROFESIONAL.	UNAM.

CAPITULO II

FACTORES LIMITANTES

CAPITULO II

FACTORES LIMITANTES

Los factores limitantes de un proceso determinarán categóricamente las posibilidades de innovar el proceso o reestructurado totalmente, es -- por ello que un análisis de los procesos queda revestido de una gran -- importancia, pues nos posibilitarán llevarlo a cabo. De esta forma el análisis de los procesos descritos en el capítulo anterior pone de ma-- nifiesto la existencia de tres fuentes principales para la obtención -- del cloruro de vinilo:

- I) Obtención vía acetileno
- II) Obtención vía etileno
- III) Obtención vía hidrocarburo líquido

esta clasificación se realiza debido al orden cronológico de la obten-- ción del cloruro de vinilo; para realizar un estudio detallado de los-- factores limitantes que afectan a estos procesos se tomará como base -- la clasificación mencionada:

- 1) Dentro de los procesos que tienen una alimentación de acetileno -- se encuentra:
 - 1.1) Proceso Naugatuck
 - 1.1-1 El principal factor limitante de este proceso lo constitu--

ye la fuente de las materias primas, ya que en particular la Compañía Química Naugatuck tiene localizada la planta en las cercanías de plantas productoras de acetileno y ácido clorhídrico, lo cual compensa la diferencia de precios entre el acetileno y el etileno (aproximadamente en relación de 2:1), lo cual hace competitivo al proceso.

1.1-2 La temperatura de operación en el reactor catalítico es relativamente baja, ya que se controla aproximadamente a 200 °F, por lo tanto la corrosión se mantiene baja en comparación a los procesos que utilizan temperaturas más elevadas.

1.1-3 El empleo de poco equipo tiene una significación favorable debido a que los costos por inversión y mantenimiento son bajos.

1.1-4 El proceso tiende a ser obsoleto y por lo tanto éste es un factor que limita de una manera muy importante al mismo.

II) Los procesos que utilizan una alimentación de etileno son de tres tipos:

a) Cloración directa

b) Cloración directa y oxiclорación

c) Cloración para obtener cloruro de vinilo y solventes clorados.

II.a) Dentro del tipo de cloración directa se tienen los siguientes

tes procesos:

11.a-1 Proceso Scientific Design

- 11.a-1-1 El costo de la materia prima en comparación a los procesos que utilizan acetileno es un factor decisivo en este tipo de proceso, ya que es menos costosa.
- 11.a-1-2 El reactor de cloración es pequeño y eficiente debido a que los gases reaccionantes se absorben en la corriente líquida de dicloroetano.
- 11.a-1-3 La reacción es rápida y produce dicloroetano sin formación apreciable de compuestos clorados altos, los cuales se eliminan eficientemente, compensándose así la inversión del equipo purificador.
- 11.a-1-4 El enfriamiento súbito de los productos que salen del horno es básico, ya que la reacción se detiene y no forma productos indeseables, por lo tanto no se requiere equipo adicional de separación.

11.a-2 Proceso Shell

- 11.a-2-1 El proceso tiene la particularidad de convertir a cloro todo el ácido que se produce internamente y poder utilizarlo como materia prima.

- 11.a-2-2 La inyección del etileno y cloro anhidro que pasa a la corriente líquida de dicloroetano que contiene catalizador, motiva que la reacción se efectúe en la tubería sin necesidad de contar con un reactor; además, la alimentación se realiza inyectando primero etileno gaseoso en exceso y posteriormente cloro para desplazar el equilibrio de la reacción a la formación de dicloroetano sin formar productos indeseables.
- 11.a-2-3 La reacción se efectúa a temperatura ambiente para minimizar la formación de productos indeseables.
- 11.a-2-4 La pérdida de dicloroetano en las purgas gaseosas es mínima debido a un sistema de absorción.
- 11.a-2-5 El proceso tiene una sección de lavado para separar el catalizador ácido de la corriente de dicloroetano, además de controlar el pH para evitar la corrosión del equipo.
- 11.a-2-6 La inversión es alta, ya que el equipo y las líneas de conducción están construidas de acero al carbón para evitar los índices acumulativos de corrosión; las líneas se hacen en tramos cortos y se empaquetan con teflón para facilitar el mantenimiento y evitar las fugas.
- 11.b) Dentro del tipo de proceso que emplea cloración directa y oxidación se tiene:

11.b-1 Proceso Goodrich

11.b-1-1 Un factor limitante en este tipo de proceso lo constituye la utilización del ácido clorhídrico que se obtiene como subproducto.

11.b-1-2 El uso de un catalizador de lecho fluido de alta selectividad proporciona alta conversión, lo cual evita la recirculación de la corriente reaccionante al reactor de oxiclora-
ción.

11.b-1-3 Se usa aire como agente oxidante debido a que se emplea un sistema de recuperación de alta eficiencia, basado en una operación de absorción-desorción.

11.b-2 Proceso Fluor

11.b-2-1 Este proceso utiliza un reactor convencional en la sección de cloración directa, lo cual elimina los problemas de diseño especial y por consiguiente los costos altos del equipo.

11.b-2-2 El empleo de presión y temperaturas moderadas en el reactor de oxiclora-
ción favorecen a este proceso al compararlo con el proceso Goodrich.

11.b-2-3 Este proceso también cuenta con una sección de lavado para separar las partículas de catalizador que tienen carácter

ácido para evitar los problemas de corrosión.

II.b-3 Proceso Toyo Soda

II.b-3-1 La recirculación de dicloroetano líquido al reactor de cloración directa permite que la reacción se efectúe en fase líquida, a una presión cercana a la atmosférica, lo cual constituye una ventaja ya que el reactor es pequeño y de fácil operación.

II.b-3-2 La recirculación del dicloroetano líquido sirve como medio de enfriamiento, lo cual impide de que la temperatura de reacción aumente considerablemente y tienda a formar productos indeseables.

II.b-3-3 El uso de un refrigerante en el condensador del producto que sale del reactor de cloración directa minimiza la pérdida de dicloroetano, y se evita por consiguiente la contaminación ambiental y las corrosiones externas al equipo.

II.b-4 Proceso Stauffer

II.b-4-1 El reactor de oxiclорación se enfría por agua y se genera vapor de alta presión, lo cual economiza energía al proceso.

II.b-4-2 El proceso se opera con baja mano de obra y bajo costo de mantenimiento.

11.b-5 Proceso Mitsui Toatsu

11.b-5-1 La principal ventaja de este proceso es el consumo de materia-prima respecto a los procesos Fluor y Toyo Soda:

<u>CONSUMO</u>	<u>MITSUI</u>	<u>FLUOR</u>	<u>TOYO</u>
Etileno	0.470	0.478	0.480
Cloro	0.607	0.670	0.620

este proceso resulta más barato ya que se aprovecha mejor la-materia prima, al obtener un producto del 99.9% mínimo en pe-so de pureza.

11.b-5-2 El ahorro en el consumo de energía también es de tomarse en - cuenta, ya que el proceso consume una menor cantidad en compa-ración a los procesos Fluor y Toyo Soda:

Base: 1 tonelada de cloruro de vinilo

	<u>MITSUI</u>	<u>FLUOR</u>	<u>TOYO</u>
Vapor	0.96 Tn.	1.53 Tn.	- - - -
Electricidad	1.30 Kwh.	235 Kwh.	264 Kwh.
Combustible	1.15×10^6 Kcal.	1.74×10^6 Kcal.	1.20×10^6 Kcal.

11.b-6 Proceso PPG

11.b-6-1 El principal factor limitante lo constituye la operación casi-libre de corrosión, debido al uso de oxígeno evitándose la hu-

medad del aire.

11.b-6-2 El catalizador que se utiliza en el reactor de oxícloración es barato, da altos rendimientos y gran selectividad.

11.b-7 Proceso Monsanto

11.b-7-1 El proceso tiene un acondicionamiento de la materia prima para evitar la corrosión, daños al catalizador y favorecer la reacción a la formación de dicloroetano; este acondicionamiento -- consiste en el secado y enfriamiento del aire para hacer el -- reactor mas pequeño, la filtración del ácido clorhídrico para eliminar al máximo las partículas extrañas y el calentamiento del etileno para favorecer la reacción a dicloroetano.

11.b-7-2 El reactor de oxícloración tiene un cubrimiento en el fondo -- hecho de acero inoxidable para evitar la corrosión que produce el ácido clorhídrico a 100°C. Anteriormente se usaba una resina que causaba daños y taponamientos al equipo.

11.b-7-3 El proceso cuenta con un equipo para separar el catalizador -- que se arrastra en la corriente de dicloroetano formado, lo -- cual evita la corrosión y pérdida del mismo; el catalizador se tamiza y se recircula al reactor de oxícloración, anteriormente no se tamizaba y se agregaba a los tubos como un polvo compacto, el cual presentaba poca área de contacto y por consi---

guiente bajos rendimientos.

11.b-7-4 El tanque de almacenamiento del dicloroetano crudo tiene un colchón de nitrógeno y un condensador para evitar pérdidas, arrastre de humedad, toxicidad al personal y corrosión al equipo exterior.;

11.c) Dentro del tipo de cloración para obtener cloruro de vinilo y solventes clorados se tiene:

11.c-1 Proceso Pechiney

11.c-1-1 Este proceso permite una fluctuación amplia en la razón de cloruro de vinilo a un número de compuestos clorados, tales como tricloroetileno, dicloroetano y tricloroetano, sin los costos que han plagado a otros sistemas para obtener una producción dual.

11.c-1-2 En este proceso se tiene un ahorro de gas combustible alrededor de 4 dólares / tonelada del monómero, en comparación a las plantas de cloración directa y oxiclорación, esto permite que los costos de fabricación se reduzcan y hagan atractivo la instalación de una planta de este tipo.

111) Los procesos que presentan como alimentación un hidrocarburo líquido son:

III.1 Proceso Dianor

III.1-1 El principal factor limitante de este proceso lo constituye la ventaja de poder usarlo adecuadamente en áreas donde el mercado no es lo suficientemente grande para sostener una producción de etileno en gran escala y en donde el cloro es fácil de adquirir como un subproducto en la manufactura de cáusticos.

III.1-2 El paso de fraccionamiento tradicional se elimina y reemplaza por una sola unidad absorbidora de etanizado ra y una debutanizadora sobre una columna de aceite, con el uso de un sistema de dos etapas de propileno en lugar del sistema de etileno, lo cual resulta un ahorro del 70% en costos de refrigeración y los costos de compresión 30% más bajos, por lo tanto los costos de inversión y producción bajan y hacen sobresaliente al proceso.

III.1-3 Otro factor importante lo constituye la situación creada por las naciones en desarrollo, las cuales, no tienen mercados inmediatos en gran escala para productos como diesel, gasolina o combustible para jets, por lo tanto se usan directamente como combustibles corrientes.

III.2 Proceso de L' Azote

- III.2-1 El principal factor limitante lo constituye el uso directo del acetileno y etileno que se producen en el "cracking" térmico - de los hidrocarburos líquidos.
- III.2-2 Un factor favorable es la elevada selectividad de los catalizadores, ya que casi toda la materia prima se convierte al producto deseado.
- III.2-3 El proceso solamente se ha probado en plantas piloto con muy buenos resultados, reportándose el interés de varios países en vías de desarrollo de adquirir la tecnología.

CAPITULO III

INNOVACIONES TECNOLOGICAS

CAPITULO III
INNOVACIONES TECNOLOGICAS

Como se observa en el capítulo anterior, los factores limitantes están íntimamente ligados a los cambios en el proceso, estos cambios pretenden ser siempre favorables a la economía del mismo. Las innovaciones se enumeran a continuación:

- 3.1 En el proceso "Scientific Design" existe un cambio de materia prima, con respecto al proceso Naugatuck, ya que cambia la alimentación de acetileno por etileno.
- 3.2 En el proceso "Shell" la novedad es utilizar el ácido clorhídrico que se obtiene como subproducto.
- 3.3 Además el "cracking" térmico se efectúa en presencia de agentes de contacto, tales como piedra pomez, barro chino, carbón activo o titania, para aumentar el rendimiento de la reacción.
- 3.4 Una innovación al proceso "Shell" la presente Petroleos Mexicanos en su planta de Pajaritos, Veracruz, en la cual el dicloroetano proveniente del "cracking" térmico se envía a recircular con el del separador para eliminar una cantidad mayor de calor de la corriente en reacción, y por consiguiente se evita la formación de productos indeseables.
- 3.5 Otro cambio al proceso "Shell" es la utilización del ácido clor-

hídrico que se obtiene en el proceso, al hacerlo reaccionar con acetileno y producir cloruro de vinilo.

- 3.6 El proceso "Goodrich" presentó una innovación que fué determinante en la producción del cloruro de vinilo, y consiste en la sustitución del reactor de cloración directa del acetileno con ácido clorhídrico por uno de oxiclорación que trabaja con etileno, ácido clorhídrico y aire.
- 3.7 Con los años "Goodrich" ha realizado otras innovaciones al proceso, las cuales consisten en el perfeccionamiento de la sección de purificación y recuperación de los vapores de dicloroetano -- que se producen en el reactor de oxiclорación, ya que originalmente se escapaba una cantidad apreciable por la purga de inertes.
- 3.8 El proceso "Toyo Soda" presenta la innovación de un catalizador desarrollado por la misma compañía y que permite conducir la reacción de cloración directa en fase líquida a una presión cercana a la atmosférica.
- 3.9 El proceso "Toyo Soda" también presenta la innovación en el "cracking" del dicloroetano, al efectuarlo a alta presión al hacer uso de un alimentador líquido.
- 3.10 En el proceso "Stauffer" se utiliza un catalizador en fase vapor

para promover altos rendimientos.

- 3.11 El proceso "Mitsui Toatsu" presenta un catalizador eficiente de lecho fluido que fué desarrollado por la misma compañía.
- 3.12 Las mejoras en el equipo de producción y recuperación de energía, que se presentan en el proceso "Mitsui Toatsu" representa ahorros en el costo de producción.
- 3.13 Además la "Mitsui Toatsu" presenta la separación del catalizador de la corriente de dicloroetano, para evitar los problemas de corrosión.
- 3.14 Por último, otra innovación que presenta el proceso "Mitsui Toatsu" es el paso de la corriente de cloruro de vinilo a través de una columna cáustica para secar y neutralizar la corriente.
- 3.15 El proceso PPG presenta la innovación que consiste en el balance entre el costo de una planta de oxígeno para la sección de oxidación y los ahorros que se obtienen al conseguir un proceso automático, seguro, con baja mano de obra, operación casi libre de corrosión, altos rendimientos, poca limpieza y bajo costo de mantenimiento.
- 3.16 En el proceso "Monsanto" se presenta la innovación de instalar una placa porosa y una serie de ferrules en el reactor de oxidación para obtener una mejor distribución de la carga y mayor

rendimiento de la reacción.

- 3.17 Otra innovación que presenta el proceso "Montanto" consiste en el cambio del recubrimiento de resina epóxica que se localiza en el fondo del reactor por uno de acero inoxidable, ya que el recubrimiento epóxico se deterioraba y tapaba los ferrules distribuidores, bajando por consiguiente el rendimiento de la reacción.
- 3.18 El proceso "Pechiney" presenta una innovación al proceso al obtener cloruro de vinilo y solventes clorados a un costo reducido.
- 3.19 En un proceso muy novedoso de la sociedad belga "Del L' Azote" se cambia la alimentación de etileno por una que utiliza un hidrocarburo líquido.
- 3.20 La innovación tecnológica más reciente fué la realizada a principios de 1971 en un proceso conocido como "Transcat" y en el cual se indica un método a partir de etano para obtener cloruro de vinilo con un ahorro de 1 dolar/lb sobre otras rutas. El proceso emplea una sal catalítica en forma líquida y recircula completamente ácido clorhídrico, dicloroetano, chapopote y otros compuestos clorados, de ésta forma el proceso se ha probado en plantas piloto con capacidad de 100 lbs/día en operación continua de varios meses.

C A P I T U L O I V

VARIACION DE LAS CAPACIDADES DE LAS PLANTAS DEL

MONOMERO DE CLORURO DE VINILO EN LOS

ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA

C A P I T U L O I V

VARIACION DE LAS CAPACIDADES DE LAS PLANTAS DEL
MONOMERO DE CLORURO DE VINILO EN LOS
ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA

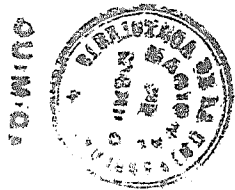
En este capítulo se da una lista de las compañías productoras, localización, capacidad en millones de libras por año, costo en millones de dolares por año, avance de las instalaciones, proceso utilizado y fecha de arranque, con objeto de realizar gráficas de las capacidades y costos respecto al tiempo, así como de las capacidades respecto al costo.

Al estudiar los datos resulta evidente que existe alguna razón por la cual las compañías productoras no muestran informes completos respecto a costos y capacidades; es por esto que las gráficas que se tenían proyectadas no fueron realizadas.

Además, los costos de las plantas varían considerablemente dependiendo de que las unidades de polimerización sean incluidas y de que la producción de la materia prima y sus instalaciones sean consideradas como parte de la planta.

<u>COMPAÑIA</u>	<u>LOCALIZACION</u>	<u>CAPACIDAD</u> <u>MM. LB/AÑO</u>	<u>COSTO</u> <u>MM. DOLLS</u>	<u>AVANCE</u>	<u>PROCESO</u>	<u>ARRANQUE</u>	
ALLIED CHEMICAL & DYE CORP.	Moundsville W.Va	-----	-----	Completa	-----	1956	
	Moundsville W.Va	-----	-----	Completa	-----	1958	
	Baton Rouge, La.	500-600	30.0	Completa	-----	1970	
<hr/>							
AMERICAN CHEMICAL CO.	Watson, Calif.	-----	VCM Solv. Clor	} 7.5	Completa	-----	1960
	Watson, Calif.	-----	VCM Solv. Clor		} 7.5	Completa	-----
	Long Beach, Calif.	100	VCM Solv. Clor	} 7.0	Completa	-----	1960
	Long Beach, Calif.	100	-----		Completa	-----	1966
<hr/>							
AIR REDUCTION CO. AND MASTIC TILE CORP.	Calvert City, Ky	-----	VCM PVC 10		Completa	-----	1960
<hr/>							
	Calvert City, Ky	-----	6		Completa	-----	1953
B.F. GOODRICH CHE MICAL CO.	Calvert City, Ky	400	-----		Completa	-----	1965
	Calvert City, Ky	1,000	-----		Completa	-----	1968

<u>COMPAÑIA</u>	<u>LOCALIZACION</u>	<u>CAPACIDAD</u> <u>MM. LB/AÑO</u>	<u>COSTO</u> <u>MM. DOLLS.</u>	<u>AVANCE</u>	<u>PROCESO</u>	<u>ARRANQUE</u>
CONTINENTAL OIL AND STAUFFER CHEM.	Lake Charles, La.	600	-----	Completa	Stauffer	1968
DIAMOND ALKALI	Deer Park, Tex	50	10	Completa	Scientific Design	1959
	Deer Park, Tex	100	-----	Completa	-----	1962
DOW CHEMICAL CO.	Plaquemine, La	-----	30	Completa	-----	1960
	Plaquemine, La	-----	VCM Solv. Chlor } 1.7	Completa	-----	1967
	Freeport, Tex.	600	-----	Completa	-----	1960
	Oyster Creek, Tex.	800	20	Completa	-----	1972
ETHYL CORP.	Baton Rouge, La	-----	-----	Completa	-----	1958
	Baton Rouge, La	-----	VCM EDC	Completa	-----	1969
	Houston, Tex.	50	-----	Completa	-----	1962
	Houston, Tex.	-----	-----	Completa	-----	1966



<u>COMPAÑIA</u>	<u>LOCALIZACION</u>	<u>CAPACIDAD</u> <u>MM. LB/AÑO</u>	<u>COSTO</u> <u>MM. DOLLS.</u>	<u>AVANCE</u>	<u>PROCESO</u>	<u>ARRANQUE</u>
	Baton Rouge, La.	150	-----	Completa	-----	1961
	Geismar, La.	150	-----	Completa	-----	1963
MONOCHEM, INC.	Geismar, La.	120	-----	Completa	-----	1966
	Texas City, Tex.	-----	7.3	Completa	-----	1953
	Texas City, Tex.	Exp.150	-----	Completa	-----	1961
MORNINGSTAR-PAIS LEY	Clifton, N.J.	-----	-----	Completa	-----	1959
	Pajaritos, Ver.	44	-----	Completa	Shell	1966
PETROLEOS MEXICA NOS	Pajaritos, Ver.	154	16.0	en construcción	Scientific Design 1973 (MONSANTO)	

<u>COMPANIA</u>	<u>LOCALIZACION</u>	<u>CAPACIDAD</u> <u>MM. LB/AÑO</u>	<u>COSTO</u> <u>MM. DOLLS.</u>	<u>AVANCE</u>	<u>PROCESO</u>	<u>ARRANQUE</u>
PITTSBURGH PLATE GLASS	Lake Charles, La.	330	-----	Completa	P.P.G.	1967
SHELL CHEMICAL CO.	Houston, Tex.	750	14.0	Completa	Stauffer	1971
SIMPSON COAL CHEMICAL	Natchez, Miss.	-----	VCM NH ₃ ACETI- LENO } 20.0	Completa	-----	1956
TENNECO CHEMICAL	Houston, Tex	200	30	Completa	-----	1962
TENNESSEE GAS TRANSMISSION CO.	Houston, Tex	-----	-----	Completa	-----	1962

<u>COMPAÑIA</u>	<u>LOCALIZACION</u>	<u>CAPACIDAD MM.LB/AÑO</u>	<u>COSTO MM.DOLLS</u>	<u>AVANCE</u>	<u>PROCESO</u>	<u>ARRANQUE</u>
THOMPSON CHEMICAL CO	Aberdeen, Miss.	-----	-----	Completa	-----	1965
VULCAN MATERIALS	Geismar, La.	-----	1.0	Completa	-----	1970
WYANDOTTE CHEMICAL CORP.	Geismar, La.	150	-----	Completa	-----	1967

CAPITULO V

ASPECTOS ECONOMICOS

CAPITULO V

ASPECTOS ECONOMICOS

5.1 Economía de escalas

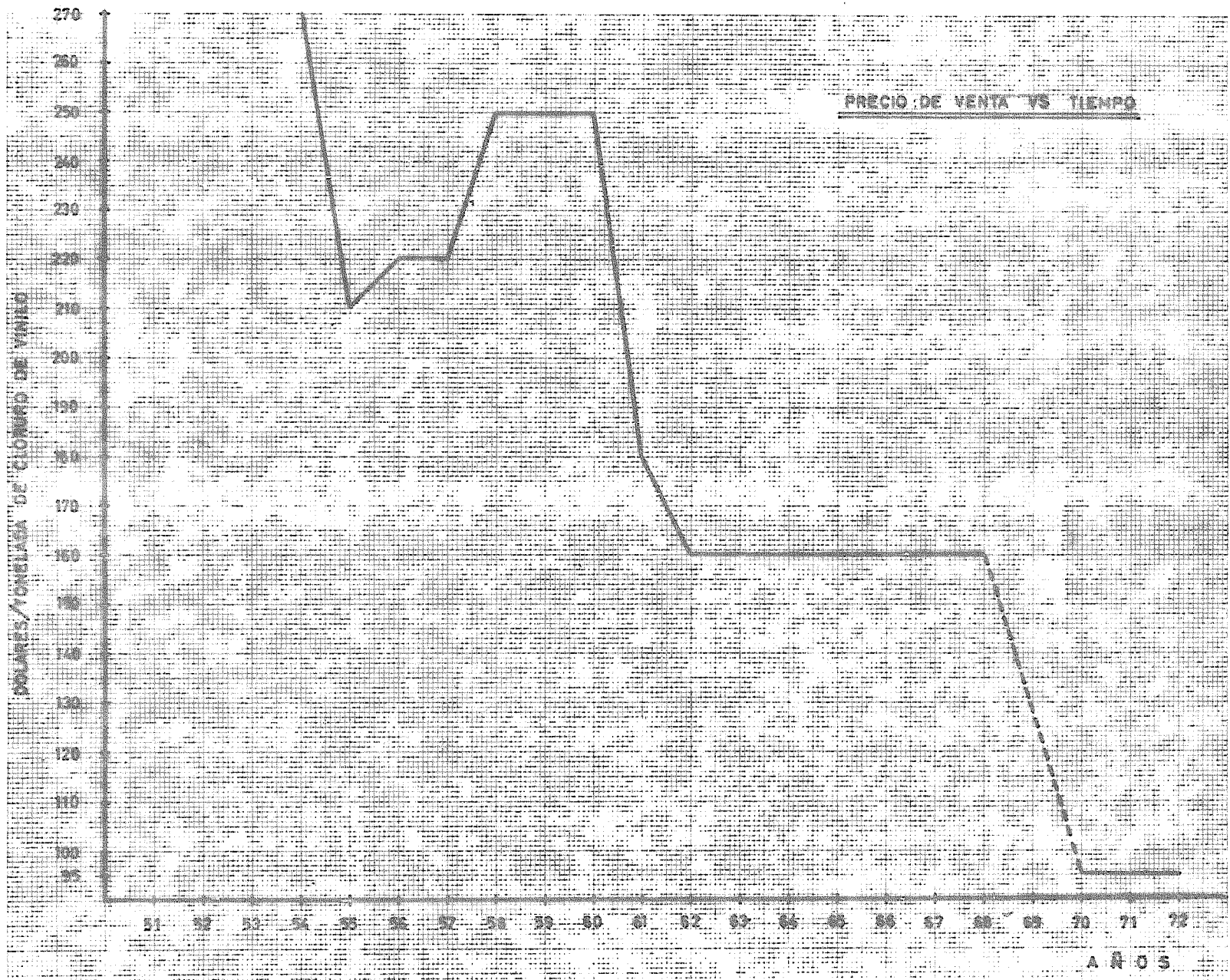
La popularidad de los vinilos depende en gran parte de su versatilidad en relación a sus propiedades físicas y a la facilidad para procesarlos en máquinas para la fabricación de artefacto de plástico y hule.

De esta forma el mercado del cloruro de vinilo ha aumentado -- considerablemente ya que de 250 millones de libras por año --- que se producian en los Estados Unidos de Norteamérica la producción alcanzó en 1971 la cifra de 5,065 millones de libras - por año, calculándose que en 1975 la demanda será de 6,500 millones de libras; por consiguiente el crecimiento del mercado ha causado un aumento en el tamaño de las plantas, el cual debido a las nuevas técnicas de proceso y construcción da por resultado una disminución de la inversión respecto al tamaño de las plantas, dando un producto de menor costo, tal como se observa a continuación:

<u>T I E M P O</u>	<u>P R E C I O</u>
<u>AÑOS</u>	<u>DLLS/TON DE CLORURO DE VINILO</u>
1950	- - -
1951	- - -
1952	- - -
1953	- - -
1954	270.0
1955	210.0
1956	220.0
1957	220.0
1958	250.0
1959	250.0
1960	250.0
1961	179.0
1962	160.0
1963	160.0
1964	160.0
1965	160.0
1966	160.0
1967	160.0
1968	160.0
1969	- - -
1970	95.0
1971	95.0
1972	95.0

De esta forma se observa que existió una gran baja de precios en el --
año de 1961 y 1970 debido a dos factores:

- a) construcción de plantas con mayores capacidades
- b) la reducción del costo de la materia prima.



5.2 Producción de cloruro de vinilo en México.

El complejo petroquímico de Pajaritos, Ver., constituye el centro de desarrollo de los derivados del etileno hacia importantes materias primas, tales como acetaldeído, cloruro de vinilo, dicloroetano y óxido de etileno, con aplicación en la producción de importantes productos químicos, como ácido acético, cloruro de polivinilo, etc.

En el país, la producción de cloruro de vinilo se inició en 1966 con una capacidad nominal de 19,500 toneladas/año, en 1970 se alcanzaron 18,767 toneladas y en 1971 21,119 toneladas, teniendo una diferencia de 2,352 toneladas y un aumento sobre 1970 del 12.53%, las ventas de cloruro de vinilo para esos años son respectivamente 88.2 y 122.7 millones de pesos y una variación respecto a 1970 del 39.11%

Actualmente se construye en Pajaritos, Ver. una planta con capacidad nominal de 70,000 toneladas/año, que empezará a funcionar aproximadamente a fines de 1973 con un diseño de la Compañía Química Monsanto.

CAPITULO VI

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

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De la presente tesis se observa que los principales problemas que limitan el desarrollo de la industria petroquímica en los países en desarrollo son principalmente la falta de experiencia y los mercados locales relativamente pequeños.

Del primer factor se observa que la ausencia de medios tecnológicos -- fuerza a la industria a trabajar bajo concesiones, licencias o regalías por los procesos desarrollados en países altamente industrializados, -- resultando un aumento apreciable en el costo del producto.

Del segundo factor se observa que los mercados locales relativamente -- pequeños hacen anti-económica la operación de las plantas, ya que la -- inversión de capital/tonelada de productos disminuye marcadamente con-- forme se aumenta la capacidad de producción, de ahí la imposibilidad -- de que países en desarrollo puedan competir favorablemente con aque--- llos que cuentan con grandes mercados internos, aún cuando los prime-- ros cuenten con mano de obra relativamente barata, pudiéndose decir -- que la mano de obra no juega un papel en la industria petroquímica tan decisivo como la capacidad de la planta, que a su vez es función del -- mercado local y del ritmo de crecimiento. El mercado potencial queda-- reflejado en parte por las importaciones actuales y las tendencias mun-- diales de consumos; en nuestro país las importaciones de cloruro de vi

nilo proceden de los Estados Unidos de Norteamérica, siendo los principales proveedores Dow, Shell y Ethyl con un total de 44,122 toneladas para el período comprendido entre el 1o. de agosto de 1972 y el 31 de julio de 1973, observándose que la capacidad de la nueva planta instalada por Petróleos Mexicanos está bien calculado para resolver momentáneamente la fuga de divisas, ya que según la tendencia de los consumos se considera que para 1975 se rebasará la capacidad total de producción.

Si observamos la relación actual que guarda la importación de este producto contra el consumo del producto nacional se ve que aproximadamente es de 2: 1 y que con la nueva planta se eliminará la importación, por lo tanto se recomienda ir estudiando la instalación de otra planta de mayor capacidad que resuelva el problema que se volverá a plantear en 1975. La capacidad de la planta debe ser cuando menos de 100,000 toneladas/año para que su operación esté dentro de un nivel económico y además la tendencia de consumo no debe ser muy ascendente para poder amortizar la inversión antes de que la planta este fuera de capacidad.

Ahora, si tomamos en cuenta el problema que representa la selección actual de un tipo de proceso adecuado para México, se observa que el más adecuado es aquel que utiliza como materia prima al etileno, ya que -- un análisis nos indica que el proceso a partir de acetileno esta en -- franca desventaja económica y tecnológica, de igual forma, el proceso a partir de nafta no es recomendable actualmente, debido a que su pro-

ducción solamente alcanza para cubrir las necesidades inmediatas, además de que su calidad está bien definida y con los procesos existentes en México no se puede obtener; la materia prima que se requiere para el tipo de proceso propuesto puede provenir de Reynosa, Tamaulipas o de Pajaritos, Veracruz, donde Petróleos Mexicanos comenzó a funcionar a fines de 1972 una nueva planta con capacidad de 182,000 toneladas/año. También es de hacer notar que el período de arranque de la planta de cloruro de vinilo que construye Petróleos Mexicanos es de 6 años contados a partir de 1968, año en el cual se inició la negociación de la licencia, de tal forma que en ese año ese proceso era el más adecuado para el país, ya que se tomaron en cuenta factores tales como materia prima, rendimiento, costo, experiencia en alguna área determinada del proceso, etc., el período de arranque fué demasiado largo debido a que la inversión oficial dió prioridad a aquellas plantas (por ejemplo amoníaco) que proporcionaban un beneficio directo al pueblo.

Ahora bien, considero que el principal factor limitante del proceso a partir de etileno se encuentra en el reactor de oxiclорación, por lo tanto si se quiere mejorar el proceso, la sección que más se debe estudiar deberá ser está.

Finalmente, aún cuando la investigación y la ciencia hayan producido en otros países procesos y productos altamente perfeccionados y que

en nuestro medio o en los países en desarrollo el esfuerzo a realizar tecnologías es grande no deberá ser disculpa para importar permanentemente la investigación, ya que se observa que los progresos realizados en la obtención del cloruro de vinilo se debe al esfuerzo canalizado de la investigación tanto en el aspecto fundamental como en el terreno de las aplicaciones, es por ello que el camino recomendable para México es investigar para mejorar o simplificar los procesos existentes, - desarrollar procesos totalmente nuevos y crear nuevos usos en los cuales se requieran estos materiales; en conclusión, es necesario desarrollar la ciencia en cada medio para que la tecnología pueda seguir siendo vital y creciente ya que una dependencia técnica eterna puede conducirnos a una dependencia económica y en el peor de los casos a una dependencia política.

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

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

Oil Paint and Drug Reporter
Schneil Publishing Company, Inc.
3a. Edición, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Enero 25, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Febrero 22, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Marzo 29, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Abril 26, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Mayo 31, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Junio 28, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Julio 26, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Agosto 30, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Septiembre 27, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Octubre 25, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Noviembre 29, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Diciembre 27, 1971

Oil Paint and Drug Reporter
Enero 31, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Febrero 28, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Marzo 27, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Abril 24, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Mayo 29, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Junio 26, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Julio 31, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Agosto 28, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Septiembre 25, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Octubre 30, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Noviembre 27, 1972

Oil Paint and Drug Reporter
Diciembre 25, 1972

Petroleum Refiner
Julio 54, V 33, No. 7

Petroleum Refiner
Octubre 57, V 36, No. 10

Petroleum Refiner
Noviembre 57, V 37, No. 11, P. 289, 305

Petroleum Refiner
Julio 58, V 37, No. 7

Petroleum Refiner
Enero 59, V 38, No. 1

Petroleum Refiner
Noviembre 59, V 38, No. 11, P. 306

Petroleum Refiner
Abril 60, V 39, No. 4

Petroleum Refiner
Enero 61, V 40, No. 1

Hydrocarbon Processing
Julio 62, V 41, No. 7

Hydrocarbon Processing
Septiembre 63, V 42, No. 9

Hydrocarbon Processing
Noviembre 1964, V 43, No. 11, P. 140

Hydrocarbon Processing
Noviembre 65, V 44, 11 P. 198, 288, 289, 290

Hydrocarbon Processing.
Enero 66, V 45, No.1

Hydrocarbon Processing
Enero 67, V 46, No. 1

Hydrocarbon Processing
Mayo 67, V 46, No, 5

Hydrocarbon Processing
Septiembre 67, V 46, No. 9

Hydrocarbon Processing
Junio 68, V 47, No. 6

Hydrocarbon Processing
Junio 69, V 48, No. 6

Hydrocarbon Processing
Junio 70, V 49, No. 6

Hydrocarbon Processing
Octubre 70, V 49, No. 10

Hydrocarbon Processing
Noviembre 71, V 50, No. 11, P. 220, 223

Chemical Engineering
Diciembre 1950, P. 102, 103

Chemical Engineering
Agosto 1952, P. 240

Chemical Engineering
Febrero 53

Chemical Engineering
Enero, 54

Chemical Engineering
Septiembre, 56

Chemical Engineering
Mitad Septiembre, 56

Chemical Engineering
Noviembre, 56

Chemical Engineering
Mayo 4, 59

Chemical Engineering
Octubre 17, 60

Chemical Engineering
Abril 17, 61

Chemical Engineering
Octubre 29, 62

Chemical Engineering
Abril 15, 63

Chemical Engineering
Octubre 11, 63

Chemical Engineering
Abril 26, 65

Chemical Engineering
Noviembre 8, 1965, P. 245, 246

Chemical Engineering
Octubre 24, 66

Chemical Engineering
Noviembre 21, 1966, P. 102, 104

Chemical Engineering
Octubre 9, 67

Chemical Engineering
Noviembre 1967, V 46, No. 11, P. 243

Chemical Engineering
Abril 22, 1968, P. 142, 144

Chemical Engineering
Octubre 17, 68

Chemical Engineering
Abril 6, 70

Chemical Engineering
Marzo 8, 1971, P. 51

Chemical Engineering
Octubre 18, 1971, P. 105, 107

Chemical Engineering Progress
Enero 1965, V 46, No. 1, P. 21, 26

Memoria de Labores
Petróleos Mexicanos
1971, P. 80, 88

Industrias Chemicals
W. L. Faith
D.B. Keyes
R. L. Clark
John Wiley and Sons, Inc.
(Second Edition)

Industria Química Panamericana
Volumen 2, Número 5
Nov/Diciembre 1972

INDICE DE DIAGRAMAS Y
GRAFICAS

INDICE DE DIAGRAMAS Y GRAFICAS

Figura 1.1	Diagrama del Proceso Naugatuck
Figura 1.2	Diagrama del Proceso Scientific Design
Figura 1.3	Diagrama del Proceso Shell
Figura 1.4	Diagrama del Proceso Goodrich
Figura 1.5	Diagrama del Proceso Fluor
Figura 1.6	Diagrama del Proceso Toyo Soda
Figura 1.7	Diagrama del Proceso Stauffer
Figura 1.8	Diagrama del Proceso Mitsui Toatsu
Figura 1.9	Diagrama del Proceso PPG
Figura 1.10	Diagrama del Proceso Monsanto
Figura 1.11	Diagrama del Proceso Pechiney
Figura 1.12	Diagrama del Proceso Dianor
Figura 1.13	Diagrama del Proceso D ^s L ⁱ Azote
Figura 5.1	Gráfica Precio de Venta del Cloruro de Vinilo Contra Tiempo