

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**



**ESTUDIO DE LAS INNOVACIONES TECNOLOGICAS**  
**EN LA PRODUCCION DE FORMALDEHIDO**

158

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS**

**MEXICO, D. F.**

**1 9 7 5**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

CLAS. Tesis  
ADQ. 1975  
FECHA  
PROC. 117-154



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE  
SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: Guillermo Carsolio Pacheco

VOCAL: José Giral Barnés

SECRETARIO: Antonio Frías Mendoza

1o. SUPLENTE: Jorge Martínez Montes

2o. SUPLENTE: Oscar E. Ruíz Carmona

Sitio donde se desarrolló el Tema:

Biblioteca Facultad de Química

Nombre Completo y firma del sustentante:

Carlos Guzmán de las Casas

Nombre completo y firma del Asesor del Tema:

Antonio Frías Mendoza

- - -

# C O N T E N I D O

## INTRODUCCION

## OBJETIVOS

## CAPITULO I PROCESOS EXISTENTES

### A) Condiciones Generales

#### I. Producción de Formaldehído a partir de Metanol

Mecanismo de Reacción

Termodinámica de la Reacción

#### II. Producción de Formaldehído por oxidación directa de gases de Hidrocarburos

Oxidación de Metano

Oxidación de gases de Hidrocarburo de mayor peso molecular. Técnicas de operación.

#### III. Manufactura de formaldehído a partir de eter dimetílico

### B) Clasificación de los Procesos

### C) Descripción de los Procesos Existentes

Proceso: Imperial Chemical Industries

" DEGUSSA

" Uhde

" Karl-Fischer-Borden Co.

" Monsanto Co.

[ " Phoenix Industrial Processes Inc. ]

" Badische Anilin & Soda Fabrik A G.

" Spencer Chemical Co.

" CdF Chimie

[ " Lummus Co. ]

[ " Nissui Topsoe ]

Proceso: Montecatini

- " Formox - Reichhold
- " CdF Chimie-Instituto Frances del Petroleo
- " Mc Carthy Chemical Co.
- " Celanese Corporation of America
- " Akita Petrochemicals Co. LTD

## CAPITULO II FACTORES LIMITANTES E INNOVACIONES TECNOLOGICAS

A) Desarrollo Histórico de los procesos

- i) A partir de Metanol
- ii) " " de Hidrocarburos
- iii) " " de Eter Metílico

B) Factores Limitantes

I. Procesos a partir de Metanol

Explosividad mezclas Metanol-aire

Temperatura de reacción-transferencia de calor en el reactor

Selectividad del catalizador

Vida del catalizador

Enfriamiento de los productos de reacción

Gas de salida del sistema de absorción-lavado

Corrosión y contaminación

Formación del polímero-pérdidas del formaldehído en solución

Eliminación de ácido fórmico

II. Procesos a partir de Hidrocarburos

Control de la temperatura de reacción-transferencia de calor

Descomposición de los productos de reacción

Selectividad-distribución de los productos de la reacción

Separación mezcla de productos pureza deseada

Corrosión y contaminación

### III Procesos a partir de eter metílico

Temperatura de reacción-transferencia de calor en el reactor

Explosividad mezclas eter-aire.

Enfriamiento productos de reacción

Selectividad del catalizador

Vida del catalizador-pureza de la alimentación

#### C) Innovaciones Tecnológicas

##### I. Procesos a partir de metanol

Explosividad mezclas Metanol-Aire

a) Operación fuera del rango explosivo

b) Prevención de una explosión

Temperatura de reacción-transferencia de calor en el reactor

a) Control Automático de la temperatura

b) Diseño especial del reactor

c) Uso de un lastre térmico

Selectividad del catalizador

a) Desarrollo de nuevos catalizadores

b) Eliminación de puntos calientes

c) Operación en la temperatura óptima

d) Operación en el espacio-velocidad óptimo

Vida del catalizador

a) Desarrollo de nuevos catalizadores

b) Sistema de purificación del aire

c) Uso del evaporador de metanol como rectificador

Enfriamiento de los productos de reacción

a) Diseño del reactor

b) Enfriamiento súbito

Gas de salida del Sistema Absorción- Lavado

a) Eficiencia sistema Absorción-Lavado

b) Combustión gases de salida

Corrosión y Contaminación

a) Materiales de construcción

Formación del polímero-pérdidas del Formaldehído en solución

a) Condiciones

Eliminación del ácido fórmico

a) Uso de una resina intercambiadora

#### USO DEL CALOR DE REACCION

#### II. Procesos a partir de Hidrocarburos

a) Temperatura

b) Presión

c) Composición de la alimentación

d) Concentración de oxígeno

e) Tiempo de contacto

#### III. Procesos a partir de eter metílico

Temperatura de reacción - transferencia de calor en el reactor

a) Diseño especial del reactor

Explosividad Mezclas eter-aire

a) Operación fuera del rango explosivo



Enfriamiento de los productos de reacción

a) Enfriamiento súbito

Selectividad del catalizador

Vida del catalizador - Pureza de la alimentación

D) Posibles Futuras Innovaciones

Procesos a partir de Metanol

1. Mejoras al catalizador
2. Combinación de ambos catalizadores
3. Uso de oxígeno en vez de aire
4. Uso de un lecho fluidizado
5. Mejoras en el control de la temperatura en el reactor
6. Mejor balance energético

Procesos a partir de Hidrocarburos

Procesos a partir de Eter Metílico

### CAPITULO III ASPECTOS ECONOMICOS

A) Producción, Mercado y Precio

B) Materia Prima

Metanol

Hidrocarburos de bajo peso molecular

Eter metílico

C) Costos

A partir de metanol

A partir de Hidrocarburos

A partir de Eter metílico

D) Posibles criterio de Selección

CONCLUSIONES

APENDICE

A) Antecedentes Históricos del Formaldehido

B) Propiedades Físicas

C) Propiedades Químicas

D) Usos

BIBLIOGRAFIA

DIAGRAMAS DE FLUJO.

- - -

INTRODUCCION

## INTRODUCCION

En cualquier país para la instalación de una planta de fabricación de un producto químico es necesario saber cuales son las alternativas posibles, para poder seleccionar la mas adecuada a nuestras necesidades. Es por ésto que es necesario hacer un estudio de los diferentes procesos y de las innovaciones tecnológicas que han sufrido en su desarrollo, con esta información ya es posible hacer una selección mas adecuada.

En un país en vías de desarrollo como el nuestro, se presentan 3 alternativas para la obtención de la tecnología:

- 1.- Importar la tecnología y el asesoramiento
- 2.- Adaptar una de las tecnologías
- 3.- El desarrollo de una tecnología propia

Para la economía nacional las opciones más convenientes son la segunda y la tercera, con la desventaja de que, por los factores de tiempo, inversión y material humano necesario no son siempre recomendables. De ahí que la primera opción puede ser la adecuada. Debido a que esta tecnología proviene totalmente del extranjero es necesario hacer un estudio previo para conocer que es lo que existe.

Este trabajo no es un ante-proyecto para la instalación mediata o inmediata de una planta en México sino que es un estudio bibliográfico sobre los procesos disponibles y los factores que influyen en ellos. Se escogió a los Estados Unidos de Norteamérica como referencia base para el estudio por contar con la información suficiente y ser un país representativo de economía desarrollada.

OBJETIVOS

## OBJETIVOS

Los objetivos que se persiguen en este trabajo son:

1. Describir y analizar los procesos existentes en la producción de formaldehído desde 1950 a la fecha.
2. Determinar los factores limitantes en cada uno de ellos así como el desarrollo de sus innovaciones tecnológicas.
3. Haciendo uso de la información recopilada encontrar las causas de las modificaciones tecnológicas y que es lo que se espera en el futuro desde el punto de vista tecnológico en la producción de formaldehído.
4. En base al estudio del material plantear las bases de los distintos criterios de selección de un proceso.

CAPITULO I

PROCESOS EXISTENTES

## I PROCESOS EXISTENTES

### a) Condiciones generales:

En la actualidad el formaldehído es producido principalmente a partir de Metanol y solo una pequeña parte se produce por la oxidación directa de gases de hidrocarburos. Existen en la literatura numerosas patentes acerca de muy variados métodos de obtención, tales como la oxidación catalítica de acetona líquida, hidrogenación de óxidos de carbón, descomposición pirolítica de formatos etcetera. (En el Capítulo III se discutirá sobre alguno de ellos) pero ninguno de ellos había sido llevado a su explotación comercial hasta que en 1966 Akita Petrochemicals Co. LTD. de Tokio dió a conocer un nuevo proceso a partir de eter dimetílico comenzando la instalación de una planta; su aporte a la producción total es muy pequeño.

En 1948 cerca del 20% del formaldehído manufacturado en USA fué hecho por oxidación de hidrocarburos, sin embargo debido al crecimiento en los procesos a partir de metanol en 1960 el porcentaje fué de solo 14% a pesar de que en ese lapso la producción se triplicó.

### 1) Producción de formaldehído a partir de metanol

Los procesos para la producción de formaldehído a partir de metanol fueron los primeros que se desarrollaron y continúan siendo la mayor fuente del formaldehído comercial.

En general se llevan a cabo pasando una mezcla de vapores de metanol y aire caliente (en algunos procesos también se alimenta vapor de agua al reactor), sobre un lecho catalítico fijo caliente a presión aproximadamente atmosférica y posteriormente la absorción de los gases con agua para obtener la solución acuosa del formaldehído. Los procesos a partir de metanol dan esencialmente un producto de formaldehído puro pero conteniendo algo de metanol (dependiendo del tipo de catalizador) y pequeñas cantidades de ácido fórmico.

La preparación de formaldehído por la acción del oxígeno sobre metanol lí-



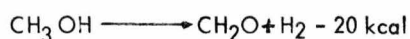
quido en presencia de un complejo de nitrato cúprico se describe en la patente de US Patent 2, 883, 426 de 1960 a Shell Development Co. También en la literatura se encuentra la producción de formaldehído a partir de metanol bajo la acción de ultra sonido, radiación gama y material fisionable; pero ninguno de estos procesos se ha aplicado en forma industrial, y aparentemente jamás serán competitivos.

#### Mecanismo de Reacción.-

La formación de formaldehído a partir de metanol y aire se creía primeramente que era un proceso de oxidación en fase gas como lo indica la siguiente reacción.:



Este mecanismo aun se acepta cuando se usa un catalizador de óxidos metálicos. Sin embargo, los estudios del mecanismo de la reacción y los productos obtenidos en los procesos catalizados por metales, demostraron que bajo estas condiciones uno u otro es una deshidrogenación, seguida por oxidación del hidrógeno a la conversión que dé el oxígeno que está presente en la mezcla gaseosa (ésto se ha discutido en varias patentes):



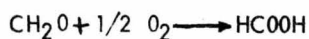
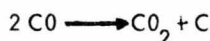
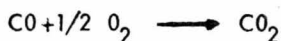
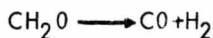
O bien, se puede dar una combinación de ambas reacciones, deshidrogenación y oxidación. Las reacciones de oxidación suministra el calor necesario para hacer que el proceso no necesite energía adicional, también se cree que hace que permanezca activo el catalizador a la vez que provoca el desplazamiento a la derecha, del equilibrio en la reacción de deshidrogenación. <

Estudios hechos en Alemania dieron la evidencia de que el proceso catalizado con plata debería depender exclusivamente de la deshidrogenación, la combustión del hidrógeno neutraliza la naturaleza endotérmica de esta reacción, este trabajo también nos indica que la temperatura en la superficie de la plata es un factor más impor-

tante en la determinación del rendimiento de formaldehído que la relación exacta metanol-aire.

Esto también se demuestra por el hecho de que si la temperatura de reacción es elevada por el precalentamiento de los gases de alimentación o bien por el aislamiento del reactor, el rendimiento se incrementa practicamente la misma cantidad que se obtendría efectuando un aumento similar en la temperatura por el uso de oxígeno adicional. Sin embargo, hay un mínimo irreducible de la cantidad de oxígeno que se requiere pues si el calentamiento se excede se llega a la descomposición del metanol y del formaldehído. Los cálculos del rendimiento basados unicamente en la deshidrogenación muestran una variación sistemática en la temperatura mientras que los cálculos basados en la oxidación y deshidrogenación muestran unas variaciones que no se han podido predecir.

Las reacciones secundarias incluyen la destrucción o combustión directa del metanol reaccionante y la degradación y/o combustión del formaldehído producido. Básicamente en cualquier caso primeramente se forma el formaldehído y despues se transformará en monóxido de carbono e hidrógeno, parcial o totalmente estas reacciones son:



La reacción I (descomposición térmica del formaldehído) se lleva a cabo a muy bajas velocidades a 300° C. pero aumenta considerablemente a temperaturas superiores a los 400°C.

Bajo ciertas condiciones, generalmente despues del reactor, otras dos reacciones intervienen:



La formación de formaldehído por la deshidrogenación del metanol ya fué estudiada en 1910 por Sabatier quien demostró que se trataba de una reacción reversible. Mas recientemente, Newton y Dodge determinaron cuantitativamente la relación de equilibrio para esta reacción y encontraron que:

$$K = \frac{P_{\text{CH}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CH}_3\text{-OH}}} \text{Anti Log} \left[ 15 \frac{4600}{T} + 6.470 \right]$$

De esta ecuación es posible calcular las condiciones de equilibrio a presión atmosférica, la deshidrogenación de los vapores de metanol a formaldehído hidrogeno serían cerca de 50% a 400° C., 90%, a 500° C. Estos rendimientos no son realmente obtenidos por la deshidrogenación sola puesto que en la ausencia de aire esta reacción es relativamente lenta comparada con la rapidez de descomposición del formaldehído de monóxido de carbono a hidrógeno. En realidad un proceso que se base exclusivamente en la deshidrogenación del metanol nos daría un producto de formaldehído anhidro y sustancialmente hidrógeno puro, siempre y cuando no se descompusiese el formaldehído formado, se ha intentado el desarrollo de catalizadores con esas características, todas las investigaciones sobre catalizadores de esta reacción han buscado la disminución de las reacciones secundarias. O sea un aumento en la selectividad y variando tanto los catalizadores como las condiciones de reacción.

Termodinámica de la Reacción. -

En la tabla siguiente se ve la magnitud termodinámica de las principales reacciones; se dan calores de reacción (en kilo calorías) a presión constante para las reacciones que se llevan a cabo en la manufactura de formaldehído:

*hasta aquí -> poso de pagina (16)*

Ecuación Química	TEMPERATURA °K							
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}-\text{CHO} + \text{H}_2$	-21.5	-21.8	-22.0	-22.1	-22.2	-22.3	-22.4	-22.4
$\text{H}-\text{CHO} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{C} + \text{H}_2$	-2.2	-2.6	-2.8	-3.0	-3.1	-3.1	-3.1	-3.0
$\text{CH}_3\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}}$	36.8	36.7	36.7	36.8	36.9	36.9	37.0	37.1
$\text{H}-\text{CHO} + 1/2 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{C} + \text{H}_2\text{O}}$	56.1	55.9	55.9	55.9	56.0	56.1	56.3	56.5
$\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{C} + \text{H}_2\text{O}} \text{CO}_2$	67.80	67.79	67.76	67.70	67.64	67.55	67.45	67.85

### II) Producción de Formaldehído por Oxidación directa de gases de hidrocarburo

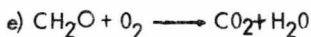
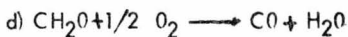
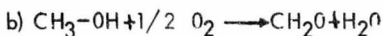
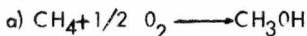
Los procesos de oxidación de hidrocarburos involucran la reacción controlada del gas del hidrocarburo con aire o bien oxígeno, seguidos por un enfriamiento repentino y condensación de los productos, generalmente por lavado con agua para darnos una solución cruda, la cual deberá ser refinada para separar el formaldehído de los otros productos. Estos últimos incluyen metanol, metilal, acetaldehído, N-propanol, isopropanol, propinaldehído, acetona, alcoholes butílicos, glicoles de 2 y 3 carbonos, tetrahidrofurano, varios ácidos orgánicos, etc. El formaldehído no es el producto principal en la mayor parte de estos procesos petroquímicos, la relación de los varios productos va a depender de dos factores: 1) Los hidrocarburos usados como materias primas. 2) Las técnicas usadas en las reacciones. En base a la materia prima se han presentado dos tipos de procesos que son la oxidación de metano y la oxidación de gases de hidrocarburos mayores, básicamente propano y butano.

#### Oxidación de Metano.-

A pesar de que el metano es el gas de hidrocarburo más simple y podría esperarse que diera un formaldehído sin contaminación con otros productos orgánicos más complejos, su oxidación parcial es extremadamente difícil.

Se ha demostrado que no se oxida a velocidades apreciables abajo de 600°C mientras que, como anteriormente se había mencionado el formaldehído se empieza a descom-

poner a temperaturas considerablemente abajo de ésta. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Los estudios han demostrado que la dificultad principal radica no tanto en prevenir la descomposición térmica (c) sino en controlar la reacción de oxidación (d)

En general la producción del formaldehído excede bastante a la del metanol a presiones ordinarias. La formación de metanol en lugar de formaldehído es favorecida por el uso de altas presiones y relaciones pequeñas de aire a metano. Estudios del mecanismo y la cinética de esta reacción usando átomos de carbono marcados demostraron que bajo las condiciones de régimen permanente y a presión atmosférica el metano se convierte a metanol. En vista de todas las reacciones secundarias la exposición de los gases a la temperatura de reacción deberán ser muy breves, y por lo tanto solo una pequeña parte del metano es convertido a formaldehído en cada paso.

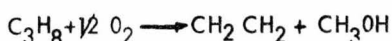
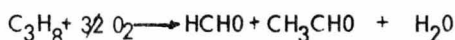
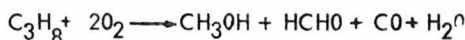
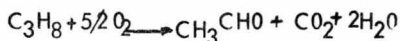
Procesos comerciales de manufactura de formaldehído basados en la oxidación de metano sustancialmente puro no han sido desarrollados en los Estados Unidos, existen referencias de dos procesos comerciales alemanes.

#### Oxidación de Gases de Hidrocarburos de Mayor peso molecular.

En los procesos industriales para la producción de formaldehído a partir de Hidrocarburos en los Estados Unidos se ha usado principalmente, la oxidación directa de hidrocarburos gaseosos conteniendo más de un átomo de carbono. La oxidación de etano, propano y butano puede ser controlada para dar formaldehído bajo condiciones similares a las empleadas con el metano. En general los gases de hidrocarburos mayores pueden ser oxidados a temperaturas mucho menores que el metano o aun el etano y velocidades

mas favorables de reacción pueden ser obtenidas a temperaturas a las cuales aldehidos cetonas y alcoholes puedan ser aislados sin pérdidas prohibitivas debidas a la descomposición

Se han publicado numerosas investigaciones de la producción de formaldehido a partir de metano, propano y mezclas de hidrocarburos que se encuentran en el gas natural. Pero los procesos que han tenido mayor uso comercial son los basados en LPG (Liquefied Petroleum Gas); que es basicamente propano y butano. Obviamente se obtienen una gran variedad de productos por ejemplo las principales reacciones en la oxidación de propano son las siguientes:



La finalidad es MAXIMIZAR los rendimientos de los tres productos mas útiles formaldehido, acetaldehido y metanol

#### Técnicas de Operación.

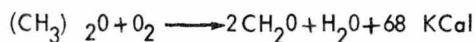
Cuando menos tres técnicas se han usado en operación comercial. Estas incluyen: a) Oxidación catalítica en la fase vapor, b) Oxidación no catalítica en la fase vapor y c) Oxidación en la fase líquida; para la obtención de formaldehido unicamente a y b (la posibilidad c, tan solo experimentalmente) La catálisis ha sido tanto homogénea como heterogénea.

#### III Manufactura de Formaldehido a partir de Eter Dimetilico

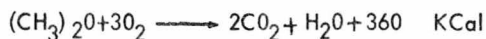
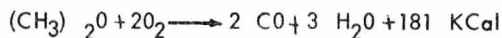
Durante la producción de metanol (dependiendo del tipo de proceso) aproximadamente un 2% en peso de eter dimetilico es coproducido

Para aprovechar este eter que se separa del metanol, se desarrolló un proceso para obtener formaldehido a partir de él.

La reacción de manufactura de formaldehído por oxidación del éter dimetílico es considerablemente exotérmica como se muestra en la siguiente fórmula:



Simultáneamente las reacciones secundarias para producir monóxido y bióxido de carbono son aun mas exotérmicas:

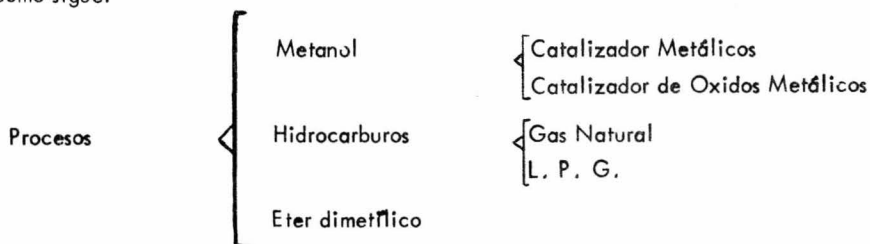


De aquí es muy importante que el diseño del reactor para el proceso industrial se haga de tal manera que el calor de la reacción sea fácilmente removible. De aquí que el proceso se lleve a cabo en un reactor multitubular, de lecho fijo.

El proceso se lleva a cabo en fase gaseosa oxidando el éter dimetílico con aire y posteriormente absorbiendo en agua el formaldehído. Debido a lo exotérmico del proceso es posible usar este calor para generar vapor.

#### B) Clasificación de los procesos

\* Los procesos industriales en orden de importancia, son: el de a partir de metanol, a partir de hidrocarburos y a partir de éter dimetílico, su clasificación quedaría como sigue:



Los procesos del metanol son, como ya dijimos la base de la producción de formaldehído; los catalizados por metales usan actualmente cristales de plata pura con algunas impurezas para mejorarlos; antiguamente se usó cobre. Los procesos basados en oxidos metálicos principalmente óxidos de fierro y molibdeno.

#### C) Descripción de los Procesos existentes.

Dentro del tipo de procesos a partir del metanol utilizando catalizadores me-

tálicos tenemos los siguientes procesos que se usan comercialmente en la siguientes compañías en Estados Unidos:

El de la Imperial Chemical Industries (Londres Inglaterra) usado por the Powers Gas Corporation Ltd.; el de la compañía alemana Degussa (Deutsche Gold and Silber Sche ideanstalt); Uhde de la Arthur G. McKee & Company; el de Borden Co. que es una licencia de la firma alemana Karl Fisher; el de la Monsanto Co.; el de la PIP (Phoenix Industrial Proceses Inc.); el de BASF (Badische Anilin & Soda Fabrik A. G. Alemania); y el de CDF Chimie de Paris, éstos últimos aún no se usan en los Estados Unidos pero es posible que algunas compañías se interesen en ellos.

Dentro de los procesos usando catalizador de óxidos metálicos tenemos el de la Lummus Co.; el de la firma Japonesa Nissui Topsoe Process; la firma Italiana Montecatini; el de Reichhold Chemical, Inc.; y también está por licenciarse el proceso de la IFP-CdF CHIMIE (Institut Français du petrole, Paris).\*

Dentro de los procesos por oxidación de gas natural está el de McCarthy Chemical Co. subsidiaria de de McCarthy Oil and Gas Corp. y en las de oxidación de LPG tenemos las de Celanese Corporation of America.

Y la única que hay en el proceso a partir de Eter dimetílico es la compañía Japonesa Akita Petrochemicals Co. LTD. de Tokio.



PROCESO: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES

Aplicación: Esta es una versión de proceso catalizado por cristales de plata a partir de metanol y aire.

Descripción: El metanol líquido refinado se bombea a un vaporizador el cual es un tanque cilíndrico horizontal, el cual se mantiene a un nivel arriba de la mitad. Simultáneamente, aire limpio entra a un conjunto de ductos perforados abajo de la superficie del metanol y se suministra vapor de 45 psia a unos serpentines que están por arriba y abajo de los ductos de aire.

La mezcla de aire y metanol formado en el vaporizador pasa a un calentador, el cual es un intercambiador de calor vertical en el cual se calienta hasta  $140^{\circ}\text{C}$ . En el cabezal del calentador se introduce (bajo control de flujo) una corriente de vapor como diluyente.

La mezcla resultante de metanol-aire-vapor de agua pasa al reactor a través de una trampa de flamas hecha de cobre y bronce, diseñada para prevenir cualquier paso de un flama del reactor al vaporizador.

El reactor está montado directamente sobre la caldera de calor residual. Dentro de el reactor el lecho catalítico mide 5 pies 6 pulgadas de diámetro, y consiste de cristales de plata colocados con una profundidad de 0.4 pulgadas. La canasta del catalizador en donde está colocado el lecho, es una unidad de acero inoxidable que puede ser removida desde la parte superior del reactor para facilitar el reemplazo rápido del catalizador.

La recuperación del calor de reacción se lleva a cabo en la caldera contigua. Los gases de reacción salen de la caldera a  $150^{\circ}\text{C}$  y entran a un condensador, el cual opera con agua fría, este condensador está empacado con anillos raschig para promover un flujo turbulento.

Los gases de reacción que no condensaron y el condensado son enviados a la base

del absorbedor en cuyo fondo cónico se colecta el flujo líquido que viene de la torre con el condensado, esta mezcla representa el producto de la sección de síntesis, que contiene 42% de formaldehído, 15% de metanol, y el resto básicamente agua.

El absorbedor (lecho empacado) y la torre lavadora (platos con burbujeadores) del gas de salida están combinados en una sola unidad, el gas que sale del absorbedor es lavado en una torre pequeña de aluminio. El agua fría del proceso se bombea al plato superior del lavado y el líquido de fondo retorna al absorbedor.

Los gases que salen de la parte superior de la torre lavadora son muy pobres en formaldehído (10 partes por millón) y pueden ser venteados a la atmósfera, sin embargo como contienen hidrógeno pueden ser quemados y aprovechados para generar vapor.

La destilación se lleva a cabo en una columna de platos, el producto del domo básicamente metanol, es condensado y colectado en un tanque acumulador. Parte del metanol recuperado es regresado al domo de la columna como reflujo, el resto de este producto es regresado al vaporizador como alimentación. El producto del fondo es la solución final del formaldehído.

- - -

PROCESO: DEGUSSA

Aplicación: Este proceso obtiene Formaldehído a partir de aire y Metanol (en exceso) por medio de un catalizador de plata.

Descripción: El aire se alimenta por un soplador al vaporizador, el cual es alimentado continuamente con metanol. De aquí la mezcla Metanol, Aire, ~~Formaldehído~~, pasa a través de un sobrecalentador a vapor antes de entrar al reactor. Este reactor consiste de un solo lecho catalítico de capas de cristales de plata entre gasas de plata. Después de la formación del Formaldehído en el reactor el gas es rápidamente enfriado abajo de la temperatura de reacción, por un arreglo especial del lecho catalítico, ésto es, por una transferencia de calor intensiva en un cambiador de calor situado directamente abajo del reactor. El gas enfriado cerca de  $60^{\circ}\text{C}$  es alimentado a una columna de absorción-lavado que funciona con agua. En la sección de lavado se utilizan platos, eliminando las últimas trazas de metanol y formaldehído. En la sección inferior (absorción) se usa empaque. El gas de desperdicio libre de metanol y formaldehído sale de la torre, y puede ser enviado a la atmósfera o enviado a usarse como combustible (debido a su contenido de hidrógeno).

El formaldehído que sale de la unidad aun contiene metanol por lo que se manda una columna de destilación en donde el metanol es separado parcialmente o completamente, dependiendo del tipo de producto deseado.

El metanol del domo es condensado y recirculado al vaporizador. La solución de formaldehído es tomada del fondo y se enfría antes de mandarla al Almacén.

La energía recuperada en el cambiador, adyacente al reactor, es utilizada directamente para la vaporización y la destilación, si la planta utiliza el valor calorífico del gas de salida de la columna de absorción-lavado los requerimientos de vapor pueden ser virtualmente cubiertos; y si el producto final deseado, es rico en metanol, se pueden obtener cantidades apreciables de vapor.

PROCESO: Uhde

Aplicación: Este es un proceso para la producción de formaldehído sintético a partir de metanol anhidro, aire y agua desmineralizada para dar una solución de formaldehído de una concentración de 30% a 45%, haciendo uso de un catalizador de plata.

Descripción: El metanol anhidro es evaporado y posteriormente mezclado con aire caliente y vapor en unas proporciones previamente controladas. Esta mezcla pasa a través de un reactor multitubular en donde el metanol es convertido a formaldehído sobre un catalizador controlado en varios puntos de medición localizados en el lecho catalítico. La parte inferior del recipiente del reactor sirve como un generador de vapor en donde el calor de la reacción produce el vapor necesario para la carga del reactor.

Los productos de reacción son alimentados al fondo de un absorbedor en donde hacen contacto con agua des-ionizada en la cantidad necesaria para producir la concentración deseada de formaldehído.

El formaldehído primario de el absorbedor contiene aproximadamente 5% de metanol no reaccionado y una pequeña cantidad de ácido fórmico. El ácido fórmico es removido por intercambio iónico en un cambiador simple catión-anión. El contenido de metanol del producto debe de ser removido en la columna de destilación que está enseguida, la cual trabaja en condiciones de vacío. El metanol recuperado se recircula a la sección del reactor. El formaldehído final purificado normalmente contiene tan solo cerca de 1% de metanol.

La oxidación catalítica del metanol a formaldehído se lleva a cabo a presiones ligeramente arriba de las atmosféricas. La temperatura de reacción es variada entre 500° y 640° C., dependiendo sobre la concentración requerida para la solución de formaldehído.

El rendimiento total es bastante alto. Cuando el formaldehído al 37% con-

teniendo 6% de metanol es producido, el rango que abarca el rendimiento es desde un mínimo de 88% hasta 90%.

---

PROCESO: KARL-FISCHER-BORDEN Co.

Aplicación: Este proceso es para la fabricación de formaldehído por oxidación del metanol con aire en presencia de un catalizador metálico del tipo plata.

Descripción: El aire atmosférico es filtrado para eliminarle partículas sólidas, y por medio de un ventilador se envía a un precalentador. El metanol entra al vaporizador y la corriente de vapor de metanol se une a la del aire precalentado.

Esta mezcla se alimenta a bancos de reactores cada uno de cuatro a seis pulgadas de diámetro, dentro de los cuales se haya el lecho catalítico empacado; dentro del reactor se alcanzan temperaturas de  $600^{\circ}\text{C}$ , solo se requiere de un paso de la mezcla de reacción sobre el lecho.

Los gases reaccionados que vienen del reactor pasan inmediatamente a través de una caldera que aprovecha el calor de la corriente gaseosa, o sea, que se recupera el calor de reacción; después de generar vapor pasa a un segundo cambiador en donde se recupera mas calor utilizándose éste para evaporar el metanol.

Los vapores de formaldehído y metanol sin reaccionar se pasan a dos torres de absorción empacadas con anillos Raschig de carbón con cambiadores de calor interconectados. De la segunda de estas torres se ventean los incondensables.

La solución cruda de formaldehído se junta con el condensado de la mezcla de reacción (se condensó en el vaporizador) y se mandan a la destilación.

Antes de entrar a la columna de destilación se precalienta con el producto del fondo de la torre, la cual es de platos. El producto del domo es basicamente metanol puro, una parte se usa como reflujo y la otra parte se recircula al vaporizador.

El producto del fondo de la torre (que precalentó a la alimentación) pasa por una torre de resina intercambiadora para ajustar la acidez al valor deseado.

PROCESO: MONSANTO, Co.

Aplicación. - Este es un proceso para la manufactura de formaldehído a partir de metanol y aire, usando un catalizador de plata.

① *Sección del Proceso - Selección*  
Descripción. - La formalina es producida por deshidrogenación del metanol sobre un catalizador de plata a temperaturas elevadas y a presión esencialmente atmosférica. Una mezcla controlada de vapor de metanol purificado, vapor y aire, es pasada a través de un lecho catalítico de gránulos de plata. La mayoría del metanol es deshidrogenada al hacer contacto con la alta temperatura del lecho catalítico, produciendo una mol de formaldehído y una mol de hidrógeno. La reacción es endotérmica, y el balance del calor del sistema se mantiene quemando una parte del hidrógeno desprendido con el aire alimentado.

Los productos de reacción son rápidamente empleados en la sección del quemador de calor de desecho del convertidor que está localizado precisamente abajo del lecho catalítico. El calor de reacción es recuperado en el quemador de calor de desperdicio, y una porción del vapor producido es usado como vapor de proceso en la alimentación gaseosa combinada que se carga al convertidor.

El efluente del convertidor pasa directamente a una batería de absorción, en donde el formaldehído y otros productos condensable se recuperan por condensación directa por contacto a contra corriente y absorción con corrientes de recirculación de formalina. El calor de absorción se remueve por cambiadores de calor de estas corrientes de recirculación intermedia. Los gases no condensables salen de la batería de absorción. [Incluida en la batería de absorción está la capacidad para llenar los standards de emisión de aire de la U.S.E.P.A.]

La formalina cruda es colectada en el resumidero del absorbedor y de ahí pasa a una columna a destilarse y es purificada por rectificación con el metanol que no reaccionó. El metanol es recuperado y se recircula al proceso. El producto de formalina purificada se junta y se manda a los tanques de almacenamiento. El análisis de la formalina puede ser ajustado regulando las cantidades de agua que se añaden a la columna del absorbedor, o bien,

diluyendo después la formalina al 50% a menor concentración en los tanques de almacenamiento.

El control de la temperatura apropiada en el sistema total y en los tanques de almacenamiento mantiene la formación del paraformaldehído a un valor mínimo y reduce el contenido de ácido fórmico de la formalina, un inhibidor patentado por Monsanto se le añade para retardar la formación de paraformaldehído en el Almacenamiento. o

Los principales rasgos que distinguen al proceso usando plata de otros procesos incluye el uso de un solo convertidor y lecho catalítico para manufactura a velocidades hasta 300 millones de libras al año, sobre una base de solución al 37%, número mínimo y tamaño de los componentes de su equipo, y una larga vida del lecho catalítico. La economía del proceso de Monsanto favorece plantas mayores de 50 millones de libras anuales de capacidad.



PROCESO: PHO ENIX INDUSTRIAL PROCESSES INC.

Aplicación: Obtención de formaldehído por oxidación del metanol con aire en presencia de un catalizador de óxidos de hierro y molibdeno.

Descripción: El aire se comprime y se precalienta separadamente antes de alimentarlo al mezclador, el metanol se bombea al vaporizador y los vapores se mandan al mezclador.

La mezcla así preparada se alimenta a la parte superior del reactor de oxidación de tubos múltiples, en donde se haya empacado el catalizador que está hecho a base de óxidos de hierro y molibdeno. La presión es de tan solo 7 psig

La mayor parte del calor generado por la oxidación del metanol se recupera por circulación de Dowtherm por fuera de los tubos. A su vez este dowtherm transfiere su calor para generar vapor. La temperatura a la salida del reactor es de 260-287°C.

La mezcla que sale del fondo del reactor conteniendo formaldehído, nitrógeno y bióxido de carbono pasa a través de un generador de vapor y de ahí pasa al absorbedor.

En el absorbedor se alimenta agua refrigerada por la parte superior para absorber el formaldehído, también por la parte superior se ventean los gases de desperdicio, básicamente nitrógeno y algo de bióxido de carbono.

Finalmente la solución de formaldehído se pasa al mezclador en donde se ajusta a la concentración deseada la cual puede ser desde 37 hasta 54 % en peso de formaldehído en agua.

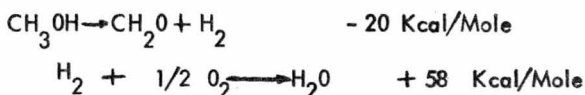
- - -

PROCESO: BADISCHE ANILIN & FABRIK AG

Aplicación: Este es un proceso para la producción de Formaldehído por deshidrogenación de metanol en la fase vapor. Con un catalizador de cristales de plata.

Descripción: La carga consiste de metanol puro o metanol crudo especialmente purificado; vapor condensado o bien agua completamente desmineralizada, y aire sin purificar.

El proceso combina la deshidrogenación y oxidación de metanol en contacto con un catalizador de plata. La reacción global es exotérmica y se lleva a cabo adiabáticamente de la manera siguiente:



Una mezcla de metanol y agua es evaporada mientras se le añade aire comprimido para la reacción. Esta evaporación también tiene un efecto de rectificación. Para prevenir la formación de impurezas en el fondo del evaporador una corriente constante se elimina. La mezcla de reacción, cuya composición está arriba del límite superior de ignición fluye a través de una capa delgada de cristales de plata en donde se lleva a cabo la reacción a un calor rojo ligero. Para alcanzar un buen rendimiento las temperaturas se mantienen en un rango de mas menos 5° C., por un control automático que regula la entrada del aire. Los gases de reacción calientes se enfrían rápidamente en una caldera de calor residual para prevenir la formación indeseable de monóxido de carbono debido a la descomposición térmica del formaldehído. El vapor generado es suficiente para evaporar la mezcla agua-metanol. Los gases de reacción enfriados son absorbidos a contra corriente con vapor condensado en un sistema de varias torres; mas del 90% del formaldehído es absorbido en la primera torre.

Los calores de absorción y condensación liberados se remueven por medio de un cambiador de calor en un sistema de circulación del producto. La concentra-

ción del producto es ajustada controlando la cantidad de agua suministrada a la última torre de el absorbedor.

El control del proceso es casi totalmente automático y un operador puede manejar varias unidades. La velocidad de entrada puede ser variada en un amplio margen con pequeño efecto sobre el rendimiento. El control continuo de la reacción por cromatografía de gases y análisis infrarrojo permite una excelente optimización del Proceso.

El rendimiento es de 87% del teórico basado en el metanol usado y 90.5% basándonos en el metanol convertido. Los únicos servicios requeridos son de electricidad y agua. La economía del proceso puede aun ser mejorada usando metanol crudo libre de contaminantes, en vez de usar metanol puro.

El catalizador consiste de cristales de plata purificados electrolíticamente con un tamaño específico de partícula, la vida del catalizador es de varios meses y depende de la pureza de las materias primas. Puesto que el catalizador es muy selectivo un paso es suficiente para alcanzar casi la conversión completa. La recuperación del metanol que no reacciona por destilación del producto no es necesaria. La ausencia de una torre de destilación asegura un contenido bajo de ácido fórmico por lo que un equipo de desacidificación por intercambio ionico es también innecesario.

PROCESO: SPENCER CHEMICAL CO.

Aplicación: Obtención de formaldehído a partir de metanol y aire haciendo uso de un catalizador de plata.

Descripción: El metanol se bombea del almacenamiento al evaporador que funciona con un serpentín de vapor, el cual mantiene al evaporador con una presión de vapor de metanol entre 25 y 40 psi.

Del evaporador los vapores del metanol pasan a través del sobrecalentador en donde por intercambio con vapor (150 psi) es elevada la temperatura del metanol hasta 108°C.

Aire ambiente es pasado a través de un filtro de lana y mandado a una torre empacada con anillos de cerámica, en donde es lavado con una solución de sosa al 5%. Esta operación remueve al dióxido de azufre y dióxido de carbono, y material extraño, los cuales tendrían efecto perjudicial sobre el catalizador. De la torre lavadora el aire pasa por un eliminador de rocío y después a la succión de un soplador centrífugo, el cual lo envía a un recalentador a vapor, en donde su temperatura aumenta hasta 54°C. Este aire se alimenta al mezclador a donde llegan los vapores de metanol provenientes del sobrecalentador. La mezcla obtenida tiene una temperatura de 74°C, y se filtra para un doble chequeo de la pureza de la corriente gaseosa, puesto que aun cantidades muy pequeñas de material extraño envenenarían al catalizador.

Del filtro pasa la mezcla por una trampa de flama y de ahí a un distribuidor múltiple que alimenta a varios bancos de convertidores. Un interruptor de flama está en cada banco de convertidores, los cuales están a su vez equipados con su propio interruptor. Con un solo paso es suficiente, la temperatura se incrementa en 150 - 200°C, la temperatura promedio es de 600°C.

Los gases de salida de los convertidores pasan a unos absorbedores primarios de columna empacada con agua a contracorriente, formándose una solución metanol-formaldehído-agua; con lo cual se remueve la mayor parte de los vapores condensables de la corriente gaseosa. La solución del fondo es recirculada parcialmente a la parte superior de la torre.

Los vapores no condensados o absorbidos pasan al fondo del absorbedor final, el cual es una columna de platos en cascada, la cual es alimentada en la parte superior con vapor condensado; los gases de salida son venteados a la atmósfera. La solución recirculada del fondo del absorbedor final es pasada a un enfriador y después recirculada a la torre, el fondo de este absorbedor es regresado al absorbedor primario. El producto del fondo del absorbedor primario se manda a la destilación. La destilación consiste en una columna de rectificación; el producto del domo, metanol y parte agua se condensan, y una parte se recircula al vaporizador y otra parte es el reflujo. La solución de formaldehído que sale del fondo del hervidor de la torre, es enfriado en un cambiador y mandado a las torres de resinas intercambiadoras para eliminarle la acidez. Antes de almacenarlo es posible que se requiera algo de calentamiento para evitar la precipitación de paraformaldehído.

PROCESO: CdF CHIMIE

Aplicación: Este es un proceso para la manufactura de Formaldehído a partir de metanol y aire, usando catalizador de plata.

Descripción: El aire necesario para la síntesis es enviado al vaporizador por un ventilador bajo control de la velocidad de flujo. Metanol tanto recirculado como alimentación fresca, junto con agua, también se introducen dentro del vaporizador bajo un control de la velocidad de alimentación.

Después de intercambiar calor, esta mezcla se lava a contra corriente con la mezcla que va al reactor. El calor para la vaporización es suministrado por un vaporizador de película descendente. El sistema vaporizador-absorbedor opera a nivel constante y así regula la cantidad de vapor necesaria para el calentamiento de la unidad. Antes de entrar al reactor, la mezcla aire-agua-metanol es sobre-calentada. La reacción se lleva a cabo por el contacto con el catalizador, que consiste de plata depositada sobre carborundum. El reactor es controlado tomando las temperaturas en varias posiciones de la capa catalítica. Un sistema automático de nitrógeno protege al reactor si hubiese un excesivo aumento en la temperatura. A la salida del lecho catalítico, los gases de reacción son rápidamente empleados en un hervidor que produce vapor. Los gases provenientes del hervidor son enviados a una torre de absorción de tres secciones.

Bajo condiciones controladas el agua faltante, necesaria para la concentración deseada de formaldehído saliendo de el fondo de la torre de destinalación, es alimentada en la parte superior de la torre de absorción los fondos de la torre de absorción pasan a la columna de destilación. La columna de destilación opera en condiciones de vacío parcial y la solución de formaldehído de los fondos son enfriados por la alimentación a la columna antes de ir al almacenamiento.

La columna final de destilación ofrece gran flexibilidad y puesto que opera a presión reducida asegura la mínima cantidad posible de impurezas sean manda-

das al catalizador (por la recirculación) para prevenir las reacciones secundarias. Este permite prevenir la rápida degradación del catalizador y aumentar su vida, también favorece una alta conversión por la adición de cantidades moderada de agua a la mezcla reaccionante. Esto también puede permitirse cuando la producción sea de formalina al 50% en peso. Este dispositivo también previene las reacciones de degradación del formaldehído y da un rendimiento comparable al que dan los catalizadores a base de molibdeno y también permiten un control de la concentración de metanol en la solución de formaldehído producido. Formalina con menos de 200 partes por millón de ácido fórmico así también como concentración de 50% en peso o más de formaldehído. Esto evita la necesidad de usar una resina intercambiadora para producir un producto de baja acidez.

→ PROCESO: LUMMUS CO.

Aplicación: Este es un proceso para la producción de Formaldehido de grado comercial a partir de metanol líquido y aire, usando catalizador de óxidos de Hierro y Molibdeno.

Descripción: El proceso involucra la reacción en fase vapor de metanol líquido es evaporado usando el efluente del reactor como medio de calentamiento posteriormente es mezclado con aire y la corriente total es nuevamente calentada por el efluente inicial del reactor.

La alimentación entonces entra a un reactor catalítico de lecho fijo de coraza y tubos en el cual metanol y oxígeno (de el aire) reacciona para formar formaldehido, algo de monóxido de carbono y vapor de agua. El catalizador contiene óxidos de fierro y molibdeno.

El formaldehido es recuperado por absorción con agua desmineralizada. El calor es removido de la torre de absorción por la circulación de corrientes líquidas del fondo y la parte media de la columna a través de enfriadores externos. El producto del fondo de la torre de absorción consiste de formalina (formaldehido-agua) de 37 a 50% en peso. El contenido de metanol del producto final es menor del 1% en peso. Los gases lavados de la parte superior de la columna se ventean.

El producto de formalina, la cual contiene 0.4% como máximo de acidez como ácido fórmico puede ser pasado a un intercambio ionico en donde la acidez puede ser reducida para llenar las especificaciones de cualquier producto.

A través de la coraza del reactor por acción de termosifón circula una corriente de Dowtherm A.

El calor absorbido es usado para generar vapor a una presión superior de 450 libras/pulgada cuadrada manométricas.

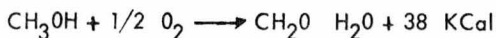
Este vapor puede ser usado para suministrar parte de la energía necesaria para manejar el compresor de el aire.



→ PROCESO: NISSUI TOPSOE

Aplicación: Es un proceso para fabricar formaldehído a partir de metanol por oxidación con aire, en presencia de catalizador de óxidos metálicos (Fe y Mo).

Descripción: Metanol líquido es bombeado a un vaporizador en donde es evaporado y sobre calentado por un vapor que se condensa. El metanol es entonces mezclado con aire y la mezcla es precalentada en un cambiador con el efluente del reactor y de ahí se pasa a un convertidor tubular. La reacción se lleva a cabo entre 250-400 °C sobre un catalizador de óxido de molibdeno-óxido de hierro. La reacción principal, o sea la de oxidación del metanol al formaldehído es altamente exotérmica y ocurre como sigue;



El calor de reacción es removido por la circulación de un baño de un líquido orgánico para así poder mantener un control óptimo sobre la temperatura y poder evitar la formación de subproductos. El líquido circula por fuera de los tubos en donde está empacado el catalizador siendo parcialmente evaporado. Los vapores de reacción pasan a un tanque y después a un condensador/hervidor en donde simultáneamente son condensados y se genera vapor.

El vapor se puede generar en un rango de presiones de 40 a 425 psig. El vapor es usado parcialmente para la evaporación del metanol y otra parte queda para usarse en otra parte.

El efluente del convertidor es enfriado en un intercambiador alimentación/efluente. El gas del proceso es entonces pasado a un absorbedor en donde el formaldehído se absorbe en agua y se retira de el fondo de la columna.

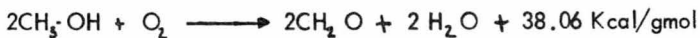
Una solución de formaldehído puede ser hecha conteniendo sobre 50% en peso de formaldehído y conteniendo menos de 1 en peso de impureza de metanol. Un rendimiento típico en este proceso es de 92%. El tiempo de vida de catalizador se espera que sea de 15 meses.

PROCESO: MONTECATINI

Aplicación: Este es un proceso para la manufactura de solución de Formaldehído basada en la oxidación catalítica en fase vapor del Metanol con aire por medio de un catalizador de óxidos de metales polivalentes.

Descripción: Aire atmosférico purificado se comprime hasta tres psig, y es precalentado en un primer cambiador de coraza y tubo en el cual se recupera el calor de los gases de reacción, y de ahí es mandado al evaporador de metanol. La alimentación de metanol (99% de pureza) es cuidadosamente controlada para no exceder del 8% en la mezcla metanol-aire.

La mezcla deja el evaporador aproximadamente a 40° C. y entra a un segundo intercambiador de coraza y tubo en donde es calentado también, por la corriente de gases calientes de reacción. La mezcla es calentada aquí hasta la temperatura de alimentación deseada. La mezcla gaseosa fluye dentro del reactor en donde en presencia del catalizador compuesto de óxidos metálicos se lleva a cabo básicamente, la siguiente reacción:



La temperatura de reacción es controlada por un sistema termostático de circulación de aceite. El aceite absorbe calor del reactor y es después enfriado en una caldera donde el calor de reacción se recupera en la forma de vapor de alta presión (280 psig - 9.05 atm.); después de enfriado el aceite es recirculado al reactor.

Los gases de reacción, conteniendo vapores de formaldehído, nitrógeno y vapor de agua fluyen a través de los dos intercambiadores ya mencionados, y llegan a la parte interior de la columna de absorción de platos, la cual es alimentada por agua en la parte superior. El calor de absorción es removido de la solución acuosa de formaldehído circulando en un circuito cerrado (entre las dos primeras etapas de la torre) y enfriándole en cambiadores de calor situados fuera de la torre.

La solución de Formaldehído es directamente mandada a los tanques de almacenamiento y no necesita de una destilación final del exceso de metanol, ni de reducción del contenido de ácido fórmico puesto que el proceso está ajustado para darle la mayor calidad al producto. Este producto contiene menos del 1% de metanol y de 0.010% (en peso) de ácido fórmico como impurezas, por lo que está dentro de las especificaciones comerciales mas comunes.

- - -

PROCESO: FORMOX (Reichhold Chemical, Inc )

→ Aplicación: Este es un proceso para la producción de Formaldehído a partir de Metanol y un gas conteniendo oxígeno (en exceso estequiométrico) por medio de catalizador de óxidos de fierro y molibdeno.

Descripción.- Basicamente, el proceso involucra la oxidación directa del metanol con el catalizador FORMOX (marca registrada de la Cía. Reichhold Chemical, Inc.); el cual es una mezcla de óxidos metálicos, utilizando un reactor multitubular de lecho fijo para la oxidación en fase vapor.

El metanol es vaporizado y mezclado con el gas conteniendo oxígeno, previamente calentado. Esta mezcla se alimenta al reactor; debido a la alta actividad del catalizador solo se requiere un paso por dicho reactor; y debido a la alta conversión obtenida no es necesaria la recuperación del metanol del producto final.

En condiciones normales de operación el producto de este proceso contiene menos del 1% de metanol. El calor de reacción de la oxidación es removido del reactor por intercambio con un fluido apropiado para la transferencia de calor generalmente DOWTERM

La temperatura del reactor se regula alimentando gas sin calentamiento previo; la instrumentación del reactor se emplea para llevar un registro de los perfiles de temperatura en los tubos no solo para regular la reacción, sino que también sirven como guía de la vida del catalizador. Dentro del reactor la mezcla de reacción primero es precalentada por la ebullición del DOWTERM en la coraza, alcanzando los 270°C. al llegar al lecho empacado en tubos. La temperatura aumenta hasta los 315-379.4°C. en el centro del lecho. El gas reaccionado se enfría contra el DOWTERM en ebullición a medida que sale de los tubos del reactor, y después son pasados a un enfriador el cual actúa como generador de vapor.

Los gases reaccionados que fueron enfriados hasta ligeramente arriba del punto de rocío del formaldehído pasan a una columna de absorción con agua a contra corriente, esta columna es de platos con burbujeadores. Esta torre es un diseño estándar

con dos intercambiadores enfriados por agua en la parte superior para enfriar la solución de formaldehído. El adecuado control de la temperatura en el enfriador y en la torre de absorción elimina la formación de paraformaldehído. La sección inferior de la torre de absorción (en donde existe una solución fuertemente concentrada) es mantenida arriba de  $32.3^{\circ}\text{C}$  mientras que la parte superior es enfriada para aumentar la eficiencia de la absorción; los gases de salida de esta torre pueden ser recirculados como un medio de aumentar el gasto y rendimiento sin costos adicionales de consumo de potencia.

Controlando la adición de agua de proceso a la torre de absorción es posible obtener concentraciones hasta de 60% de formaldehído. Excepto por su contenido de ácido fórmico y de 1 - 2 partes por millón de fierro que pueden ser removidas por intercambio iónico, el producto llena o sobrepasa los estándares comerciales de pureza

En la operación comercial del proceso se obtienen rendimientos del 92% del teórico y aun arriba (rendimiento basado en el metanol alimentado entre producto).

- - -



PROCESO: CdF CHIMIE- INSTITUTO FRANCES DEL PETRÓLEO

Aplicación: Un proceso para la manufactura de formaldehído a partir de metanol y aire, con un catalizador de óxidos de fierro y molibdeno.

Descripción: Un gran exceso de aire es mezclado con una parte de el metanol, y calentado por intercambio con el efluente de el reactor y el metanol restante se añade antes de enviarle al reactor. La mezcla metanol aire es calentada a la temperatura de reacción en la parte superior del reactor por un líquido en estado de ebullición especial para la transferencia de calor. El exceso de calor en el fluido de transferencia es usado para generar vapor.

El efluente del reactor intercambia calor ( como ya mencionamos con la alimentación), se enfría y se manda a una torre de absorción de tres secciones. El agua faltante es añadida en la parte superior para controlar la concentración de formaldehído de los fondos de la torre.

El nuevo catalizador del tipo de óxidos de fierro y molibdeno tiene una vida de mas de un año.

Debido a la simplicidad del esquema del proceso y al control de la temperatura por el fluido para la transferencia del calor por regulación de la presión el éxito del proceso es principalmente por el uso del nuevo tipo de catalizador.

El catalizador de la CdF Chimie-IFP es de 3 milímetros por 3.8 milímetros de forma cilíndrica y está empacado en los tubos del reactor que tiene un diámetro interno de 16 mm.

PROCESO: Mc CARTHY CHEMICAL CO.

Aplicación.- Este es un proceso para la obtención básicamente, metanol, formaldehído y acetaldehído por la oxidación directa de algunos componentes del gas natural.

Descripción: El gas que proviene de la planta de absorción pasa primeramente por un lavador convencional en donde cualquier aceite que hubiese quedado del proceso anterior es captado y removido.

El gas ya lavado se descarga a través de un calentador el cual, funciona con gas, para que alcance la temperatura requerida para la reacción con el oxígeno en el reactor de oxidación.

Oxígeno con una pureza de 90-95% proveniente de una unidad a baja temperatura en la cual se lleva a cabo una licuefacción por compresión, seguida de una fraccionación; la refrigeración se suministra por la expansión isoentrópica de parte del aire a través de un motor de turbina (en vez de expansión adiabática a través de una válvula). Esta planta está construida en su totalidad de aluminio.

La mezcla del gas y el oxígeno pasan al reactor de oxidación. Los productos de la oxidación pasan del reactor a una torre donde se absorben con agua. El gas residual sale del absorbedor y entra al sistema de distribución de gas.

La solución acuosa es destilada por medio de una destilación simple y los vapores producidos en esta columna son condensados y fraccionados.

El sistema de fraccionación para la separación de acetaldehído, metanol y formaldehído consiste en una torre de burbujeadores, que trabajan a baja presión.

Un residuo consistente en la producción acuosa de sales de ácidos orgánicos, salen del fondo del fraccionador en donde el metanol y los vapores de agua se remueven para su posterior separación.

Aunque parte del formaldehído es producido directamente en el proceso de oxidación, la mayor parte es manufacturado por oxidación de una porción del metanol. La oxidación del

metanol consiste en la vaporización por medio de calentamiento con vapor, y su combinación con aire comprimido. Después pasa al reactor el cual contiene cobre metálico como catalizador. La mezcla resultante de metanol sin reaccionar, formaldehído, agua y gases residuales se enfrían y pasan a una torre de separación primaria en donde los gases son venteados. La mezcla de formaldehído, agua y metanol es bombeada a una segunda torre en donde el formaldehído es sacado de la base y enviado al almacenamiento. El metanol que sale de esta torre combinado con cualquier cosa que no hubiese sido lavada por el agua de los gases residuales, es recirculado al vaporizador de metanol.

- - -



PROCESO: CELANESA CORPORATION OF AMERICA

PLANTA CHEMCEL

Aplicación: Este proceso es para la producción de varios productos químicos oxigenados orgánicos alifáticos y algunos derivados de ellos. La carga consiste principalmente de propano y butano sin embargo algunos otros hidrocarburos se pueden permitir. Los productos son: ácido acético, acetaldehído, formaldehído en varias formas y mezclas con otros materiales, acetona, alcoholes, éteres, algunos glicoles y mezclas de alcoholes o cetonas llamados solventes.

Descripción: La operación de la planta Chemcel, la cual es continua comienza con la comprensión del aire para suministrar tanto el oxígeno necesario a la planta de oxígeno como directamente al reactor de oxidación. La planta de oxígeno emplea la refrigeración para separar el oxígeno del nitrógeno y las trazas de otros compuestos en el aire. Los gases específicos de hidrocarburo se comprimen separadamente y un exceso de hidrocarburo se usan para controlar la reacción subsecuente. Las corrientes separadas de gas se unen y se alimentan al horno de oxidación en donde la oxidación de los hidrocarburos se lleva a cabo en la corriente gaseosa. Esta oxidación primaria es efectuada en un grupo de hornos idénticos operados en paralelo los cuales sirven para precalentar la mezcla así como para dar las condiciones adecuadas para la reacción. Después de una breve residencia en los hornos la corriente de gas, la cual se ha enriquecido con los productos primarios formados en las cámaras de reacción calientes, es enfriado y absorbido en torres que contienen agua. El venteo de estos absorbedores se compone de hidrocarburo sin reaccionar, los cuales son recirculados a los compresores para volverlo a usar y de nitrógeno bajo una presión con la que pueden ser usados para mover turbinas. En esta etapa una separación de la mezcla productos-agua es efectuada. Formaldehído diluido se separa primeramente y después se concentra en las soluciones acuosas usuales conocidas como formalina. Alguna de esta formalina es procesada, esencialmente por deshidratación, para pro-

ducir formaldehído y trioxano.

La porción de la mezcla productos químicos-agua, sobrante después de la remoción del formaldehído se somete a procedimientos apropiados para la separación y purificación de los variados componentes químicos, consistentes básicamente de alcoholes, aldehídos, cetonas y tóxicos. Los productos químicos provenientes de estos pasos están ya listos o bien para la venta o bien para procesos adicionales para producir materiales más elaborados.

En producción comercial se encuentran las:

Unidades de aldolización para varios propósitos para elaborar toda una variedad de productos como butanol normal, 3-metoxi butanol, y trimetilpropano.

En estos pasos de procesado avanzado se incluye oxidación secundaria hidrogenación y esterificación. En éstas distintas técnicas se emplean, tales como: destilación simple, destilación azeotrópica, fraccionación, extracción con solventes, evaporación, absorción y otros procesos unitarios.

Las condiciones de operación son básicamente: control cuidadoso de las presiones, temperaturas, velocidad de alimentación, catalizador y las relaciones aire-hidrocarburos.

La operación es en sí muy flexible y el equilibrio del proceso puede ser controlado de tal manera que se permita cambios significativos en las salidas de todos los productos.

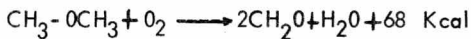
PROCESO: AKITA PETROCHEMICALS CO. LTD.

Aplicación: Este es un proceso para la manufactura de Formaldehído a partir de Eter Dimetílico, el cual es un sub-producto en la fabricación de Metanol.

Descripción: La carga para este proceso consiste de Eter dimetílico impuro y aire atmosférico.

El proceso usa un catalizador especial compuesto de óxidos metálicos y un reactor de lecho fijo de tubos múltiples en el cual se lleva a cabo la oxidación.

La siguiente reacción básica se lleva a cabo:



Como lo indica el diagrama de flujo el Eter dimetílico proveniente del domo de la torre de destilación del metanol, es pasado al reactor mezclado con aire atmosférico.

El catalizador tiene una alta reactividad y también buena selectividad, así que únicamente se requiere un paso por el reactor. El calor de oxidación del reactor es absorbido por una sal para la transferencia de calor. Los gases producidos por el reactor se pasan a través de un cambiador de calor, y después a una torre de absorción. El calor de absorción se remueve por una solución acuosa de formaldehído que circula en la torre y después se enfría en un cambiador de calor localizado fuera de la torre.

La solución de formaldehído producida es purificada removiendo el ácido fórmico (que se forma como subproducto); por medio de un intercambiador iónico obteniéndose una solución acuosa de formaldehído de grado comercial.

El eter dimetílico puede estar en cualquier concentración pero en una relación menor para el oxígeno que la relación estequiométrica. En este reactor de lecho fijo, los espacios velocidades pueden tener un rango de  $1000\text{-}4000\text{m}^3$  de gas (condiciones normales)/ $\text{M}^3$  catalizador hora; la presión es atmosférica y las temperaturas de reacción son del orden de 450 a 500 grados centígrados.

Con este procedimiento se obtiene un rendimiento del 70 al 80% sobre una base estequiométrica. La conversión en un solo paso del eter dimetilico alcanza entre 90 y 100%.

- - -

CAPITULO II

FACTORES LIMITANTES E INNOVACIONES TECNOLOGICAS

## II

### A) Desarrollo Histórico de los Procesos

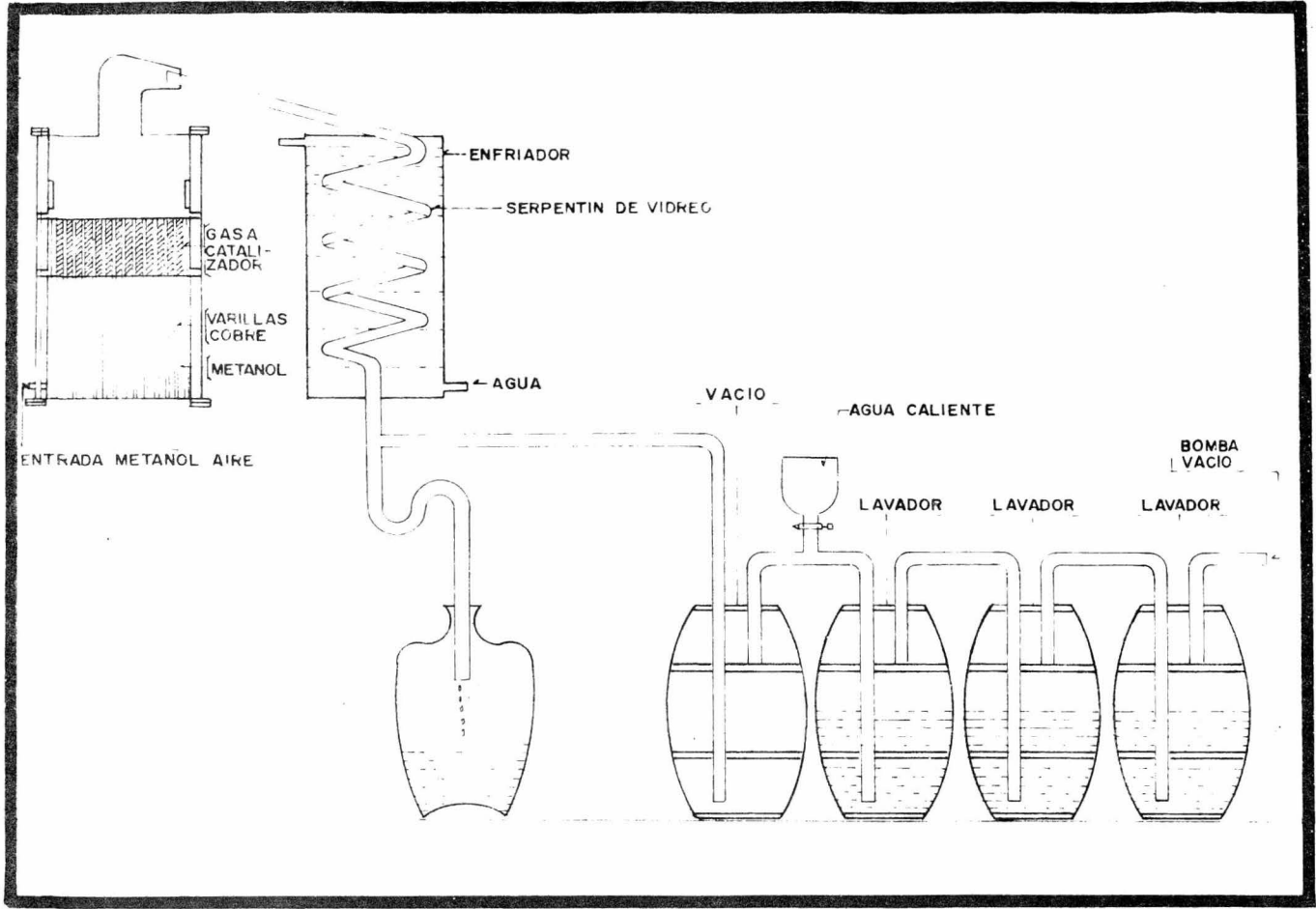
Los desarrollos industriales son difíciles de seguir en detalle, puesto que los avances prácticos son usualmente mantenidos en secreto, de aquí que sea necesario confiar en la literatura de patentes para conseguir la información y en el mejor de los casos, dicha literatura es fragmentaria

#### i) A partir de metanol

En 1889 August Trillat patentó en Francia y Alemania el primer proceso para la manufactura de formaldehído a partir de metanol. El método consistía en la descarga de vapores de metanol en forma de rocío en la boca de un tubo de cobre calentado externamente y empacado con coke o pedazos de mosaico; tanto el coke como el cobre servían como catalizadores. Este proceso no llegó a su aplicación industrial.

La firma Mercklin & Lösekan comenzó en Alemania la manufactura comercial de formaldehído en ese mismo año de 1889. El formaldehído se usaba en esa época solamente como desinfectante; para endurecer películas de gelatina, y en algunas síntesis tanto de productos medicinales como tintes. El aparato usado por Mercklin & Lösekan se muestra en el diagrama. La dos terceras partes del tanque de reacción estaban provistas de varillas de cobre que se extendían hasta el metanol, entre las extremidades superiores de las varillas se colocaba el catalizador que consistía de espirales de gasa de cobre. Se alimentaba aire dentro del aparato arrastrando vapores de metanol sobre el catalizador y los productos de reacción pasaban a un sistema de condensación y a varias torres lavadoras construidas de madera. Se producía una solución de formaldehído a 30%.

# APARATO DE MERCKLIN



En 1895 ya eran varias las compañías en Alemania y Suiza que lo fabricaban en procesos muy similares al descrito.

En 1910 O. Blank patenta en Alemania el uso de un catalizador de plata; y se publican trabajos que demuestran que los rendimientos obtenidos con catalizadores de plata son mucho mejores que los obtenidos catalizando con cobre.

La producción comercial de formaldehído en Estados Unidos de Norteamérica empezó en 1901 con algunas pequeñas plantas, utilizando cobre como catalizador; es hasta en 1918 cuando se utilizó por primera vez el catalizador de plata.

Con el desarrollo de equipos de manufactura mas grandes se hicieron grandes mejoras en los sistemas de vaporización del alcohol y en el sistema de absorción-lavado. Aparatos de aluminio, cerámica y otros materiales mas durables reemplazaron los de vidrio que se usaron inicialmente. También se hicieron mejoras en el control del calor desprendido por la reacción; las gasas de cobre empleadas se desintegraban o se fundían, esto era particularmente problemático cuando se usaban relaciones grandes de aire-metanol, por lo tanto se usaron relaciones mas bajas para lograr mantener al catalizador activo durante un mayor tiempo el exceso de metanol tuvo que ser destilado del formaldehído, ésto dió lugar a un gran interés para investigar los medios mas efectivos para efectuar dicha destilación.

En los años subsecuentes se logró un progreso considerable debido al desarrollo de catalizadores mas eficientes, mejores métodos de control y la ingeniería económica implícita en los procesos a gran escala.

La eficiencia del proceso dependía en gran parte, en mantener una relación óptima entre metanol y aire.

Un ejemplo de esos tipos de procesos es el diseñado y construido por la Chemical Construction Corporation para la compañía Hooker en 1948. La descrip-



ción del proceso es la siguiente:

Se alimentaba metanol a un vaporizador horizontal cilíndrico calentado con vapor produciendo vapores a 85°C y 18 psi. El vaporizador estaba controlado automáticamente para mantener una entrega constante a la velocidad requerida hacia el sobre calentador, el cual es calentado con vapor. El aire se alimentaba al proceso a través de un filtro de malla de alambre y una columna empacada en donde se lavaba con sosa caustica para remover el dióxido de carbono y compuestos sulfurados, puesto que estos últimos actúan como venenos para el catalizador, el aire se calentaba hasta 70°C y se mezclaba en una proporción controlada con los vapores de metanol. La mezcla conteniendo aproximadamente una relación volumétrica aire-metanol de 1-1 se filtraba y mandaba a los reactores los cuales contenían un lecho empacado de catalizador de plata. Estos reactores eran recipientes encaquetados, los cuales operaban en el rango de 450 a 650°C, la temperatura más adecuada es la de 635°C.

La construcción permitía el control de las temperaturas de reacción por medio de enfriadores tubulares de bayoneta los cuales podían ser alimentados con vapor o con agua según fuese el arranque o la operación de control. Un interruptor de flama a la entrada de cada reactor prevenía el retroceso de alguna posible explosión. La iniciación de la reacción se lleva a cabo ayudándose por medio de un calentamiento eléctrico. Los gases de los reactores son rápidamente enfriados en las torres de absorción primaria las cuales estaban empacadas con anillos rashig en donde la solución era constantemente recirculada y enfriada en un cambiador de trombón. La solución que entraba a la parte superior de los absorbedores primarios contenía de 28 a 30% de formaldehído y de 20 a 22 % de metanol en agua. Los gases que salían del absorbedor primario se mandaban a una torre lavadora la cual se alimentaba con agua destilada. La solución conteniendo metanol formaldehído pasaba del absorbedor primario a los tanques de almacenamiento y eventualmente, a una torre de destilación al vacío, la

la cual da un destilado con 99% de metanol, y un fondo de solución acuosa de formaldehído conteniendo menos del 1% de metanol. El formaldehído de esa columna es enviado a un tanque de almacenamiento el cual está provisto de un serpentín que se alimenta con vapor para impedir la precipitación del polímero sólido

Posteriormente se registraron numerosas patentes al proceso "Clásico" con el catalizador de plata; tanto de mejoras al catalizador como a los sistemas de recuperación de calor y destilación.

El proceso con catalizador de óxidos metálicos para la producción de formaldehído ha tenido en los últimos 25 años un gran desarrollo, habiéndose publicado numerosas investigaciones y registrado una gran cantidad de patentes. El proceso de este tipo difiere del procedimiento clásico en que se emplea un óxido de metal o bien, mezclas de ellos; operan con una alimentación gaseosa de metanol con un gran exceso de aire, y dan una solución con contenido muy bajo en metanol. Los catalizadores patentados para este tipo de proceso comienzan desde 1921 (óxido de vanadio), mezclas incluyendo sales u óxidos de vanadio con otros óxidos metálicos (1929, 1932); mezclas de óxido de fierro y molibdeno (1933) y mezclas de óxido de tungsteno y molibdeno (1948). La literatura de patentes desde 1955 ha sido principalmente en mejoras de la preparación, usos y recuperación de catalizadores basados en mezclas de óxidos de fierro y molibdeno. Como se dijo en el capítulo I, el catalizador de óxidos convierte al metanol en formaldehído por medio de una aparentemente simple oxidación:



La revisión de la literatura de patentes indica que la mezcla metanol-aire más favorecida para el uso con estos catalizadores contiene 5-10% de metanol en volumen. Las temperaturas de reacción están en el rango de 300 a 400°C. Los rendimientos en la fabricación son mejores que con los catalizadores de plata y el

mejor aprovechamiento del metanol alimentado es una ventaja definitiva sobre todo en la obtención de soluciones con bajo contenido en metanol. Sin embargo la inversión en grandes absorbedores, lavadores y capacidad de condensación requerida así como el costo de bombeo en grandes cantidades de aire con una alimentación pobre en metanol contrabalancean los costos de ambos tipos de procesos.

ii) A partir de Hidrocarburos:

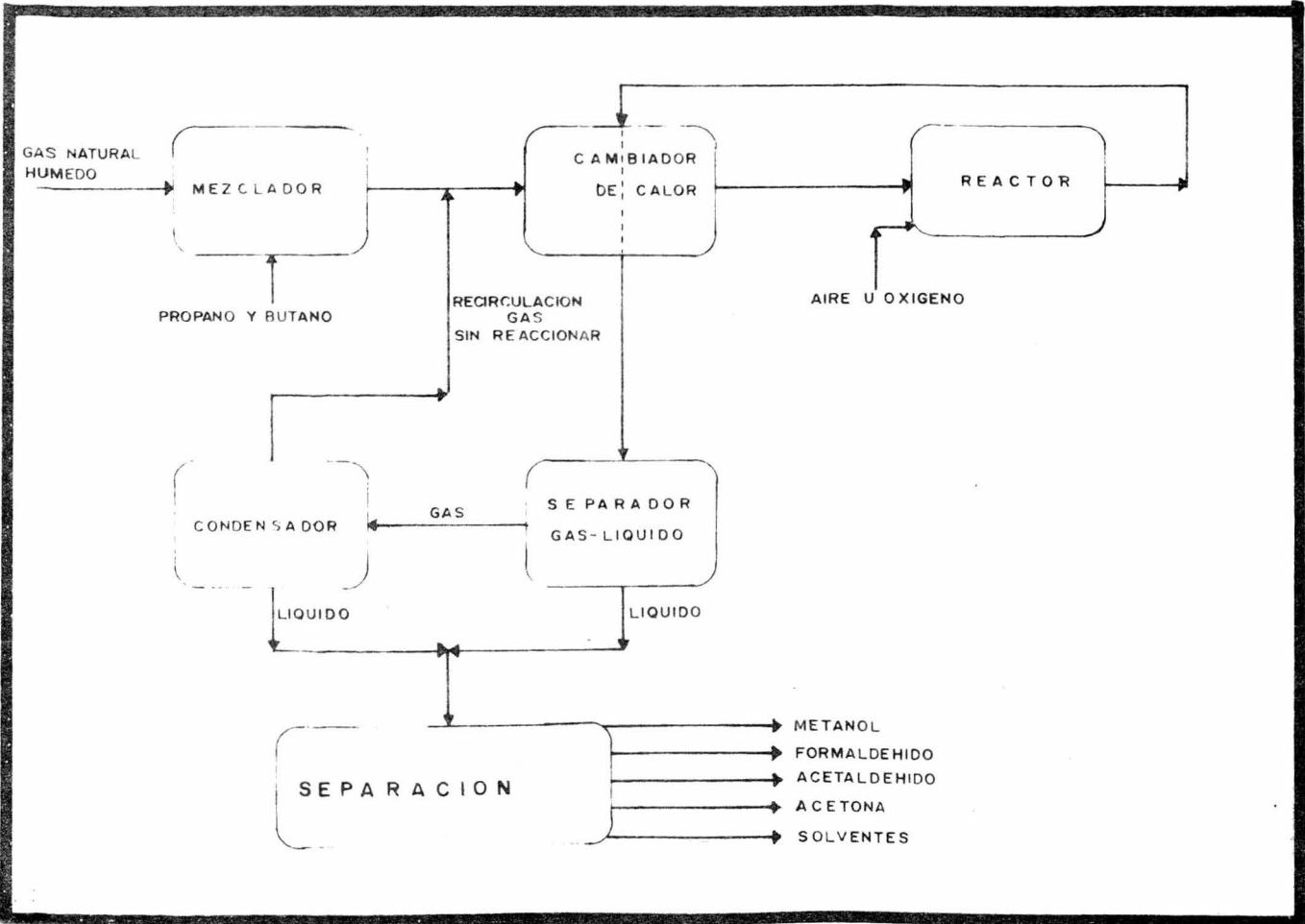
Un proceso comercial basado en la oxidación de metano sustancialmente puro, fué desarrollado en Alemania y estaba en operación en 1947 y consistía en la oxidación en fase gaseosa del gas natural conteniendo 98% de metano con aire en presencia de 0.08% en volumen de ácido nítrico, y que tenía un rendimiento de un 10%.

Los procesos industriales para la producción de formaldehído a partir de hidrocarburos que se han desarrollado en los Estados Unidos de Norteamérica se han basado en la oxidación directa de hidrocarburos gaseosos con más de un átomo de carbono

La historia de la oxidación de los hidrocarburos de el L.P.G. datan de los finales de la década de los veinte cuando la Hanlon-Buchanan Corporation se interesó en el desarrollo de un proceso para la utilización del propano y del butano que en aquel tiempo eran producto de desperdicio en la industria de la gasolina natural. En sus primeros días esta industria no tenía los equipos y/o servicios para estabilizar la gasolina natural; los vapores de este proceso conteniendo básicamente propano y butano eran venteados a la atmósfera. Para utilizar esta gran cantidad de desperdicios se instaló una planta piloto con el fin de desarrollar un proceso para la oxidación de estos hidrocarburos en productos oxigenados mediante la oxidación con aire. Los resultados obtenidos motivaron a la construcción de una planta semi-comercial la cual se abandonó en 1933 debido a las siguientes razones:

a.- Ya se habían descubierto otros usos para el propano y el butano

# PROCESO: CITIES SERVICES OIL CO.



b.- Las condiciones del mercado no eran las adecuadas para una planta que produjera ese tipo de productos, tales como: acetaldehído, formaldehído, ácido acético, metanol y etanol

c.- La tecnología necesaria para la separación de la mezcla de productos no estaba lo suficientemente desarrollada para la adecuada separación de los productos de la oxidación en las purezas adecuadas.

Este mismo tipo de proceso fué el utilizado por la Cía. Celanese en su planta de Bishop Texas en 1945.

La Cia. Cities Services Oil Co. en Tallant Oklahoma en su planta de oxidación parcial desarrolló un proceso en 1926 para la reacción de gases conteniendo oxígeno con gas natural a elevadas temperaturas y presiones en presencia de un catalizador. Los productos típicos de ese proceso eran de la siguiente composición: 30-34% de metanol, 20-23% de Formaldehído, 5-6% de acetaldehído y el resto estaba formado por acetona, acetal dimetilico, alcoholes superiores y agua. El catalizador de acuerdo a las patentes registradas en el periodo 1935-40 consistía de fosfato de aluminio con pequeñas cantidades de óxidos metálicos. La presión estaba en el rango de 100 a 200 psig; y las temperaturas variaban entre 426.6 a 482.2°C. Este proceso de oxidación es en sí simple (ver diagrama); el gas natural húmedo; conteniendo relativamente pequeñas cantidades de propano y butano, además del metano y etano usual, eran precalentados con el efluente del reactor y llevados cerca de la temperatura de reacción antes de la adición controlada de aire o bien de oxígeno en el reactor. El reactor consistía de un lecho empacada con el catalizador, la corriente de salida de el reactor se enfriaba con el gas entrante pasando a un separador gas-líquido; el gas de salida de el separador se dividía en dos partes, una de ellas para usarse como recirculación a la alimentación de el reactor y la otra era condensada casi en su totalidad; este condensado

se junta con el del separador y se mandan a la purificación

La purificación de esta mezcla tan compleja de productos no se puede hacer solo por destilación sino que requiere de varias operaciones, tales como: fraccionamiento, extracción líquido-líquido, destilación al vacío, intercambio iónico, evaporación, destilación azeotrópica, filtración y adsorción. Se producían principalmente metanol y formaldehído de pureza comercial en cantidades iguales; y pequeñas cantidades de acetaldehído y acetona, así como una mezcla de metanol y acetona denominada metilacetona.

En 1948 la Cia. Mc Carthy Chemicals Co. empezó la producción de metanol, formaldehído y acetaldehído por oxidación de gas natural con cerca de 5% en mol de etano, propano y butano, dejando al metano prácticamente sin alterar. Esta planta fue diseñada para tomar gas residual parcialmente limpiado a 800 psig proveniente de una planta productora de gasolina, mezclarlo con un gas conteniendo 90-95% de oxígeno y calentarlo a 370°C antes de entrar al reactor en donde el etano y otros hidrocarburos más pesados son oxidados en un solo paso; los productos de la oxidación son absorbidos con agua. La solución acuosa formada es destilada y el producto se condensa para fraccionarlo a baja presión en varias torres de platos con burbujeadores. El residuo principal de esas torres es una solución acuosa de diversas sales de ácidos orgánicos. Aunque parte del formaldehído se formaba en la reacción de oxidación la mayoría se producía por la oxidación del metanol producido usando catalizador de cobre en el proceso convencional;

El proceso estaba diseñado para oxidar únicamente al etano, propano y butano del gas natural, sin reaccionar el metano, sin embargo, durante la operación de la planta el metano se oxidó en un grado mucho mayor de lo originalmente calculado, esto hizo al proceso antieconómico y fue abandonado en 1950. Ver diagrama y descripción detallada de este proceso en la página 40.

Después de la segunda guerra mundial en los Estados Unidos se generó un gran exceso de propano y butano, por lo que se desarrollaron procesos en busca de nuevos usos, como el de la Cia. Mc Carthy. En Dic. 1964, la Cia. Warren Petroleum Corp. inició la operación de una planta en Conroe Texas utilizando el proceso Meyer, el cual utilizaba oxígeno, propano y butano frescos y gas recirculado de hidrocarburos libre de productos oxigenados de tal forma, que el contenido de oxígeno en la mezcla gaseosa era del 3-6%.

Esta mezcla se precalienta a la temperatura de reacción, 315-371°C y se pasaban a un reactor tubular (vacío) en donde los hidrocarburos eran parcialmente oxidados. Los productos de reacción se pasaban a un intercambiador, en donde se enfriaban al calentar los gases recirculados. Una vez enfriados hasta 38-71°C, los gases se absorben con agua a la misma temperatura. Los productos no volátiles oxigenados, tales como el formaldehído y ácidos, se quedaban en la solución y se enviaban a un sistema de purificación. Los productos oxigenados volátiles e hidrocarburos sin reaccionar se mandaban a un segundo absorbedor, también con agua, de donde salen por la parte superior los hidrocarburos, y de la inferior, una solución de productos oxigenados. La corriente gaseosa se separaba, una parte se recirculaba y otra se procesaba para apartar al propano y el butano.

La solución del 2o. absorbedor conteniendo principalmente acetaldehído, acetona, metanol y alcoholes superiores, se enviaba a una columna flash en donde se separaban estos productos del agua que se recirculaba a la absorción. Estos productos se enviaban a una serie de columnas de destilación. La purificación incluía destilaciones (extra-activas, azeotrópicas, de rectificación) y absorciones.

Esta planta operó mas o menos satisfactoriamente casi 9 años abandonándose al cambiar las condiciones que la habían hecho posible, principalmente ya no existía tal exceso de propano y butano y al aumento en los costos de purificación al requerirse productos más puros.

La Cía Celanese Corporation se interesó en la oxidación de hidrocarburos a partir de 1932, año en que comenzó una investigación exhaustiva y en 1941 instaló una planta piloto, logrando en 1943 construir su primer planta en Bishop Texas. La producción fué iniciada con la manufactura de acetaldehído, ácido acético, formaldehído y metanol. Otros productos tales como metilal, acetona, n-propanol, isopropanol, alcoholes butílicos, glicoles etc. fueron añadidos posteriormente. El proceso consistía en que el butano y el propano, que eran las materias primas básicas, las cuales llegaron a la planta en forma líquida se almacenaban en tanques a presión. El equipo de oxidación estaba arreglado de tal manera que cualquiera de los dos, o bien una mezcla de ambos, podía ser procesada. Una mezcla de aire comprimido e hidrocarburo gaseoso era parcialmente oxidada, usando un exceso de hidrocarburo para facilitar el control de la reacción exotérmica. Los gases del reactor se enfriaban inmediatamente y se absorbían con agua, después de lo cual se llegaba a un separador, en donde el formaldehído diluido y una mezcla de alcoholes, cetonas, aldehídos superiores, etc. salían como distintas fracciones. La primera de éstas era concentrada y purificada para lograr la solución con un grado de pureza comercial requerido, y la otra parte del separador se refinaba en sus varios constituyentes. El proceso de refinación incluía fraccionación, destilación azeotrópica, destilación extractiva y extracción líquido-líquido. Los materiales de construcción incluían acero, y acero inoxidable en las partes en contacto con los condensados acuosos. Un ejemplo típico de la patente original de Celanese ( U.S. Patent 2,128,908; 1938 Bludworth J.E. to Celanese Corp. of America), establece que si un volumen (una parte en peso) de butano gaseoso precalentado a 300°C era mezclada con 110 volúmenes



(34 partes en peso) de vapor y 10 volúmenes (5 partes en peso) de aire aproximadamente a 400 C y con una presión de 300-400 psig., se producía la reacción que debía ser enfriada con agua después de aproximadamente un segundo de reacción. El formaldehído y los ácidos orgánicos se remueven juntos, al absorber los productos de reacción con agua. El formaldehído era obtenido por la refinación de esa solución. 100 libras de butano se reportaba que producían 15.2 lb. de formaldehído 19.6 lb. de acetaldehído, 7 lb. de acetona, 19 lb. de metanol, 1 lb. de propanol, 0.5 lb. de butanol y 11.4 lb. de ácidos orgánicos.

La oxidación de gasolinas de 5 a 7 átomos de carbono fue también patentada por el mismo inventor (U.S. Patent 2,396,710; 1945, Bludworth J. E. to Celanese Corp. of America), aunque no se aplicó al proceso. En 1950 patentó otro método de oxidación (U.S. Patent 2,495,332; 1950, Kutzebue M. H. Celanese Corp. of America), en la cual el propano y el butano experimentaban una reacción inicial con oxígeno en presencia de un diluyente inerte a 315-482°C, seguida de una oxidación final con oxígeno puro a 482-676°C. Posteriormente en la patente canadiense 559,597 (Mitchel y Luke) en 1958 disminuyeron el periodo de inducción por la introducción de un peróxido de alquilo en la mezcla de hidrocarburos-oxígeno alimentada.

Existen numerosas patentes cubriendo una extensa variedad de procesos de oxidación de gases de hidrocarburos, que han sido registradas por otras compañías por ejemplo al la compañía Monsanto (Derby, W. R., Monsanto Chem. Co., U.S. Patent 2,376,668; 1945 --- Thomas, C.A. to Monsanto Chem. Co. U.S. Patent 2,365,851; 1944); Godfrey L. Cabot Inc. (Sherwood, T. K., U.S. Patent 2,412,014; 1946- Rossman, R. P. U.S. Patent 2,467,993; 1953); Stanolind Oil and Gas Co. (Michael, R. L. and Phinney J. A. U.S. Patent 2,482,284; 1949 - Rambosek and Vandaveer, R.F. U.S. Patent 2,767,203; 1956); Pan American Petroleum Corp. (Lake W. C. U.S. Patent 2,801,259-60; 1957); Esso Research & Eng. Co. (U.S. Patent 3,032,588 by E. M. Magee Mayo I, 1962); etc.

iii) A partir de Eter Metílico

La Cia. Akita Petrochemical Co. fué la que desarrolló industrialmente este proceso y construyó la primera planta en 1966 en Japón. Durante la producción de metanol se coproduce aproximadamente un 2% en peso (depende del proceso empleado) de eter metílico, el cual es separado por destilación; como las plantas productoras de metanol son por lo general de gran tamaño esta cantidad llega a ser muy grande y aunque, parte se usa como materia prima para productos tales como sulfuro de dimetilo, aerosoles, etc. la mayor parte (en algunas plantas) se usaba como combustible o se ventaba a la atmosfera.

Se habian publicado ya algunos estudios acerca de la oxidación del eter metílico, tales como la patente alemana núm. 413348(Hochster Farb) y la japonesa núm. 157399 (Sumitomo Chemical). En ambos casos una mezcla aire-eter conteniendo una concentración de eter metílico mayor a la del límite superior de explosión (18%) se oxidaban catalíticamente sobre cobre y plata; pero en las investigaciones de Akita, cuando se usaron esas condiciones se encontraron muy bajos rendimientos de formaldehido, del orden del 10% por paso; aun usando otros catalizadores de los usados en oxidación, tales como el pentóxido de vanadio, pero los rendimientos también fueron bajos, por lo que la investigación se avocó a la búsqueda de un nuevo catalizador que diera un rendimiento alto, encontrandose que el trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) es un excelente catalizador para la reacción.

Cuando una mezcla aire-eter, conteniendo una concentración menor que la del límite inferior de explosión (3.4%) es pasada a presión atmosférica con temperaturas de 450 a 530 °C espacio velocidad de 1000 4000 horas<sup>-1</sup> sobre el catalizador de  $WO_3$  se llega hasta una conversión de 90 a 100% del eter con un rendimiento de formaldehido con respecto al eter alimentado entre 70 y 80%; como

subproductos se obtienen  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y una pequeña cantidad de ácido fórmico

Al estudiar varios métodos de preparación de catalizador encontraron que el obtenido al mezclar  $\text{WO}_3$  con 10% de ácido fosfórico sobre un soporte de  $\text{SiC}$  ó alfa alúmina era lo suficientemente sólido y con una actividad y selectividad adecuadas para un catalizador industrial. Este catalizador es envenenado por los metales alcalinos y compuestos de azufre, y carbono.

- - -

## B) FACTORES LIMITANTES

Un factor limitante es una característica inherente a cada proceso que fija ciertos rangos de condiciones en los que se deberá de efectuar el proceso y su operación. Cada tipo de proceso tiene sus propios factores limitantes y en cada uno en especial, puede variar la importancia; según las condiciones de operación e innovaciones que se usen en el mismo.

En general clasificaremos estos factores de acuerdo a la materia prima básica: Metanol, Hidrocarburos, y éter metílico.

### I. PROCESO A PARTIR DE METANOL

#### EXPLOSIVIDAD MEZCLAS METANOL AIRE:

→ Al considerar todos los tipos de procesos de conversión de metanol, se debe evitar la inflamabilidad de las mezclas de vapor de metanol y aire con el fin de prevenir una explosión. Los datos sobre estas mezclas indican, que a temperaturas de 60°C o menos la inflamabilidad comienza a concentraciones del 6 al 8% en volumen de metanol, y termina a concentraciones que se han reportado entre 25 a 37%. En una revisión de la literatura a este respecto, se encontró que el rango de inflamabilidad aumenta con el incremento en la temperatura. De acuerdo a un investigador, en el lado pobre de la concentración limitante de vapor de metanol baja de 7.5% a 50°C a 5.9 a 250°C, mientras que en el lado rico se eleva de 24.9% a 100°C a 36.8 a 200°C. De aquí que todos los procesos de oxidación de metanol deban de operar fuera de estos límites, para prevenir una posible explosión. Los catalizadores metálicos (cobre y plata) usan una mezcla arriba del límite superior de inflamabilidad, o sea un exceso de metanol sobre aire. Lo cual va a provocar el que haya metanol sin reaccionar.

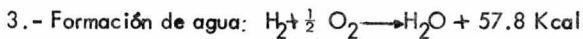
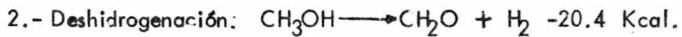
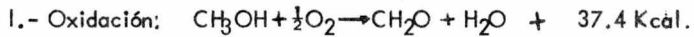
→ Los procesos con óxidos metálicos (de molibdeno y fierro) usan una mezcla abajo del límite inferior de inflamabilidad, esto es con exceso de aire sobre el metanol, debido a que el catalizador se inactiva en presencia de un exceso de metanol

y requieren relativamente, alta presión parcial de oxígeno, para mantener su actividad.

#### TEMPERATURA DE REACCION - TRANSFERENCIA DE CALOR EN EL REACTOR

Tanto las reacciones usando catalizador metálico como las que usan óxidos, son globalmente exótermicas, por lo que el calor generado es necesario transferirlo, pues de lo contrario se provocarían incrementos en la temperatura que favorecerían las reacciones secundarias, como la descomposición, oxidación total, etc.; o bien pérdidas en la actividad y/o selectividad del catalizador.

En general se puede decir que se llevan a cabo 3 reacciones fundamentales que son:

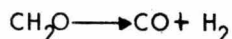


Cuando se usa un catalizador metálico predominan las reacciones 1 y 3, y cuando se usa un catalizador de óxidos predomina la reacción 1. Los catalizadores metálicos trabajan alrededor de 600°C y mayores temperaturas descomponen al formaldehído; los catalizadores de óxidos metálicos operan aproximadamente en 400°C con un máximo de 425°C. Este límite de temperatura es debido a que el compuesto activo pierde su actividad por sublimación a temperaturas mayores.

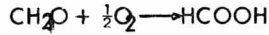
#### SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR

Si fuera posible oxidar al metanol solamente por medio de las reacciones 1 y 2, la eficiencia de conversión estaría cercana a la conversión y se podrían generar hidrógeno en cantidades económicamente favorables. Sin embargo las reacciones secundarias dentro del reactor, que intervienen tanto en serie como en paralelo provocan la destrucción de formaldehído y metanol. Estas reacciones son:

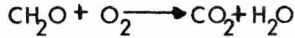
4.- Descomposición térmica de formaldehído:



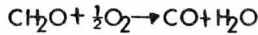
5.-Oxidación parcial, hasta ácido fórmico del formaldehído



6. - Oxidación total del formaldehído



7.- Oxidación parcial del formaldehído



8.-  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$

9. -  $2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$

10.-  $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

De aquí que las reacciones secundarias (de 4 a 9) limiten el rendimiento del proceso y se trate de reducir las lo máximo

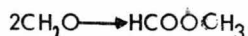
#### VIDA DEL CATALIZADOR

La vida del catalizador está ligada tanto a la resistencia, a los venenos, como a sus propiedades mecánicas. Los catalizadores de plata, son mucho mas sensibles que los de óxidos, a la contaminación por las impurezas comunes en el metanol comercial, de aquí que dichos procesos requieran unas especificaciones de pureza del metanol más estrictas, por lo que se dan algunos casos en los que se necesita eliminar alguna de dichas impurezas. Debido a que están puestos estos catalizadores en un lecho empacado deberán de tener buena resistencia mecánica y térmica; es decir, no se deben de quebrar, pues provocarían un aumento en la caída de presión aumentando los gastos de la compresión.

#### ENFRIAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

Bajo ciertas condiciones, despues del reactor, otras 2 reacciones se pueden llevar a cabo:

11.- Formiato de Metilo (formación)



12.- Hidrólisis del formiato de metilo



Por lo que para reducir todas estas reacciones indeseables, desde la cuatro a la doce, las cuales se llevan a cabo por el simple efecto de la temperatura, es decir, son reacciones homogéneas, se hace necesario enfriar lo más rápido posible para disminuirlas o eliminarlas.

GAS DE SALIDA DEL SISTEMA ABSORCIÓN-LAVADO

Esta no es una limitación del proceso como tal, sino que es una restricción legal del mismo. Aun en muy bajas concentraciones el formaldehído gaseoso es sumamente irritante de las mucosas, por lo que existen restricciones de salud pública que fijan el máximo permisible de formaldehído en cualquier emisión de gas a la atmósfera; de aquí que el gas de salida del sistema de absorción-lavado deba de cumplir dicha restricción.

La máxima concentración permitida en los Estados Unidos, por la American Standards Association es de 10 partes por millón en volumen, o sea, 0.012 miligramos/litro a 25 C, y presión atmosférica; esta concentración se considera permisible para exposiciones no mayores de 8 horas.

En los procesos que usan catalizador de plata, este gas de salida puede contener cantidades apreciables de hidrógeno (en algunos procesos) por lo que es susceptible su uso como combustible, quemándose tanto el hidrógeno como el formaldehído y regulando dicha combustión se puede lograr que se desprenda solamente dióxido de carbono y agua, sin ningún problema de contaminación.

Este factor limitante es bastante sencillo de cumplir, puesto que la

absorción y el lavado con agua son bastante efectivos, por lo que fácilmente se reduce la cantidad de formaldehído en el gas.

#### CORROSION Y CONTAMINACION

El metanol y el formaldehído presentan diferentes problemas de contaminación y corrosión, tanto en la fase líquida como en la fase vapor.

Las soluciones de formaldehído siempre contienen algo de ácido fórmico, lo cual las hace muy corrosivas, sobre todo en el reactor, debido a la temperatura alta. En general las partes en contacto con la fase líquida experimentan corrosión.

Debido a los requerimientos de pureza del metanol empleado y a los del producto terminado, se debe impedir cualquier contaminación.

#### FORMACION DEL POLIMERO-PERDIDAS DE FORMALDEHIDO EN SOLUCION

Cualquier solución acuosa de formaldehído, aun conteniendo un estabilizador puede, al bajar la temperatura, formar el polímero precipitándolo. Si se eleva la temperatura demasiado, se favorecen las siguientes reacciones en las cuales se pierde el formaldehído:

- a) La reacción de Canizzaro
- b) La formación de Metilal
- c) La oxidación hasta ácido fórmico
- d) La condensación hasta hidroxialdehídos y azúcares

Todos estos cambios son en detrimento del producto, tanto en la absorción, en la posible destilación e intercambio iónico; pero el principal problema es en el almacenamiento, que requerirá un buen control de su temperatura. (Este factor es común a todos los tipos de procesos)

#### ELIMINACION DE ACIDO FORMICO

Este es un factor que hace variar notablemente el costo del formaldehído producido. Generalmente esta eliminación se hace por medio de una resina intercambiadora



Dependiendo de la calidad de la materia prima, la selectividad del catalizador y la eficiencia de la operación del proceso en particular, varía grandemente la cantidad de ácido en la solución de formaldehído, por lo que este factor es de diferente validez en cada caso. Los principales consumidores de formaldehído son los fabricantes de resinas de fenol, urea, melamina todas ellas con formaldehído y mientras que las resinas fenólicas se pueden producir adecuadamente partiendo de formaldehído con un contenido apreciable de acidez, la calidad de las resinas con urea y melamina varía ampliamente con cambios relativamente pequeños en la acidez de la solución de formaldehído. (Este factor es común a todos los tipos de procesos).

## II. PROCESOS A PARTIR DE HIDROCARBUROS

El formaldehído no es el producto principal de estos procesos petroquímicos, la proporción de cada uno de los varios productos dependerá básicamente de la materia prima empleada y de la técnica de la reacción.

### CONTROL DE LA TEMPERATURA DE REACCION-TRANSFERENCIA DE CALOR

Este es el principal problema de operación a que se enfrenta este tipo de proceso, cualquier pequeño cambio en las condiciones de operación modifican la temperatura y ésto provoca cambios drásticos en la distribución de los productos de reacción. Pequeños cambios en la composición de alimentación y su temperatura, presión, temperatura del medio enfriador, etc. pueden provocar, o bien una combustión casi total de los hidrocarburos, o una disminución muy marcada en la conversión. Todas las reacciones de oxidación parcial son fuertemente exotérmicas, de aquí que este gran calor generado por la reacción se necesite que sea transferido rápida y eficientemente para evitar la elevación de la temperatura en cualquier punto. Esto se logra diseñando el reactor con una gran area de transferencia de calor.

### DESCOMPOSICION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

Esta descomposición se lleva a cabo en dos partes: dentro del reactor y a la salida del mismo. La descomposición adentro del reactor se limita reduciendo el tiempo de residencia. Debido a la alta temperatura de salida de los productos, éstos pueden descomponerse térmicamente, o bien oxidarse más con el oxígeno restante, es por ésto que es necesario enfriar lo mas pronto posible los productos de reacción para disminuir estos efectos indeseables.

### SELECTIVIDAD-DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

En estos procesos siempre se obtienen una mezcla de productos; algunos deseados y otros no, tanto por su precio como por su facilidad con la que pueden ser separados. Esta distribución es un resultado directo de la técnica de oxidación usada

(catalítica o no catalítica, fase vapor o líquida, usando aire u oxígeno) así como de las variables de reacción en operación, que básicamente son: relación de reactivos, temperatura de alimentación y presión. Un pequeño cambio en la distribución de productos esperada, puede convertir al proceso antieconómico.

#### SEPARACION MEZCLA DE PRODUCTOS-PUREZA DESEADA

Sin lugar a dudas este es el factor más importante para la factibilidad de operación económica de estas plantas, y técnicamente también presenta serias dificultades. La recuperación de productos mas o menos puros a partir del producto crudo producido, por los procesos de oxidación parcial, incluye separaciones complejas que no pueden hacerse por los métodos ordinarios de la destilación. Para entender esto hay que considerar la naturaleza del producto crudo obtenido; cuyos principales componentes son: alcoholes parafínicos, aldehidos y acetonas; y los componentes minoritarios son: óxidos, ácidos, ésteres, acetales y compuestos no saturados oxigenados. Estos productos son removidos de la mezcla reaccionada por absorción con agua, de aquí que el producto crudo formado debe ser separado de una apreciable cantidad de agua. De esta mezcla tan numerosa y compleja se deben recuperar productos que deberán cumplir especificaciones en las cuales las impurezas máximas tolerables son a veces medidas en décimas, o aun, en milésimas de por ciento.

La solución de formaldehido producida por la oxidación parcial de hidrocarburos contiene, aun después de varias destilaciones, impurezas que están presentes en cantidades mínimas. Estas impurezas por lo general no se pueden determinar por análisis directo, sino que se hacen presentes por su efecto negativo en ciertas pruebas de la especificación del producto, tales como: el olor residual y el desarrollo de color por tratamiento con ácido sulfúrico.

#### CORROSION Y CONTAMINACION

Antes del reactor de oxidación parcial prácticamente no hay problemas de corrosión, porque tanto el butano y el propano no son corrosivos, y en general no

contienen impurezas que lo sean; pero a partir del reactor cada fracción separada, empezando con el crudo acuoso, presenta diferentes problemas de corrosión, debido básicamente, a la presencia de ácidos orgánicos en solución.

- - -

### III. PROCESOS A PARTIR DE ETHER METILICO

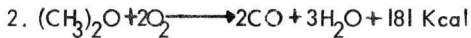
En general este proceso es muy parecido en la forma, a la de los procesos a partir de metanol; es por esto que los factores limitantes sean similares.

#### TEMPERATURA DE REACCION-TRANSFERENCIA DE CALOR EN EL REACTOR

La reacción para la formación del formaldehído a partir del eter metílico es considerablemente exotérmica:



Las reacciones secundarias, ambas indeseables que producen monóxido y dióxido de carbono además de agua, son aun más exotérmicas:



Es por esto que es necesario diseñar el reactor industrial con una transferencia de calor muy rápida y eficiente.

Las reacciones dos y tres se activan mucho en altas temperaturas, por lo que es necesario lograr una distribución homogénea de la temperatura en el lecho catalítico, y deberá de existir un excelente control (por medio de instrumentos), de la temperatura.

#### EXPLOSIVIDAD MEZCLAS ETHER-AIRE

La mezcla gaseosa eter-aire es explosiva dentro del rango de 3.4-18% en volumen de eter, por lo que en ninguna parte del proceso, básicamente en la alimentación y dentro del reactor se deberá de formar una mezcla cuya composición esté dentro de dicho rango.

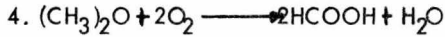
#### ENFRIAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE REACCION

Para evitar o mejor dicho minimizar la descomposición térmica del formaldehído, así como sus oxidaciones sucesivas es necesario enfriar lo más pronto

posible a los gases de salida del reactor.

#### SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR

Además de las reacciones de formación de monóxido y bióxido de carbono, también se forma algo de ácido fórmico, de acuerdo con la siguiente reacción:



Estas tres reacciones bajan el rendimiento y la última causa el uso de un dispositivo eliminador de la acidez (generalmente una resina intercambiadora) por lo que la investigación se ha enfocado al empleo de catalizadores que las reduzcan al mínimo, es decir, de alta selectividad. Dentro de la operación del reactor también se pueden variar condiciones de operación que hagan cambiar dicha selectividad.

#### VIDA DEL CATALIZADOR - PUREZA DE LA ALIMENTACION

El periodo activo del catalizador depende basicamente de dos factores: la presencia de venenos en la alimentación y de la resistencia mecánica del mismo. Para el catalizador de proceso Akita dichos venenos son: azufre, carbon y los metales alcalinos; y debido a estar soportado sobre alfa alúmina o bien carburo de silicio presenta muy buena resistencia tanto mecánica como térmica.

### C) INNOVACIONES TECNOLOGICAS

Una innovación tecnológica es cualquier diseño novedoso o cambio en el equipo, o en las condiciones de operación, que se han llevado a cabo con el fin de mejorar el proceso, es decir, como un medio para disminuir los efectos de los factores limitantes y ajustarse a otros requerimientos. En el desarrollo histórico de los procesos se observa una sucesión de mejoras con el fin de optimizar diversos parámetros; estos cambios no tienen que ser necesariamente algo totalmente nuevo; existen innovaciones que solo se usan en algún proceso en especial, mientras que otras son de uso común. Estas innovaciones pueden servir simultáneamente para cumplir varias restricciones señaladas por los factores limitantes.

#### I. PROCESOS A PARTIR DE METANOL:

##### Explosividad Mezclas Metanol Aire:

a) Operación fuera del rango explosivo. Como se mencionó en el factor limitante los procesos catalizados por metales usan una composición arriba del límite superior del rango explosivo, o sea, un exceso de metanol, lo cual provocará que al final el proceso (después de la absorción) se tenga que destilar el metanol sobrante de la solución formaldehído-agua-metanol. Los procesos catalizados por óxidos metálicos usan una mezcla abajo del límite inferior explosivo, o sea, un exceso de aire, lo cual provoca un mayor tamaño del equipo y mayores gastos de compresión.

La relación estequiométrica de la reacción global de formación de formaldehído es de dos moles de metanol a uno de oxígeno; considerando una composición del 21% de oxígeno en el aire tenemos que, la relación metanol-aire es de 0.42, la cual nos da un porcentaje (volumen) de 29.577% de metanol y 70.423% de aire; como el rango típico explosivo en las condiciones del proceso (es decir, el rango de temperaturas en que se encuentra la mezcla) es de 6.7 a 36.5% en volumen de metanol,

el oxígeno estequiométricamente necesario está dentro del rango explosivo. Si se opera abajo de 6.7% en volumen de metanol se encuentra un exceso de oxígeno de 484.8% o más, y si se opera arriba de 36.5% en volumen de metanol implica un exceso de 36.5% o más de metanol.

b) Prevención de una Explosión.- En general antes de entrar al reactor se lleva a cabo la mezcla de vapor de metanol y aire; pero dentro del lecho catalítico del reactor se puede dar la condición de mezcla explosiva; por lo que se deben de tomar las medidas necesarias para una posible explosión. El control en general de las explosiones consiste de tres fases: prevención, control (supresión) y aislamiento. El método fundamental de prevención de explosiones es evitar la concurrencia de una mezcla en el rango explosivo y una fuente de ignición, para lo primero es necesario controlar a el mezclador y trabajar con una composición en que con la conversión esperada en ningún momento se esté en dicho rango; para suprimir el segundo factor hay que eliminar las posibles fuentes (tales como electricidad estática). El control de una explosión se aplica en el caso de fallar las medidas preventivas, la técnica básica consiste en el venteo que permita la salida segura de la presión y el calor hacia la atmósfera o hacia un recipiente especial. La colocación de dichos venteos es en los lugares estratégicos, estos venteos están tapados por discos de ruptura o bien válvulas de seguridad. El aislamiento consiste en la detección de la flama al momento de la ignición antes del crecimiento de presiones destructivas, y el funcionamiento de algun dispositivo de aislamiento. El detector puede ser un aparato sensible a la presión o a la energía radiante (selectivamente sensible a ciertas longitudes de onda del espectro existente en una flama explosiva). El aislamiento se logra por medio de válvulas de mariposa accionadas por el mecanismo detector o bien algunas tipos especiales de válvulas check. Estos dispositivos en conjunto se denominan trampas para flamas o explosiones y generalmente están colocados antes y después del reactor.



### Temperatura de Reacción-Transferencia de Calor en el Reactor:

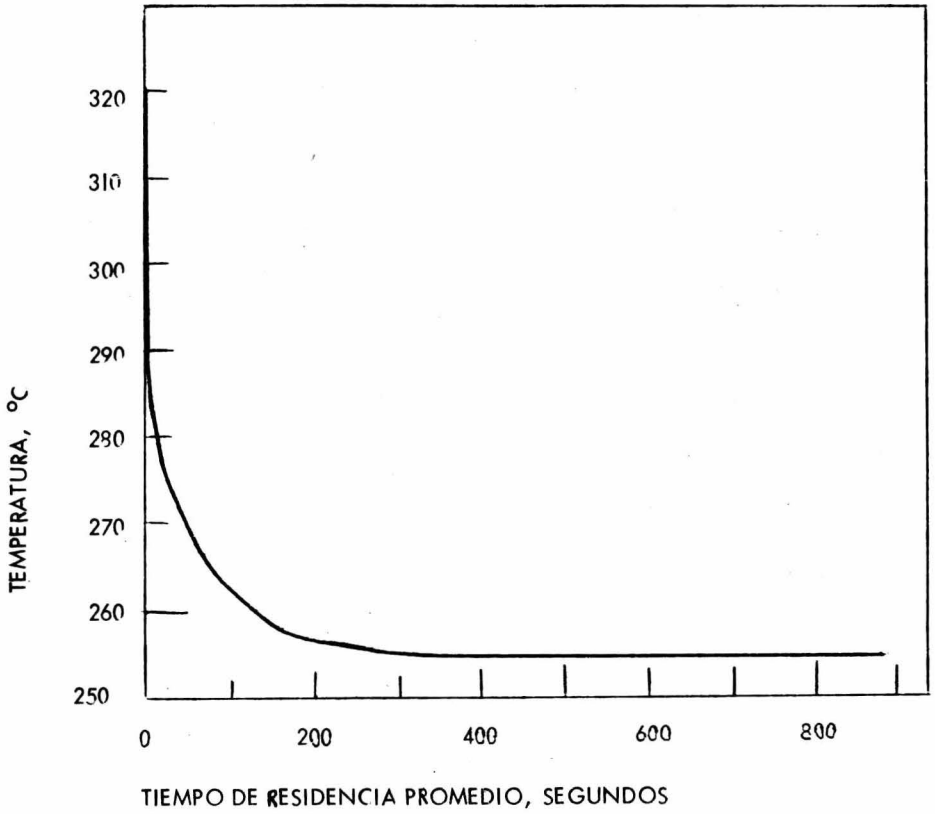
a) Control automático de la temperatura.- En todos los procesos los reactores están completamente instrumentados y previstos de un control automático de la temperatura del reactor, y además cuentan con algún sistema protector tal como; la inyección de un inerte (por ejemplo nitrógeno); el control de la velocidad de circulación del fluido de enfriamiento, temperatura de precalentamiento y composición alimentación; accionados todos ellos automáticamente.

b) Diseño especial del Reactor.- Para llevar a cabo esta reacción catalítica en fase gas que es tan exotérmica, se usan reactores tubulares de dos tipos: el más usado es el de tipo intercambiador en el que cada tubo está empacado con el catalizador y el medio de enfriamiento pasa por el lado de la coraza para remover el calor liberado o bien el otro tipo que consiste de un lecho de gran diámetro y de corta longitud que puede estar en el cabezal de un intercambiador de calor o bien en un equipo separado. El primer tipo de reactor es el más usado y se pueden construir reactores de gran capacidad mientras que del segundo tipo siempre se usan bancos de reactores conectados en paralelo.

c) Uso de un Lastre Térmico.- De hecho al estar fuera de la relación estequiométrica existe un exceso de aire o metanol que actúan como lastre térmico o sea que absorben parte del calor generado e impiden el aumento excesivo de la temperatura. En el caso de los catalizadores metálicos el lastre es el aire y en los catalizados con óxidos el lastre es el exceso de metanol.

La Cia. BASF es la que introduce una gran innovación al utilizar vapor de agua como lastre térmico. Era sabido desde tiempo atrás que la adición de vapor(en algunos tipos de catalizadores) en la alimentación incrementaba la conversión y el rendimiento. Este efecto puede ser explicado como sigue: parte del calor de reacción es absorbido por el agua; de esta manera la fracción de oxígeno en la mezcla de reacción puede ser incrementada pasando mas aire sin que se eleve la temperatura del catalizador; el equilibrio en la reacción de deshidrogenación es desplazada

FIGURA "A"



hacia la derecha (hacia la formación de formaldehído) como un resultado de la mayor cantidad de hidrógeno quemado. La figura A muestra que el rendimiento se eleva hasta un valor óptimo a medida que aumenta la proporción de agua. Si se añade más agua el rendimiento baja a pesar de que aumente la conversión, debido a que se forma mayor cantidad de dióxido de carbono. De cualquier forma adiciones muy grandes de agua se deben de evitar porque la concentración de 40% de formaldehído no podría ser alcanzada. Mas aun, es recomendable limitar la adición de agua de tal manera que el suficiente vapor pueda ser generado en la caldera de calor residual para vaporizar la mezcla metanol-agua, y no necesitar un vapor adicional.

#### Selectividad del catalizador

a) Desarrollo nuevos catalizadores.- La investigación tanto de los catalizadores de plata como los de óxidos de hierro y molibdeno se ha encaminado hacia el desarrollo de catalizadores altamente selectivos, así como también se han buscado otros catalizadores. Entre las técnicas usadas en esta búsqueda está la adición de otros metales o bien otros óxidos metálicos en varias proporciones a los catalizadores ya conocidos; así como la búsqueda de catalizadores que sean activos a menores temperaturas de las que están en uso, con el fin de que las reacciones secundarias se desactiven; lograr mayores áreas efectivas en los catalizadores por medio de algún tratamiento, etc.

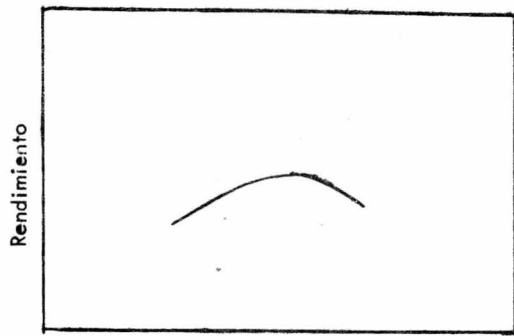
b) Eliminación de puntos calientes.- Para evitar el predominio de las reacciones secundarias es muy importante lograr la mayor uniformidad posible de la temperatura dentro del lecho catalítico. Para hacerlo se necesita un diseño adecuado del reactor, el cual debe de tener si se usan tubos, deberán ser de diámetro pequeño para evitar un perfil muy marcado de temperaturas, y además una transferencia de calor adecuada para lograr un perfil longitudinal de temperaturas mas o menos uniforme. También es posible empacar el tubo después del empaque catalítico para mejorar

dicha transferencia de calor.

c) Operación en la Temperatura óptima.- Como se puede observar en la figura B la conversión mejora al incrementar la temperatura, debido a que las reacciones secundarias se incrementan al mismo tiempo (formación de bióxido y monóxido de carbono, etc.). Sin embargo a partir de cierta temperatura la conversión de metanol solo aumenta levemente, mientras que las reacciones secundarias muestran un marcado incremento. El rendimiento óptimo está en la temperatura a la cual la suma de las pérdidas debidas al metanol sin reaccionar y a las de formación de óxidos de carbón sea un mínimo. Esta temperatura óptima del catalizador se encuentra en un rango de 10°C aproximadamente, para lograr ésta se requiere tanto un diseño especial adecuado y un buen control automático.

d) Operación con el espacio velocidad óptimo.- Como se muestra en la figura C el rendimiento aumenta al incrementar el espacio velocidad en un amplio rango antes de alcanzar un límite el cual ya no rebasa. El espacio velocidad es la relación entre la velocidad de alimentación volumétrica y el volumen del reactor, es un término ampliamente usado para describir las características de operación de los reactores tubulares, y es una medida de la facilidad con que se lleva a cabo la reacción; un espacio velocidad grande significa que la reacción se puede efectuar con un reactor pequeño (en este caso por ser reacción catalizada por un sólido implica poco catalizador) o que una conversión dada se pueda obtener con una gran alimentación.

Este efecto tan notable del espacio velocidad está aparentemente conectado con la mayor velocidad del gas dentro del lecho catalítico, esto puede ser explicado en el sentido de que la turbulencia de las moléculas del gas aumentan y llegan con mayor facilidad a la superficie catalítica. En general este espacio velocidad es grande, por lo que el tiempo de residencia en el lecho catalítico (que es el inverso del espacio-velocidad) es muy pequeño.



Adición de Agua  
Fig.A.- Efecto sobre el rendimiento por adición de vapor a la mezcla de reacción.

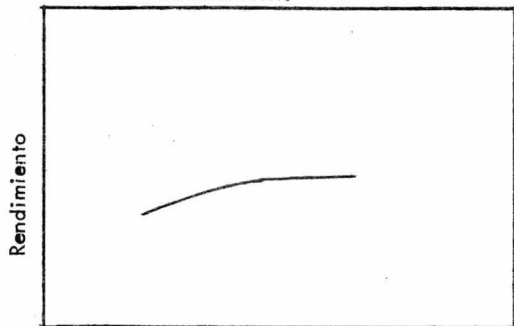


Fig.C.-Variación del rendimiento con el espacio velocidad

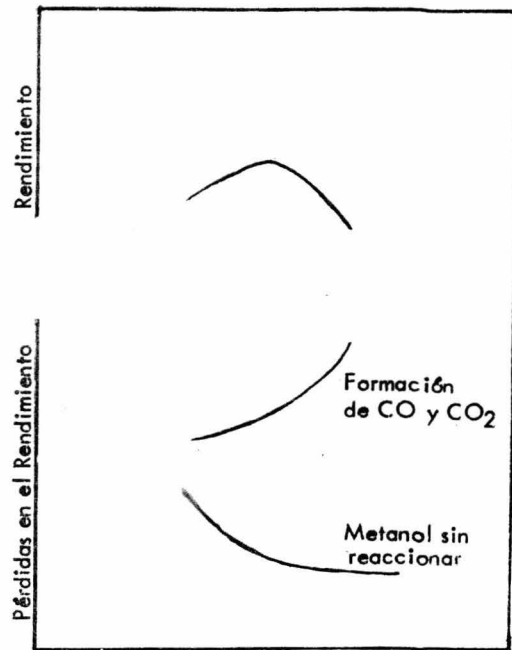


Fig.B.- Rendimiento de Formaldehído en función de la temperatura del catalizador

### Vida del Catalizador

a) Desarrollo de nuevos catalizadores.- La vida activa de un catalizador se debe, tanto a la resistencia mecánica y térmica como a su resistencia a los venenos, por lo tanto la investigación trata de proporcionarles estas propiedades, además de la reversibilidad de los envenenamientos; o sea lograr un catalizador que sea susceptible de regenerarse.

En general los lechos catalíticos están empacados o mejor dicho detenidos por medio de rejillas (de cobre y plata algunas de ellas) y es posible que haya cierto compactamiento que incrementa la caída de presión, por lo que hay que sacar el catalizador y tamizarlo. También es posible que se presente algo de desintegración de las pastillas o cristales del catalizador. Para lograr una mejor resistencia mecánica y térmica se han usado catalizadores soportados.

b) Sistema de purificación del aire.- Todos los procesos requieren de cierta pureza del aire, sobre todo asegurar la ausencia de venenos en el mismo, es por esto que el aire pasa por un sistema purificador, En general este sistema es como sigue: El aire es filtrado por un equipo de malla de alambre o dispositivo semejante y alimentado a una columna generalmente empacada en donde se lava con sosa cáustica.

c) Uso del evaporador de metanol como rectificador.- Se usan diversos tipos de evaporadores, y en algunos de ellos se han hecho diseños que permiten rectificar el vapor de metanol generado de tal manera, de eliminarle a alguna impureza dañina al catalizador, prolongando su vida.

### Enfriamiento de los Productos de Reacción

a) Diseño del Reactor.- Como ya se mencionó el reactor provee de una eficiente y rápida transferencia de calor, y en los mismos tubos empacados, se empieza a enfriar a los productos, en algunos procesos este enfriamiento es considerable



pero en otros esto se logra en un cambiador de calor adicional, que puede ser un precalentador de la alimentación o bien un generador de vapor.

b) Enfriamiento súbito.- Este enfriamiento ("Quenching") es posible que sea dado con un cambiador, pero es mas rápido por medio del contacto con un rocío de producto proveniente de la absorción.

La manera mas fácil de alcanzar esto, es la de tomar una distancia mínima entre la cama catalítica y la zona de enfriamiento, de esta forma se previene una baja en el rendimiento debido a las reacciones secundarias, principalmente, la descomposición térmica del formaldehído, esta descomposición empieza en pequeña escala a 300-350°C y se vuelve muy importante a 600°C, en cualquier caso el formaldehído es inestable en el rango de temperaturas de reacción, de ahí que sea absolutamente necesario enfriar los gases tan rápido como sea posible a temperaturas abajo de 600°C para mantener la formación de óxidos de carbono tan pequeña como sea posible.

#### Gas de Salida del Sistema Absorción

a) Eficiencia Sistema absorción-lavado. La absorción de los gases se hace con agua, y en general se hace en dos partes: una de absorción, en la cual se encuentran a contra corriente solución de formaldehído con gases de alta concentración; y una de lavado ("Scrubbing") en la que se encuentran a contra corriente agua y gases con baja concentración.

Este sistema debe de constar de interenfriadores puesto que el calor de absorción-condensación es de  $1.3 \times 10^6$  Kcal/Ton. de formaldehído, la primera parte del sistema (donde existe una solución muy concentrada) se mantiene abajo de 32.2°C mientras que la parte superior es enfriada a temperatura inferior para mejorar la eficiencia de absorción.

Esta absorción se hace en varios equipos (etapas) y se describen en los procesos diversos arreglos, entre ellos: i) varias torres de absorción, en dos

partes: absorción primaria y absorción secundaria, obviamente con sus interenfriadores; ii) dos torres una de absorción y una de lavado, generalmente la primera de ellas es una columna empacada y la segunda una torre de platos; iii) en una sola torre se combina la absorción y el lavado, la sección de absorción está empacada y la segunda generalmente es de platos.

En general los gases entran al sistema a una temperatura cercana a su punto de rocío; en algunos procesos se baja de la temperatura de rocío en el enfriamiento de los gases de reacción, es decir, se condensan parcialmente. Este condensado se junta con la solución que sale del sistema de absorción.

Cualquiera que sea el diseño del sistema de absorción se debe intentar la eliminación de formaldehído en la salida de gases tanto por razones económicas como por disposiciones legales.

b) Combustión de los gases de salida.- Cuando la concentración de formaldehído en los gases de salida está en el rango legalmente permitido, se pueden ventear a la atmósfera dichos gases; pero en los procesos que usan catalizador de plata es posible que este gas contenga cantidades apreciables de hidrógeno, por lo que es posible utilizarlos como combustible, por lo que aun en el caso de que tuviesen formaldehído arriba del límite permitido al quemarse se eliminaría el contaminante, y se aprovecharía la energía calorífica en la generación de vapor.

#### Corrosión y Contaminación

a) Materiales de construcción.- Este problema se elimina por medio de una adecuada selección de los materiales de construcción. La especificación de los materiales para estas plantas es un problema complejo. No hay un solo material que pueda ser recomendado a lo largo de todo el proceso; el metanol y el formaldehído poseen diferentes problemas de contaminación y corrosión tanto en la fase líquida como en la vapor. Con el advenimiento de nuevos procesos y las diferentes condiciones de operación resultantes, las especificaciones convencionales en varios puntos



a lo largo de la ruta del proceso han cambiado. Algunos procesos, por ejemplo, usan acero dulce para la vaporización del metanol así como para el reactor, mientras que otros usan acero inoxidable y cobre para estos equipos.

A pesar de que el acero dulce no es corroído por los vapores de formaldehído o metanol, es corroído por soluciones de formaldehído conteniendo ácido fórmico (figura D) y contaminarían las soluciones del metanol, aunque esto no es suficiente para excluir su uso. A pesar de que el acero inoxidable es bueno desde el punto de vista de la contaminación, a veces es corroído por soluciones de formaldehído conteniendo ácido fórmico mas fácilmente que el cobre y el aluminio (figura D). Por sobre todo, el area más crítica en los procesos de manufactura de formaldehído es en el reactor, en donde el metanol se convierte en formaldehído, y en donde los requerimientos particulares de temperatura, composición química y transferencia de calor hacen que la elección del material sea altamente dependiente del proceso.

La especificación de materiales para todos los procesos se puede dividir en tres áreas de interés: i) alimentación y vaporización del metanol, ii) la reacción. iii) la recuperación de formaldehído producido a partir del efluente del reactor.

Los procesos pueden usar acero dulce para almacenar metanol abajo de 48.9 C, arriba de esta temperatura se ha encontrado que el acero dulce contamina al metanol con fierro, lo cual provoca una menor vida del catalizador, menores rendimientos, aumentan la producción de ácido fórmico y el contenido de fierro en el formaldehído producido. (el contenido de fierro en el formaldehído usado para manufactura de plásticos debe de mantenerse abajo de tres partes por millón para evitar la decoloración del plástico). Es por éso que el acero inoxidable tipo 304 es el que usualmente se especifica para esta parte del proceso; Sin embargo en los procesos que utilizan un sistema de intercambio ionico para remover el ácido fórmico, pueden no usar acero inoxidable para el manejo de metanol, puesto que el intercambio ionico

también sirve para eliminar el fierro contaminante, de aquí que estos procesos puedan usar equipo de acero dulce en el manejo de metanol (vaporizador, precalentador, tuberías, etc.).

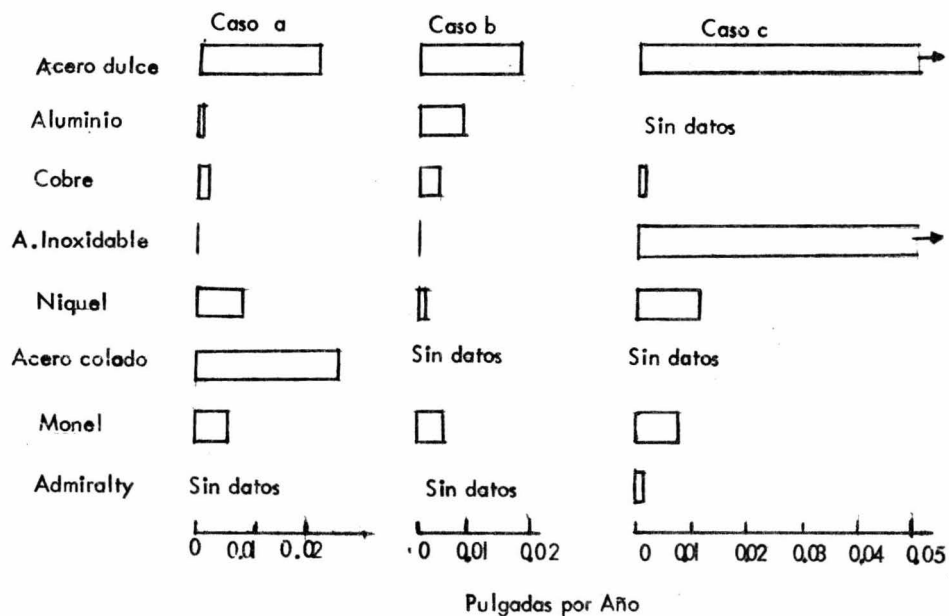
Las variaciones en los materiales para el reactor son mucho más pronunciadas. El proceso ICI- Power Gas usa una gasa de cobre sobre una rejilla de acero inoxidable para su relativamente pequeño lecho de cristales de plata. La gasa de cobre es usada debido a que su coeficiente de expansión térmica es similar al de la plata y así se evita la desintegración del lecho catalítico. (El cobre también actúa catalíticamente). En la caldera de calor residual, y en el cambiador de enfriamiento, este proceso usa tubos de acero inoxidable mientras que otros usan acero dulce. El truco del uso del acero dulce, de acuerdo a la compañías Lummus y Reichhold, es el de mantener los vapores del efluente del reactor seguramente arriba de su punto de rocío; los vapores de formaldehído no son corrosivos al acero dulce, como lo son las soluciones de formaldehído que contienen ácido fórmico.

La especificación de tubos de acero inoxidable en las calderas de calor residual y en los intercambiadores de calor involucra el grado de resistencia a la corrosión intergranular ofrecido por los diferentes tipos de acero inoxidable convenientes, o sea los tipos 304, 304L, 316L, 321 y 347. Los tipos 304L y 316L (L bajo contenido de carbón) no deben ser especificados para los tubos de la caldera de calor residual e intercambiadores, a pesar de que son frecuentemente usados cuando se necesita una buena resistencia a la corrosión intergranular. El criterio que norma esto es el de la temperatura de operación (figura E). Así por ejemplo la Cia. ICI recomienda para su proceso un acero inoxidable estabilizado con titanio con 18-8, el cual corresponde al tipo 321. Esta especificación está basada en la experiencia de ICI en Inglaterra sin embargo, en Estados Unidos se modifica al tipo 347 el cual está estabilizado con colombio.

Por lo que respecta al absorbedor y a la columna de destilación, generalmente se prefiere acero inoxidable; el tipo 304L es adecuada para estos servicios. La Cial Lummus ha encontrado que el empaque de polipropileno es adecuado y económico para la torre de absorción.

Las condiciones de corrosión en el caso c, de la figura D, no se aplica necesariamente a una planta productora de formaldehído, pero este dato de corrosión ilustra el papel de la corrosión del ácido fórmico que manejan formaldehído. El formaldehído por sí solo puede ser considerado no corrosivo, pero el formaldehído en solución acuosa puede formar ácido fórmico, el cual es corrosivo. La presencia de metanol en la solución de formaldehído inhibe la formación de ácido fórmico.

En suma 5 materiales se usan en las plantas de formaldehído; acero dulce, acero inoxidable, aluminio, cobre, y plásticos equivalentes al polipropileno; la elección entre estos materiales debe ser cuidadosamente compaginada con las particulares condiciones de operación individuales de cada proceso.

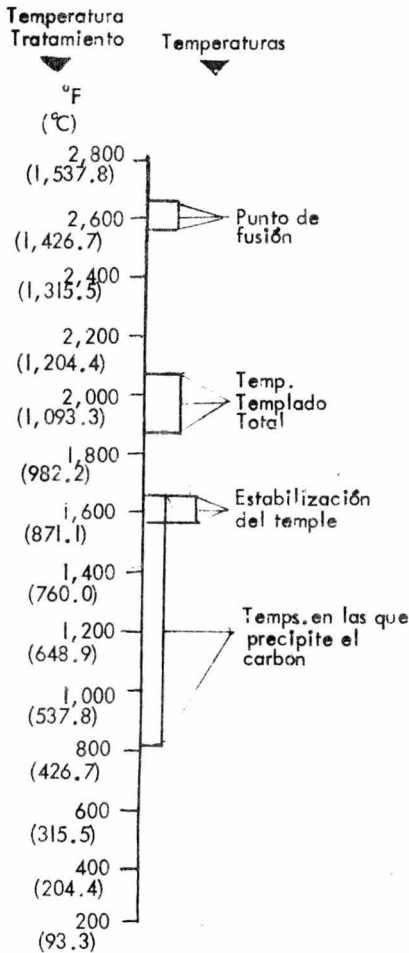


Caso a.- Un tanque mezclador conteniendo una solución de 40% de formaldehído y 0.01% de ácido fórmico y el resto agua. La temperatura de 50°C con agitación y aereación moderada.

Caso b.- Un tanque de almacenamiento conteniendo una solución de 37% de formaldehído y menos de 1% de metanol. La temperatura promedio de 35.5°C con agitación de aire usada de 15 a 30 min. por día para alcanzar una temperatura uniforme

Caso c.- El plato de alimentación de una torre fraccionadora en donde una producción con promedio de 12-15% de formaldehído y 2% de ácido fórmico. temperatura de 135°C sin ninguna aereación pero agitación intensa.

FIGURA D.- Corrosión causada por diferentes soluciones presentes en las plantas productoras de formaldehído.



Escala de temperatura a la izquierda ilustra gráficamente el papel que juega la temperatura de operación en la selección de aceros inoxidables de la clase 18-8 cromo-níquel o austenítico además, el problema del fabricante que ha dado origen a la clase intermedia de aceros de bajo carbón 18-8, conocidos como 304L y 316L. La clave es la precipitación intergranular del carbono

En vista de la precipitación del carbono los aceros inoxidables 18-8 pueden ser divididos en tres grupos: 1) los no estabilizados, tipos 301, 302, 304, 305, 308, 309, 310, 316 y 317; 2) los estabilizados, tipos 347, 321, 318, y 309C; 3) los grados intermedios, tipos 304L y 316L.

Como lo indican sus números diferentes estos aceros varían en sus propiedades mecánicas y corrosión.

Todos los aceros del primer grupo contienen pequeñas cantidades de carbono (0.08-0.15 %) disueltos en su cromo el cual, precipitará entre los cristales del metal si el acero es calentado a 800-1650°F por más de tres minutos. Este carbono precipitado interfiere con la resistencia a la corrosión del acero. Sin embargo, los aceros estabilizados del segundo grupo contienen pequeñas cantidades de colombio (10 veces el contenido de carbono o 1% como máximo en el tipo 347) o de titanio (5 veces el contenido de carbono o 1% máximo en el tipo 321) Debido a que el colombio o el titanio tienen mayor afinidad por el carbono que la que tiene el cromo, cualquiera de ellos formará carburos que no precipitan y que no son perjudiciales para la resistencia a la corrosión. El colombio tiene mayor tendencia a formar carburos que el titanio; y puesto que el cromo siempre compite con los estabilizadores por el carbono, el cual puede subsecuentemente precipitar una protección adicional llamada estabilización del temple, se usa con el tipo 321 para una mayor resistencia. En el temple de resistencia el acero es calentado a 1550-1650 F por 5 horas para hacer que el cromo ceda su carbono al titanio.

De una manera similar el carbono que precipita en un acero del primer grupo puede ser redissuelto por calentamiento para un temple total a 1850-2150 F de esta manera, la precipitación intergranular puede ser corregida. Sin embargo el carbono puede precipitar en tres minutos y debido a que el acero totalmente templado debe ser enfriado a través de temperaturas en las cuales hay precipitación, tal enfriamiento debe ser rápido, y causa distorsión. Dentro del tercer grupo la reducción del contenido de carbono hasta menos de 0.03% hace que la velocidad a que precipita se reduzca y permita el calentamiento a 800-1650 F hasta por tres horas sin precipitación intergranular. Sin embargo como la precipitación ocurriera si se mantuvieran a 900-1650 F por períodos prolongados no son adecuados para la operación continua en ese rango.

FIGURA E.- Efecto de la temperatura sobre la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos.

## Formación del Polímero-Pérdidas de formaldehído en Solución

a) Condiciones.- Los principales factores que determinan la precipitación del polímero en las soluciones del formaldehído son: concentración de formaldehído, concentración y tipo de estabilizador (si es que lo hay), tiempo y la concentración de iones hidrógeno, pH.

Existen dos tipos de estabilizadores de las soluciones de formaldehído:

1) el estabilizador convencional o inhibidor, tales como el metanol, los cuales se convierten con el formaldehído disuelto para formar compuesto de bajo peso molecular inestables y de gran solubilidad. 2) Estabilizadores que aparentemente inhiben las reacciones de condensación que conducen a la precipitación del polímero.

La precipitación del polímero se puede prevenir manteniendo la solución arriba de la temperatura mínima, a la cual se conoce que se lleva a cabo. Puesto que esta temperatura es una función de la concentración de formaldehído así como del tipo y concentración de cualquier estabilizador presente, para predecir las condiciones de manejo y almacenamiento de la solución se debe conocer su composición.

Las soluciones que tengan un pH en el rango de 2.8 a 4.5 son las más estables, puesto que las reacciones de polimerización se minimizan en ese rango.

Todas las reacciones que conducen a la pérdida del formaldehído se aceleran por altas temperaturas, por lo que deberá de haber un control de las mismas.

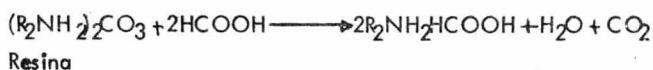
Estas precauciones son básicas para el correcto almacenamiento y traslado de las soluciones de formaldehído; dependiendo de su uso final se escogen las condiciones más adecuadas.

### Eliminación de Acido Fórmico

a) Uso de una resina intercambiadora.- La neutralización de la acidez de las soluciones de formaldehído tiene una doble utilidad, permite el almacenamiento con algún material más barato (la acidez aumenta notablemente la corrosividad) y permite el cumplimiento de las normas requeridas en la mayoría de sus usos, principalmente

en la producción de resinas. Los fabricantes de resinas con urea y melamina imponen rígidas especificaciones sobre la acidez de su formaldehído.

Entre las muchas ideas originalmente más prometedoras estaba la del uso de resinas sintéticas de intercambio aniónico las cuales son capaces de remover ácidos sin impartir materiales extraños a la solución. Cuando una solución de formaldehído contaminada con ácido fluye a través de un lecho de resinas intercambiadora los ácidos son fijados sobre la resina produciéndose una solución sin ácido, las reacciones que se producen son las siguientes:



Cuando la capacidad de estas resinas para remover el ácido está agotada pueden ser regeneradas con soluciones alcalinas diluidas:



Las condiciones que debe de cumplir una buena resina son las siguientes

- i) no debe de colorear a la solución
- ii) no debe de hincharse
- iii) debe de tener buena resistencia mecánica

- - - - -

## USO DEL CALOR DE REACCION

La forma de aprovechar el calor de reacción es el principal punto en el que difieren los procesos, tanto cada uno en su desarrollo, como entre ellos, o sea que es en este aspecto donde se ven diferencias notables.

En general el calor de reacción se usa para tres fines: vaporización del metanol, precalentamiento alimentación y generación de vapor; dependiendo del buen diseño y de la cantidad de lastre se podrán generar mayores cantidades de vapor.

Un cambio relativamente simple puede mejorar notablemente el balance

térmico de la planta, como en el caso de la Cia. Reichhold que instaló un compresor axial espiral para el suministro de aire en una nueva planta, mientras que en su planta anterior había usado ventiladores sellados por agua, los cuales consumían agua en un gasto de 70-80 galones por minuto. Este vapor añadido en la corriente de aire incrementaba la carga térmica en el vaporizador y reducía la eficiencia de la recuperación de calor .



## II PROCESOS A PARTIR DE HIDROCARBUROS

### Control de la Temperatura de Reacción-Transferencia de Calor

En ninguno de los procesos encontrados en la literatura se menciona el tipo de reactor usado, ni se describe su técnica de operación ni cuales dispositivos se usan para evitar la descomposición de los productos de reacción. Tampoco se mencionan detalles suficientes de la técnica de separación de la mezcla de productos. El proceso mas importante y el único en uso actual es el de la Cia. Celanese, que es del que se disponen los mayores datos, aunque éstos son de carácter general; lo que más se encuentra son referencias de investigaciones más no resultados industriales.

Sin embargo, es posible mencionar ciertas condiciones en las que deben trabajar dichos procesos para su eficiente operación. Entre estas condiciones de operación de las que se disponen datos experimentales, están las siguientes:

a) Temperatura.- La mayoría de los hidrocarburos se oxidan a temperaturas abajo de  $400^{\circ}\text{C}$  por un mecanismo muy diferente del que se encuentra en altas temperaturas. En el rango de temperatura de 325 a 350 hay una zona de transición de predominio del tipo de reacción. En la figura A se muestra que la región de baja temperatura favorece altos rendimientos de compuestos oxigenados tales como aldehidos, cetonas, alcoholes y óxidos de carbón. A medida que la temperatura se incrementa, los productos oxigenados son reemplazados en la zona de transición por las olefinas correspondientes. Arriba de la zona de transición se lleva a cabo una desintegración (cracking) la cual da olefinas menores y parafinas.

Una cosa interesante es que el efecto de temperatura descrito anteriormente varía muy poco con el hidrocarburo. Unicamente el metano, etileno y benceno, reaccionan con el mecanismo de alta temperatura.

El coeficiente de la velocidad de oxidación sufre variaciones interesantes como se muestra en la figura A. Abajo de la zona de transición la velocidad aumenta

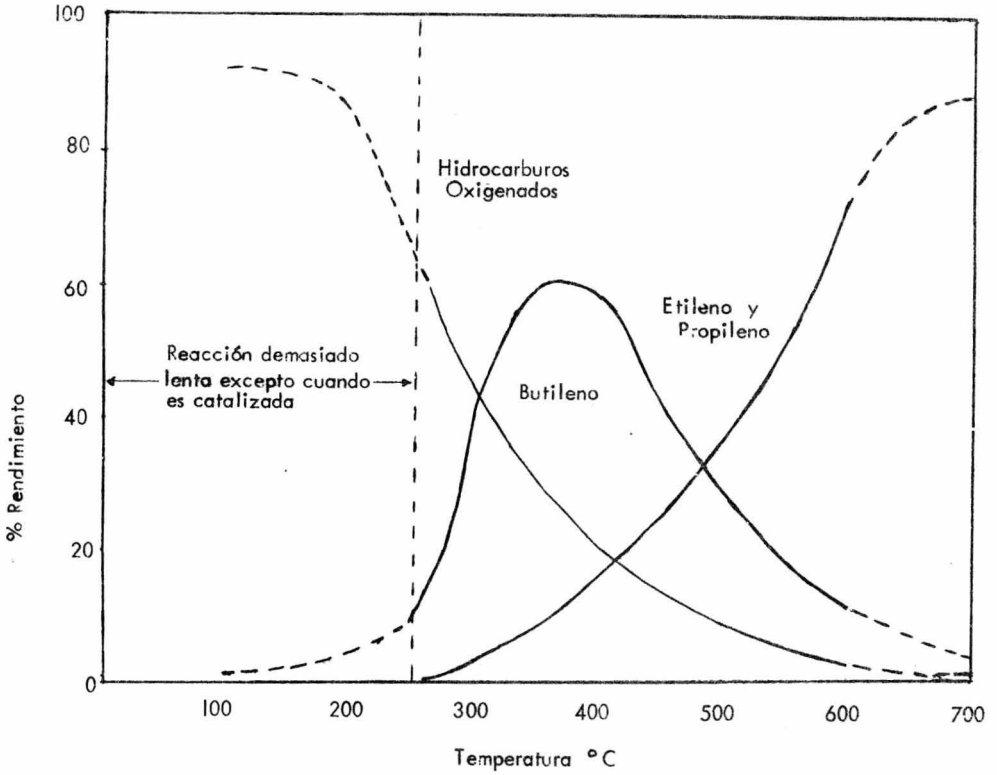
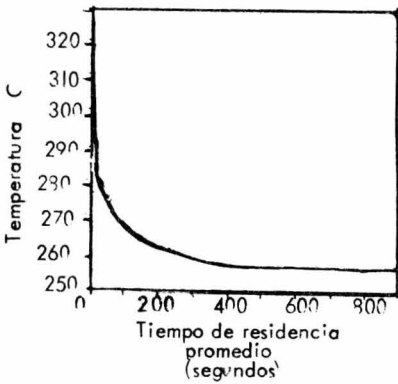


FIGURA B.- Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos cuando se oxida butano con aire a presión atmosférica y a una relación constante de reactivos.



Temperatura en C en la que empieza la Oxidación Cuando la presión es:

	1 Atm.	50 Atm.	100 Atm.	150 Atm.
CH <sub>4</sub>	420	350	330	320
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	285	276	260	---
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	270	255	245	232
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	---	248	220	210

TABLA ANEXA  
FIG B

FIGURA A

con la temperatura, en la zona de transición decrece y arriba de la zona de transición nuevamente aumenta.

Un fenómeno característico en la oxidación de hidrocarburos a baja temperatura es la aparición de "flamas frías" (cool flames). La flama fría es una quimilucencia de color azul pálido, probablemente causada por moléculas de formaldehído electrónicamente excitadas. Estas flamas frías se propagan como ondas a través de la mezcla gaseosa reaccionante. El paso de una flama fría no conduce a una reacción completa, y se han observado hasta 5 que aparecen y desaparecen. Este fenómeno de apagado es posible que se deba al autocalentamiento seguido por el paso a la zona de transición en donde su coeficiente de temperatura es negativo. Interesantemente los productos formados durante una flama fría son idénticos con aquellos formados en las reacciones lentas precedentes o subsecuentes de la flama fría.

La generalización importante concerniente a la temperatura de reacción en la oxidación de hidrocarburos ligeros es la que su temperatura deberá mantenerse tan baja como sea posible, de acuerdo con la reacción de iniciación y la velocidad económica de reacción, para dar un máximo rendimiento de los productos oxigenados valiosos. (ver la figura B y tabla correspondiente)

b) Presión.- El efecto de la presión en la formación de olefinas durante la oxidación de hidrocarburos es muy marcado. Incrementando la presión se suprime casi completamente la formación de olefinas al menos a temperaturas en el rango de 300-350°C como lo notaron Medley y Cooley. Incrementando la presión desde cero a 100 psig. disminuye la fracción de butano convertido a butilenos, desde 45% a nada.

La variación en la distribución de productos en la oxidación de etano (un solo paso, fase vapor) a presiones en el rango de 100 o 2000 psig. como lo reportaron Medley y Cooley se muestran en la siguiente tabla I, en la dos para el propano

y la tres para el isobutano:

TABLA I.- Efecto de la presión (y la temperatura) en la oxidación de Etano.

Presión, psig	100	100	1000	2000
Temperatura, °C	595	460	360	340
Producto	Número Relativo de Moles			
Metanol	13	42	41	30
Etanol	2	4	16	23
Formaldehído	18	36	12	5
Acetaldehído	3	5	4	4
Etilano	46	0	0	0

TABLA II.- Efecto de la presión (y la temperatura) en la oxidación de Propano

Presión, psig	15	300	900	1500
Temperatura °C	373	281	252	250
Producto	Porcentajes Totales			
Aldehídos totales	20.5	21.8	13.5	13.7
Alcoholes normales	19.7	21.0	17.5	15.2
Isopropanol	1.3	2.8	6.2	16.0
Acetona	0.5	4.3	12.5	7.9
Acidos	4.3	17.0	19.0	18.9
Dioxido de Carbono	7.3	17.1	21.4	20.6
Monóxido de Carbono	21.3	16.0	9.9	7.7
Propileno	25.1	0	0	0

TABLA III.- Efecto de la presión (y la temperatura) en la oxidación de Isobutano

Presión, psig	100	500	2000	2000
Temperatura C	452	350	265	215
Productos	Número Relativo de Moles			
Metanol	44	44	33	17
Formaldehído	44	19	1	1
Acetaldehído	30	20	9	2
Acetona	31	47	53	37
Alcohol t-butílico	2	6	30	43
Hidroperóxido t-butílico	0	0	2	9
Agua	155	70	42	8

El uso de presiones moderadas de operación (tales como 100 psig) suprimen la formación de olefinas y extienden el rango de temperaturas en el que se pueden obtener buenos rendimientos de productos oxigenados. La operación en altas presiones y bajas temperaturas tiende a producir un máximo de productos con la misma estructura de carbonos que la materia prima. El incremento en la presión tiende a cambiar la distribución de productos, de aldehidos hacia alcoholes, y de alcoholes (secundarios o terciarios) para hidrocarburos superiores al etano.

c) Composición de la Alimentación.- Los hidrocarburos alifáticos se vuelven progresivamente más fácilmente oxidables a medida que el número de átomos de carbono en la cadena recta libre se aumenta, y a medida que la presión se incrementa como se mostró en la tabla anexa a la figura B.

Las velocidades relativas de oxidación también aumentan rápidamente con la longitud de cadena dentro de la serie de parafinas normales como se muestra en la tabla IV. Las parafinas de cadena ramificada se oxidan menos rápidamente que el hidrocarburo correspondiente de cadena recta. Esto es, en cierta manera, sorprendente puesto que la facilidad de remoción de átomos de hidrógeno es en el siguiente orden: Primario > Secundario > Terciario. Sin embargo, la facilidad del ataque inicial está evidentemente subordinada en importancia a la naturaleza de los productos intermedios: aldehidos relativamente reactivos, partiendo de parafinas normales, o bien cetonas mas resistentes partiendo de parafinas de cadena ramificada.

El cambio en la alimentación del tipo de hidrocarburo produce grandes cambios en la distribución de productos. Se puede anticipar que los productos partiendo de isobutano serán caracterizados por un ataque del oxígeno sobre el hidrógeno terciario, puesto que la unión carbon-hidrógeno terciario es la mas débil. Esto es comprobado por los altos rendimientos de acetona obtenidos a partir de isobutano. También se puede predecir que la oxidación de propano y butano dará más productos caracterizados

por el ataque oxidante sobre hidrógenos secundarios que por ataque sobre hidrógenos primarios. De esta manera ha sido posible predecir parcialmente la distribución de productos que se puede esperar cuando se oxida cualquiera de los hidrocarburos de bajo peso molecular.

La variabilidad en la distribución de productos que puede obtenerse cambiando la alimentación se muestra en la tabla V.

TABLA IV. Velocidad relativa de Oxidación de algunas Parafinas

Hidrocarburo	Velocidad Relativa
Etano	0.001
Propano	0.1
Butano	0.5
Pentano	1.0
Hexano	7.5
Octano	200.
Decano	1,380.
2.3 Dimetil Butano	1.
2.2 Dimetil Butano	12.
3 Metil pentano	60.
2 Metil pentano	560.
n Hexano	1580.

TABLA V. Efectos del Alcano Alimentando

Producto	Distribucion de producto líquido Por ciento en Peso		
	Propano	n-Butano	Isobutano
Acetaldehido	28.0	30.6	17.0
Formaldehido	26.4	22.9	19.8
Metanol	23.8	19.4	13.8
Acetona	1.7	4.9	26.0
Aldehidos de 3 carbonos	2.9	4.5	3.8
Oxido de Propileno	2.5	---	3.0
Oxido de Butano	--	2.8	1.1

d) Concentración de Oxígeno.- Debido a que la mayoría de los productos de oxidación deseados son mas facilmente atacados que los hidrocarburos usados como materia prima, altos rendimientos de estos productos se verán favorecidos por relaciones bajas de oxígeno a hidrocarburo. Esto implica bajas conversiones por paso, pero no implica algún impedimento en contra del uso de oxígeno en vez de aire.

Las ventajas del uso de oxígeno puro sobre aire para oxidación de gases de hidrocarburos principalmente son: i) un incremento en los rendimientos de productos, como se muestra en la tabla VI; ii) Una disminución del tamaño del equipo requerido; en el caso de las plantas que cambiaron de aire a oxígeno ésto implicó un aumento en la capacidad sin necesidad de aumentar el equipo; iii) La eliminación de las pérdidas de LPG en el venteo (4 a 5% del gas usado) que ocurría cuando se usaba aire como oxidante.

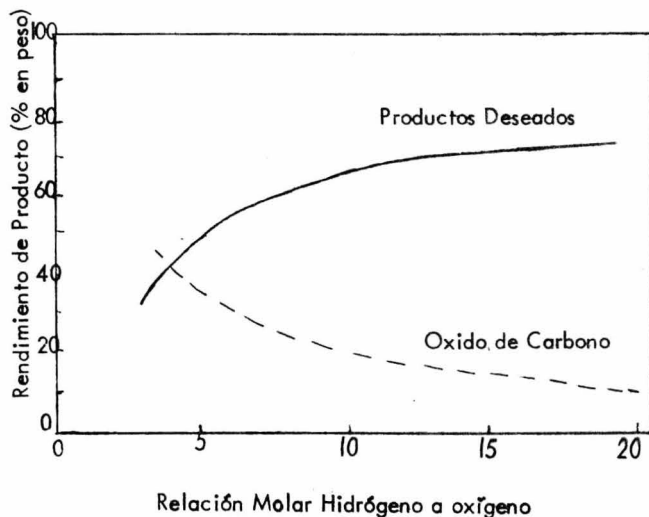
Aproximadamente una relación de 1a 1 en masa de oxígeno a LPG es la proporción adecuada. La obtención de unas condiciones de reacción mucho más favorables, es un factor muy importante en la elección de aire u oxígeno. Esto se debe a que en una reacción de oxidación de este tipo la relación hidrocarburos a oxígeno ejerce un efecto muy fuerte sobre el rendimiento de los productos. En general, una mayor relación de hidrocarburos incrementará los rendimientos de aldehidos, alcoholes y cetonas y disminuye la formación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , y  $\text{CH}_4$ . La figura C nos muestra como aumenta el rendimiento de producto con la relación de hidrocarburo a oxígeno en la oxidación en fase vapor del propano. La sustitución de oxígeno en vez de aire en la reacción elimina toda la masa de nitrógeno del sistema y hace posible la obtención de altas concentraciones de hidrocarburo en equipos de un tamaño razonable. El éxito de este proceso depende de la adición controlada de oxígeno relativamente puro a una corriente de hidrocarburos altamente inflamable. Obviamente existe un cierto grado de peligro en esta operación, por lo que las relaciones de reactivos están siempre

controladas, de tal forma que el contenido de oxígeno esté siempre abajo del límite explosivo inferior. Esto último implica el diseño de un sistema de inyección del oxígeno que garantice una alta seguridad.

TABLA VI. Rendimientos de Productos en la oxidación de LPG con O<sub>2</sub> contra aire

Producto	Proceso Aire Comprimido Lbs. de Prod./Gal. Aliment.			Proceso Oxígeno Lbs. de Prod./Gal. Aliment.		
	Propano	Butano	i-Butano	Propano	Butano	i-Butano
Acetaldehído	1.38	1.50	0.76	1.80	1.60	0.75
Formaldehído	1.50	1.60	1.00	1.60	2.00	1.20
Metanol	1.20	0.98	0.62	1.40	1.00	0.20
Mezcla de Solv.	0.36	0.60	0.51	1.00	1.50	1.60
Acetona	0.10	0.20	1.20	0.15	0.20	1.40
TOTALES	4.54	4.88	4.19	5.95	6.30	5.15

FIGURA "C"





e) Tiempo de contacto.- En la operación de estos procesos el tiempo de contacto mínimo debe ser el consistente con la utilización prácticamente completa del oxígeno, el cual es el óptimo. Algunas pérdidas de productos resultarán si la mezcla de reacción no es enfriada inmediatamente después de que el oxígeno ha sido consumido. Se han reportado tiempos de reacción de  $1/4$  a 2 segundos, aunque también están reportados tiempos de contacto mucho mayores ( en el rango de 25 a 125 seg.)

f) Presencia de catalizadores.- En este tipo de oxidaciones las sales metálicas actúan como catalizadores; También las superficies metálicas catalizan estas reacciones. El proceso de la Cia. Cities Service es el único que ha utilizado un catalizador de fosfato de aluminio mezclado con otros óxidos metálicos.

### III PROCESOS A PARTIR DE ETER METILICO

Como ya se ha señalado solamente existe un proceso comercial que es el de la Cia. Japonesa Akita Petrochemicals Co. Ltd. con sede en Tokio; por lo cual no se puede hablar de un auténtico desarrollo de los procesos sino más bien de la manera en que están resueltas las disposiciones emanadas de los factores limitantes. Además la información disponible sobre dicho proceso es muy escasa (1 artículo)

#### Temperatura de Reacción Transferencia de Calor en el Reactor

a) Diseño Especial del Reactor. La Cia. Akita utiliza un reactor de tipo multitubular con el catalizador empacado dentro de los tubos, por donde fluye el gas reaccionante, por fuera de los tubos, o sea por el lado de la coraza, pasa una sal fundida, la cual absorbe el calor de reacción; esta sal es enfriada en un generador de vapor, el cual produce cerca de 600 kgs a 5 Kg/cm<sup>2</sup> (manométricos).

#### Explosividad Mezclas Eter-Aire

a) Operación fuera del rango explosivo.- Este proceso trabaja con una concentración de eter dimetilico inferior al límite menor de explosividad. El rango de explosividad de las mezclas eter metilico-aire va de 3.4 a 18% en volumen. Al trabajar abajo del límite inferior existe un exceso de oxígeno estequiométricamente necesario; este exceso de aire también actúa como lastre térmico.

#### Enfriamiento de los Productos de Reacción

a) Enfriamiento súbito.- Este enfriamiento ("Quenching") se lleva a cabo por medio de la unión de los gases de salida con la solución cruda de formaldehído proveniente del fondo del absorbedor primario y posteriormente entra a dicho absorbedor primario.

#### Selectividad del Catalizador

Este proceso pasa una mezcla aire-eter abajo del límite inferior de explosión a presión normal y a 450-530°C con un espacio velocidad de 1000-4000 l/hr sobre

el catalizador de  $WO_3$  en un solo paso; llegándose a conversiones de eter de 90-100% y un rendimiento de formaldehído de 70-80% (En base al eter dimetílico alimentado). Como subproductos se obtienen  $CO$ ,  $CO_2$ , y pequeñas cantidades de ácido fórmico.

#### Vida del Catalizador - Pureza de la Alimentación

El proceso usa eter dimetílico sin purificar tal como sale de las columnas de destilación en las fábricas de metanol y aire atmosférico. Ambos reactivos deben estar libres de azufre, otros compuestos de carbón y de metales alcalinos, pues son venenos para el catalizador.

Por estar soportados sobre alfa alumina o bien carburo de silicio, presenta buena resistencia a la desintegración tanto por causas térmicas y mecánicas.

## D) POSIBLES FUTURAS INNOVACIONES

A pesar de que los procesos hayan tenido un desarrollo continuo, a través de los años de estudio del material reunido, se puede predecir la posibilidad de hacerles unos cambios, en el futuro, con el fin de mejorarlos.

### PROCESOS A PARTIR DE METANOL

#### 1.-Mejoras al Catalizador

Como ya se vió, todo el proceso está en función del catalizador empleado; entre mejor sea este catalizador más atractivo será el proceso. Entre las propiedades que se le pueden mejorar destacan: Selectividad, resistencia mecánica, resistencia térmica, resistencia a los envenenamientos, actividad, vida activa, etc. De estas propiedades la más importante y más susceptible de mejorar es la de la selectividad. Un pequeño cambio en dicha propiedad representa grandes ventajas económicas y comerciales. Por ejemplo, se si logra eliminar la reacción de formación de ácido fórmico se evita el uso de una torre de intercambio iónico y además el producto amplía su campo de aplicaciones al estar carente de acidez. Debido al tamaño de las plantas un pequeño incremento en el rendimiento implica un gran aumento en la productividad.

En la actualidad se siguen publicando muchos artículos referentes a ambos tipos del catalizadores; éstos es, se sigue investigando como mejorar al catalizador. También en la literatura de patentes se siguen registrando muchas innovaciones en la preparación de dichos catalizadores.

Estas mejoras al catalizador se han basado: i) en cambios en las propiedades del soporte (porosidad, distribución de poros, area, etc.) ii) En adición de promotores, tales como el calcio y el cromo a los catalizadores conocidos; iii) En la búsqueda de nuevos catalizadores, tales como el  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ , etc.; iv) En la activación de catalizadores por tratamientos (químicos, térmicos, por radiación, etc.)

También existen patentes en las que se muestra el uso de catalizadores

Homogeneos, añadidos en la alimentación, como es el caso de la patente de Payne y Vail (Du Pont; U.S. Patent 2, 618,660, Nov. 10 1952); la cual proclama que la adición de 5 a 100 ppm de un compuesto orgánico de azufre en la mezcla de alimentación produce un incremento en el rendimiento del 1 al 3% en ambos tipos de procesos.

## 2.- Combinación de Ambos Catalizadores

Sería posible usar en el mismo proceso ambos catalizadores tratando de combinar las ventajas de los dos. Existe una patente al respecto de W.A. Payne (Du Pont; U.S. Pat. 2, 514,788, ; Aug.22 1950) en la que usan dos convertidores: el primero de ellos con catalizador de plata; a la salida del cual se enfrían los productos de reacción y se les añade mas aire antes de entrar al 2o. convertidor, en donde se encuentra un catalizador de tipo óxido, con el cual se convertirá todo el metanol restante.

## 3.- Uso de Oxígeno en Vez de Aire

Esta posibilidad es poco prometedora sin embargo no está totalmente descartada. Para analizarla hay que ver las ventajas y desventajas que implica esto. Entre las ventajas tenemos: i) separación más fácil de los productos; la separación del formaldehído de la corriente de productos, se vería simplificada por el uso de oxígeno debido al incremento en la concentración de formaldehído en los gases producidos. ii) Menor tamaño del equipo; la eliminación de los gases inertes por el reemplazo del aire por oxígeno reducirían el tamaño del equipo necesario en casi todas las partes del proceso. Las desventajas que presenta son: i) La remoción de calor más difícil; al no haber nitrógeno se pierde este útil lastre térmico y se aumenta la velocidad de reacción por lo que la exotermia será más violenta y se reflejaría en un aumento exagerado en la temperatura de la mezcla reaccionante; para evitarlo habría que mejorar notablemente la transferencia de calor por medio de cambios en el diseño del reactor y el problema del control de la temperatura aumentaría considerablemente. ii) Antieconómico

en plantas pequeñas; el costo en la producción de oxígeno aumenta mucho en plantas pequeñas por lo que no sería económicamente atractivo en una planta pequeña.

En última instancia la decisión sería en base de un balance económico considerando las ventajas y desventajas en comparación de los procesos en que se usa aire. Debido a que en los procesos que usan aire el rendimiento es alto y la separación no presenta grandes problemas, es aparentemente poco atractivo la utilización de oxígeno en vez de aire.

#### 4.- Uso de un Lecho Fluidizado

En todos los procesos encontrados en la literatura se utilizan reactores de lecho fijo multitubulares de gran complejidad en su diseño, instrumentación y operación.

Debido a lo anterior y al gran tamaño de las plantas la posibilidad de usar un reactor catalítico de lecho fluidizado puede volverse atractiva. Los investigadores soviéticos M.V. Polyakov, V.V. Shalya, y Z.Z. Vysotskiv publicaron un artículo al respecto en "Journal of Applied Chemistry" de la U.R. S.S. )32, p. 2275-83, 1959). En dicha publicación se explica una investigación usando un catalizador de cobre soportado en un lecho fluidizado. Se reportaron rendimientos máximos en rangos de temperatura menor (540 - 580 C) que el correspondiente con un lecho fijo (700-750 C). Bajo condiciones similares, mejores rendimientos se reportaron con el lecho fluidizado. Los experimentos usando varias proporciones de metanol y aire indicaron un rendimiento máximo del 70 al 74% con una conversión cerca del 55% con el catalizador fluidizado de cobre, cuando el gas alimentado contenía un 30% de Metanol en volumen. Los rendimientos decrecen a un mínimo en el rango explosivo abajo del 30% pero se incrementan a medida que el contenido de metanol se acerca al límite inferior explosivo (6 - 8%). Rendimientos idénticos se obtuvieron con el cobre soportado sobre piedra pomez (porosa) y un soporte no poroso de cuarzo.

#### 5.- Mejoras en el control de la temperatura en el reactor

Como ya se mencionó la temperatura tiene un efecto muy marcado tanto en la selectividad como en la actividad; entre mejor sea el control de dicha temperatura y más homogénea sea su distribución en el lecho, mejores resultados podrán ser obtenidos. Existen numerosas patentes que describen métodos de control de dicha temperatura, y es de esperarse que aun se pueda mejorar dicho aspecto.

#### 6.- Mejor balance energético

El mejor aprovechamiento del calor de reacción es uno de los argumentos que más utilizan las firmas que licencian estos procesos; así como la posibilidad de usar el gas de salida del sistema de absorción-lavado como combustible. Al haber aumentado el costo de los energéticos se debe de buscar la optimización del uso de dicho calor, ya bien sea por cambios en los diseños de los intercambiadores, reactor, generador de vapor etc., o por el aislamiento de equipos. Los nuevos costos de los energéticos justifican la investigación al respecto para optimizar dicha recuperación de calor.

#### PROCESOS A PARTIR DE HIDROCARBUROS

Al existir un gran campo de aplicaciones petroquímicas para los hidrocarburos de bajo peso molecular ( $C_1$  a  $C_4$ ), estos procesos aparentemente no tienen mucho futuro. Además al necesitar de varios complicados procesos de separación se involucran altos costos de inversión, operación y mantenimiento de dicho equipo separativo, lo cual refuerza la tesis de que estos procesos no tienen un gran futuro. Por otra parte se han desarrollado procesos que producen eficientemente (técnica y económicamente) productos petroquímicos de alta pureza, que en general pueden ser aplicados por separado para cubrir una demanda en especial. Los procesos a partir de hidrocarburos pueden ser atractivos si se dispone de grandes cantidades de gases de hidrocarburos a los que no se les puede dar otro uso más valioso y existan las condiciones de mercado que requieran toda la gama de productos.

Debido a la complejidad de las reacciones es muy improbable que se pudiesen oxidar hacia formaldehído el etano, propano y butano con una altísima selectividad para hacerlos atractivos. En cambio si es posible esperar que se pueda desarrollar un proceso a partir de Metano; aunque con algo de sus homologos superiores. Existen (como se mencionó en el capítulo II) numerosas dificultades en dicha oxidación sin embargo, ya se han patentado métodos de preparación de formaldehído a partir de metano. Un ejemplo típico de estos desarrollos es la patente norteamericana (U.S. Hutter Patent 3, 247, 459, abril 1966) cuyo reactor se muestra en la figura D. Consiste de recipiente (2) a través del cual vapores de metanol, etano y propano se alimentan por la entrada (1) junto con aire. Los reactivos entran en contacto con las siguientes capas: (3) Un lecho poroso de sólidos inactivos como anillos de Rashing; (4) un lecho de material catalítico, tal como piedra pomez italiana; (5) una malla metálica catalítica, tal como una aleación 95/5 platino-iridio, o bien cobre-estaño.

Después los productos de reacción pasan por un espacio libre (6) de volumen pequeño para minimizar la descomposición de productos, este volumen tiene un forro de cerámica (7) el cual se continua hasta la salida (8); desde donde los productos son llevados a un enfriamiento rápido. El principal problema con este tipo de operación es el de los bajos rendimientos. Los rendimientos por paso en el aparato descrito, el cual dice que mejora resultados previos es de tan solo un 5% por paso. Aunque la selectividad a formaldehído fuese muy alta esto último implicaría un alto costo de recirculación para su posible aplicación comercial.

Los investigadores de la Esso Research and Engineering Co., han registrado varias patentes para la producción de formaldehído por la oxidación en fase vapor de corrientes de hidrocarburos con un alto contenido de metano. Estas patentes han cubierto diversos aspectos de la oxidación de parafinas ( $C_1$  a  $C_3$ ) en presencia de óxidos de nitrógeno en reactores con superficie interna cubierta con óxido de plomo.



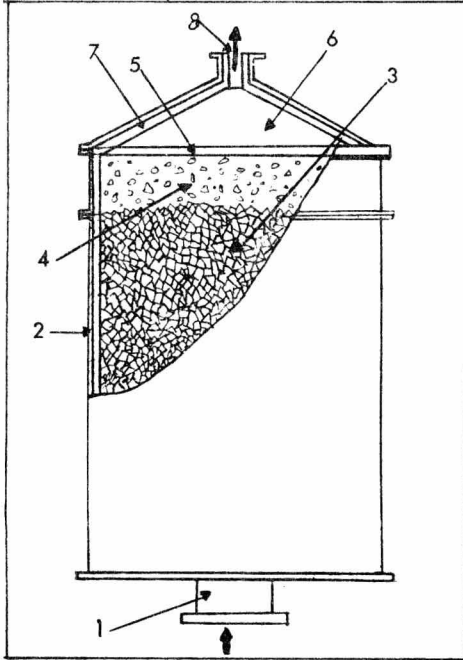
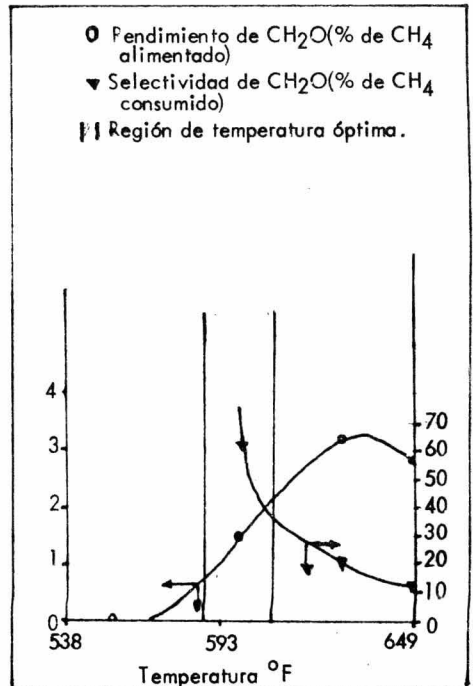


FIGURA "D"

Reactor para la oxidación de Metano a formaldehido.

FIGURA "E"

Efectos sobre la temperatura en el rendimiento de la oxidación metano a formaldehido



Por ejemplo la patente: U.S. Patent 3,232,971, lo. Febrero 1966. La figura "E" proviene de dicha patente y muestra el efecto de la temperatura de operación sobre el rendimiento y la selectividad. El rango óptimo de operación está señalado por el area sombreada, el cual está por abajo de la condición de rendimiento máximo.

Los alemanes han desarrollado dos diferentes procesos para la producción de formaldehído a partir de metano: El proceso Gutehoffnungshutte y el Hibernia. El primero de ellos consiste en la oxidación de metano a presión atmosférica y alta temperatura en la presencia de una pequeña cantidad de dióxido de nitrógeno como catalizador. Metano y aire en una relación de 1/3.7 se añaden a una corriente de metano recirculado la cual viene de una torre lavadora. Un volumen de alimentación fresca (mezcla) es añadida a 9 partes del metano recirculado. El gas entrante mas el gas recirculado son calentados desde 38 C hasta 399 C por medio de intercambio con los gases provenientes del reactor. Un 0.08% de  $\text{NO}_2$  es añadido a esta mezcla antes de entrar al reactor. La reacción se lleva a cabo a 593 C. Los productos de reacción son enfriados a 204 C por intercambio con la alimentación al reactor. Esta mezcla pasa a un enfriador y despues a un absorbedor con agua en donde se produce una solución acuosa de formaldehído del 5-10%. Dicha solución es entonces neutralizada para remover cualquier ácido fórmico presente, y destilada bajo presión para dar una solución a 34% de formaldehído conteniendo 3% de metanol. El rendimiento es de 9.7% del teórico. El proceso Hibernia consiste de la oxidación del metano por medio de una mezcla oxígeno- ozono en la presencia de peróxido de bario como catalizador. La temperatura de reacción es de 121 C y la presión es atmosférica. Una relación oxígeno-metano de 2/3 es empleado. El catalizador está activado con óxido de plata. La temperatura debe ser controlada con mucha precisión y el contenido de hidrógeno del metano no debe de exceder del 3%. Un rendimiento del 26.4% del teórico es el que se obtiene. Una instalación comercial de este proceso no se ha practicado en vista

del costo del ozono requerido.

#### PROCESOS A PARTIR DE ETER METILICO

Como ya se vió, el unico proceso en uso comercial es el de la compañía Akita. Es de esperarse que después de la operación de sus plantas se siga investigando acerca de posibles mejoras. El principal objetivo sería el de mejorar tanto la actividad como la selectividad del catalizador

Es también muy factible que otras compañías desarrollen y exploten comercialmente procesos similares.

- - -

CAPITULO III  
ASPECTOS ECONOMICOS

### CAPITULO III

#### ASPECTOS ECONOMICOS

En este capítulo analizaremos los aspectos económicos más importantes en las tres clases de procesos, según la materia prima empleada.

En 1972 la capacidad mundial de producción de formaldehído (37% en peso) sobrepasó 7.5 millones de toneladas métricas; esta producción fué hecha principalmente por procesos a partir de Metanol (en sus dos tipos: catalizado por plata y por óxidos de fierro y molibdeno); únicamente cerca de 8% fué hecha por la oxidación directa de hidrocarburos. El proceso a partir de eter dimétilico de la Cía. Akita construyó su primera planta en Japon en 1967, pero su aporte a la producción mundial es completamente insignificante.

Como se mencionó al principio, tomaremos como ejemplo para el desarrollo de los procesos a los Estados Unidos de Norteamérica.

#### A) Producción, Mercado y Precio.

La producción de formaldehído en Estados Unidos empezó en 1901, en muy pequeña escala. En ese tiempo se usaba básicamente como desinfectante y agente embalsamador. Pero el desarrollo de la industria de las resinas sintéticas iniciado por los descubrimientos de Leo H. Baekeland en 1909 dieron un fuerte impulso a la manufactura de formaldehído. Cuando empezó la Primera Guerra Mundial en 1914 los requerimientos de formaldehído se incrementaron. En dicho año la producción fué de 8.42 millones de libras (solución al 37% en peso) en 1924 y 1933 tiene un valor de 25.15 y 52.23 respectivamente.

La segunda Guerra Mundial impulsó también la producción al máximo causando una disminución de la misma al declinar la guerra. Durante la guerra el Depto. de Guerra de los Estados Unidos construyó dos plantas para la manufactura de formaldehído

y hexametilentetramina, la cual es nitrada para producir el explosivo ciclonita conocido también como P.D.X.

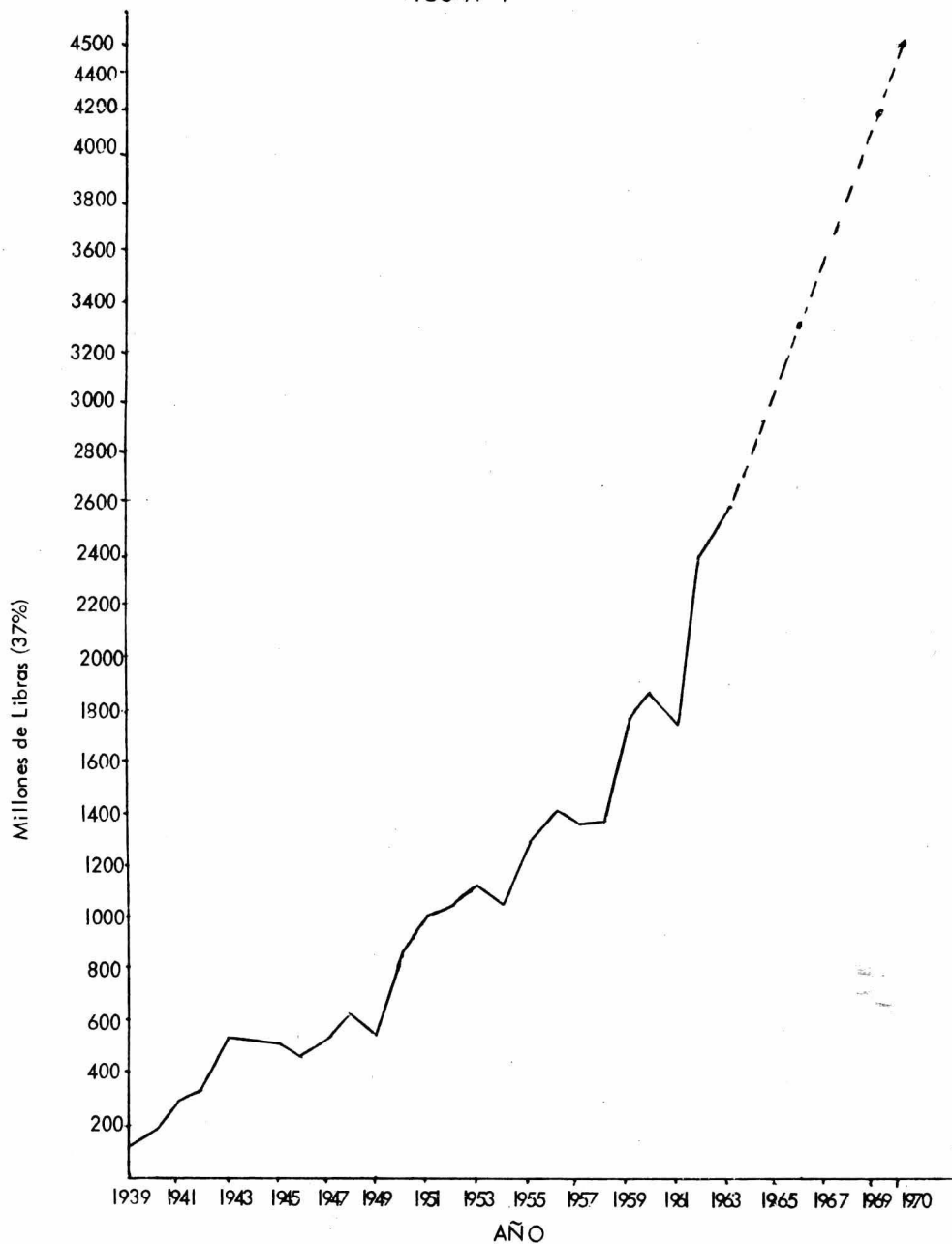
En tiempos de paz los usos del formaldehído siempre han estado dominados por la industria de los plásticos. En la figura 1 se muestra la producción (en la misma base) desde 1939 hasta 1970.

Como se menciona en el inciso D del Apéndice, se esperaba un crecimiento entre 10 y 11% anual debido principalmente al notable "apetito" de la industria de la construcción por madera terciada ("plywood") y tableros de aglomerados, los cuales son los principales consumidores de las resinas (fenol, urea y formaldehído).

La demanda por resinas fenólicas, por ejemplo, ha estado creciendo a un 11% por año en vez del 8% predicho por los productores más optimistas en 1964, y normalmente consumía en 1970 mil millones de libras de formaldehído, habiendo logrado con las resinas de urea el primer lugar en el consumo de metanol. La razón principal responsable del resurgimiento de la demanda para estos usos, los cuales antes crecían modestamente, fué el uso del formaldehído por la industria de construcción de tableros del sureste de los E. U. El trabajo previo en esta area estaba limitado por la poca calidad del acabado de madera, pero las nuevas técnicas desarrolladas en la década de los sesentas, las maderas suaves del sureste tomaron un nuevo atractivo y aumentaron la demanda de resinas de formaldehído como adhesivos. Otra ayuda a la industria del formaldehído ha sido el cambio de los fabricantes de madera terciada de materiales empastados con proteínas a fenólicos los cuales pueden ser usados tanto en interiores como a la intemperie. Las resinas con urea y melamina han participado del mismo rápido crecimiento y por muchas de las mismas razones que las fenólicas. Tomadas en conjunto estas tres resinas consumieron 57% del total de formaldehído. También las resinas poliacetales han tenido un fuerte incremento en su demanda.

Un debilitamiento en la demanda del formaldehído fué debido al menor

FIGURA 1



Producción de Formaldehido (37%) en los Estados Unidos de Norteamérica

consumo de hexametilentetramina o hexamina al finalizar la guerra del Vietnam (como se recordará el principal uso de la hexamina es en la fabricación de explosivos). Este uso del formaldehído pasó del 6% en 1965 al 11% en 1969 debido al incremento en las hostilidades de la susodicha guerra.

La producción de formaldehído está controlada por "los tres grandes", los cuales representan aproximadamente un 60% de la capacidad productora. Estos tres grandes son: Celanese, Borden, y Du Pont. Una lista de las capacidades de las compañías productoras se muestra en la Tabla I. A medida que el consumo de formaldehído se ha incrementado, la capacidad en las plantas se ha mantenido en aumento dando como resultado una velocidad de operación más o menos constante del 80%. Los productores pueden responder rápidamente a las demandas del mercado, debido a que las plantas de formaldehído usan equipos estándar, no requieren una ingeniería intensa y pueden ser armadas en aproximadamente un año. Los productores de formaldehído están bien estructurados, puesto que ellos mismos capturan aproximadamente un 65% del total producido. Esta característica de esta industria no puede esperarse que se debilite, puesto que las mayores expansiones recientes en capacidad, han sido hechas por compañías que tienen posiciones seguras en los usos finales del producto.

Esta integración particularmente en el pasado, une a las economías del metanol y el formaldehído tan estrechamente como para el ligamiento de la rentabilidad de formaldehído a los otros usos del metanol.

El precio ha estado desde 9 centavos de dólar/libra de solución a 37% en peso en 1914, hasta 4 centavos en 1950 y ha mostrado una continua disminución con el incremento de la producción. Desde entonces ha fluctuado su precio entre los 3 y 4 centavos como se ve en la figura 2.



FIGURA 2

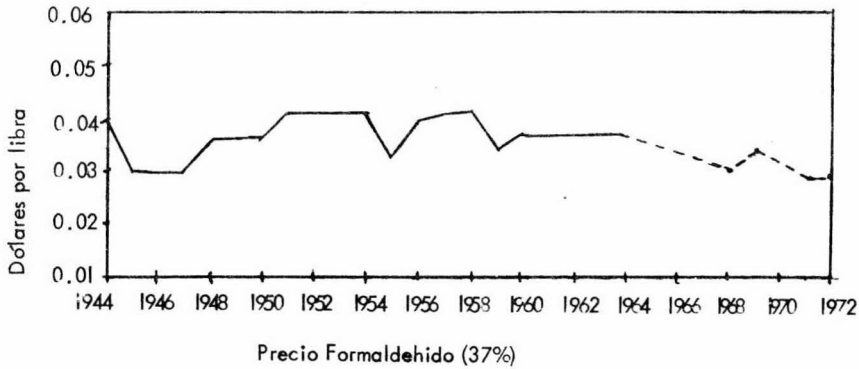


TABLA I.- Productores y Capacidad (Millones de libras anuales, Sol. 37% en peso)

PRODUCTORES	CAPACIDAD	
	1966	1969 *
Du Pont	630	890
Celanese	520	1,000
Borden	505	900
Allied Chemical	310	310
Monsanto	305	400
Tenneco	235	335
Riechhold	215	230
Hercules	160	275
Union Carbide	150	150
Gulf (Spencer)	145	45
Hooker	100	135
Commercial Solvents		125
Cosden (American Petrofina)		75
Gaf	235	100
Georgia-Pacific		120
Rohm & Haas		50
Wright Chemical		150
<b>TOTAL</b>	<b>3,510</b>	<b>5,290</b>

\* Las compañías Georgia-Pacific Corp. y Chembond Corp. (subsidiaria de Skelly Oil Co.) añadieron algo así como 270 millones de libras anuales, al final de 1970.

B) Materia Prima

Metanol. - Como se mencionó en el inciso anterior como le va al formaldehído le va al metanol. A groso modo un 50% del precio de formaldehído es debido al valor del metanol consumido. Por ejemplo en 1960 el precio promedio del galon de metanol fué de 24 centavos y el de la libra de solución de formaldehído al 37% fué de 3.65 centavos. Considerando que se requieren 1.2 lb. de metanol para producir una de formaldehído, y la pureza de dicho metanol es de 99%, y cada galón de metanol tiene 6.63 lb/galón, tenemos:

$$\frac{24 \text{ centavos}}{\text{gal. met.}} \times \frac{1 \text{ gal. met.}}{6.63 \text{ lb met.}} \times \frac{1}{.99} \times 1.2 \frac{\text{lb met.}}{\text{lb for.}} \times \frac{.37 \text{ lb for.}}{\text{lb sol. for.}}$$

=  $\frac{1.6235 \text{ centavos}}{\text{lb sol. for.}}$  ; el cual representa el 45.73% del precio.

— Es por ésto que habría que considerar el estudio de los procesos de manufactura del metanol. Virtualmente todo el metanol producido en los Estados Unidos es hecho a partir de gas natural; el cual primeramente es transformado en gas de síntesis, al cual se le añade dióxido de carbono, y el proceso tradicional es a una alta presión, lo cual provoca que sus procesos de manufactura tengan altos costos fijos y relativamente insignificantes costos de manufactura.

El precio promedio de venta durante 1955 a 1969 marcó una tendencia fluctuante a bajar año con año, desde 27 a 20 centavos de dolar por galón. Se esperaba un crecimiento anual del 9.5% anual desde 1969 a 1975.

Estos datos hacen ver un panorama optimista en lo que a suministro y precio se refiere; es decir, no deberá de haber escasez y el precio deberá de continuar su baja aunque con menor rapidez.

El formaldehído es el principal mercado para el metanol en 1965 y 1969 consumió el 46 y el 47% del metanol producido y se espera que para 1975 consuma el 49%. La producción de metanol en esos años fué de 405, 630, 1080 millones de galones respectivamente.

Por supuesto que el futuro de metanol se verá afectado drásticamente si los esfuerzos corrientes para producir formaldehído a partir de gas natural fuesen altamente satisfactorios; aunque a corto plazo (3 o 4 años) ésto no podría afectarlo seriamente.

Hidrocarburos de bajo peso molecular. - Estos hidrocarburos abarcan desde  $C_1$  a  $C_4$ ; en este caso no podemos hablar de un precio de materia prima. Estos hidrocarburos (los cuales se encuentran en el gas natural) en general son separados por licuefacción. El propano y el butano son los que se licuan, y como ya vimos son los que básicamente se utilizan para oxidarlos a formaldehído. Su precio va a ser un resultado de su origen, así como del transporte que se necesite.

En general en las fábricas con procesos de este tipo se encuentran localizadas en las inmediaciones de mantos gasíferos y junto a un gran complejo industrial, como es el caso del principal productor, en este tipo, el cual es Celanese en su planta de Bishop, Texas. Como dichos hidrocarburos tienen otros muchos usos no es fácil hablar de la disponibilidad de los mismos.

Eter Metílico. - El único proceso en operación usando este material, fué diseñado específicamente para consumir un excedente del mismo, el cual no tenía ya mercado, o sea que no se produce eter metílico para luego transformarlo en metanol. Como se mencionó al tratar dicho proceso el eter metílico se coproduce en la producción de metanol, (en un 20% aproximadamente) y al destilarlo se produce este excedente el cual en Japón ya no tenía mercado.

### C) Costos

A Partir de Metanol. - En un estudio hecho por Kenneth M. Guthrie para el costo de operación de cincuenta y cuatro procesos químicos, publicados en 1970 en el Chemical Engineering, se encontraron las gráficas correspondientes al metanol y al formaldehído. Dicho estudio está basado en una serie de gráficas mantenidas durante años. El análisis constante ha hecho más exactos estos datos del conjunto de observa-

ciones, por lo que se va reduciendo el rango de desviación. Los datos observados se grafican dispersos en un diagrama en donde la línea estadística de mejor ajuste puede ser establecido. La pendiente de la línea por tratarse de gráficas logarítmicas son conocidas como el exponente. El rango de los datos se indica por líneas punteadas en ambos lados, formando una banda.

Los puntos que se encuentran dentro de la banda están clasificados como "significativos" en la siguiente categoría:

- a) Costo actual observado (A)
- b) Experiencia de costo estimado (E)
- c) Costos publicados (P)

El resultado de mezclar estos datos nos da cada carta capita-costo.

En la carta para metanol (Fig. 3) se considera que la materia prima es dióxido de carbono, gas natural y vapor, por medio de un proceso de reformado y síntesis, y como subproducto se obtiene gas combustible. El exponente vale 0.60 y en la carta (Fig. 4) para el  $F_0$  no se hace distinción entre el tipo de catalizador empleado. El exponente vale 0.55. En ambas cartas se incluye la planta de proceso y los servicios de almacenamiento.

Además de éstos tres importantes factores, tenemos los que incumben a la economía y que son:

- a) Inversión Permanente
- b) Costo de Operación

Inversión permanente

La inversión permanente forma la base para la carta y el total de los componentes que se mencionarán posteriormente, es el equivalente a la "Inversión Permanente total fija" de una planta, y que son:

- a) Equipos principales

- b) Material y mano de obra.
- c) Gerencia de proyectos e ingeniería
- d) Costos indirectos (Impuestos, fletes, ganancia contratista, etc.)

Otras variables tales como Infraestructura, Edificios, no se incluyen, para formar un conjunto consistente y evitar una posible distribución de los datos.

Una cantidad representando del 15 al 20% del costo total se adicionó, la cual representa el aumento de los costos, por factores tales como: Capital de trabajo, costos de arranque, interés capitalizado y otros que comprenden la Inversión Permanente. Este nuevo total representa el capital total invertido.

#### Costo de Operación:

Una evaluación del costo de operación es esencial en la anticipada ejecución de un análisis. Estos costos tienen que ser comparados para cada proceso, relacionado a capacidad de planta. Los datos están tabulados en la parte inferior de las cartas.

Para los costos de operación tenemos una serie de conceptos que están incluidos y que son:

- a) Materiales (Operación, Mantenimiento, y materias primas)
- b) Mano de obra supervisión y mantenimiento
- c) Servicios (combustible, vapor, energía eléctrica, agua)
- d) Costos indirectos (margen de utilidades, nómina establecida, cargos)
- e) Gastos Generales de Planta (Administración de la Planta, servicios técnicos, contabilidad, etc.)

Estos costos tienen que ser dibujados sobre una base unitaria para cada proceso. La banda que está dibujada incluye un rango significativo de datos. Estos datos se basan en los records de los costos actuales.

Una vez visto los aspectos incluidos en la carta, se encontró otro problema

el cual debe tomarse en cuenta, y que es la localización de la planta y el período de tiempo en que se va a aplicar la carta, para que sea factible su valor, de tal modo que se harán una serie de ajustes de tiempo y factores de localización como sigue:

Regresando a la Inversión Permanente, las estimaciones necesarias para el estudio preliminar de los costos de Planta, se ven afectados por el paso de los años; de tal modo que al tomar en cuenta esa tendencia en los costos directos de materiales, mano de obra e ingeniería, tenemos como resultado un factor, que se aplicaría a la inversión permanente unicamente tomando de la carta, y así obtener el valor corregido para el año deseado, ya que ésta se elaboró en el año de 1968; los factores para aplicar son los siguientes:

<u>AÑO</u>	<u>FACTOR</u>
1968	1.00
1969	1.05
1970	1.12
1971	1.15
1972	1.20
1973	1.23
1974	1.29
1975	1.32

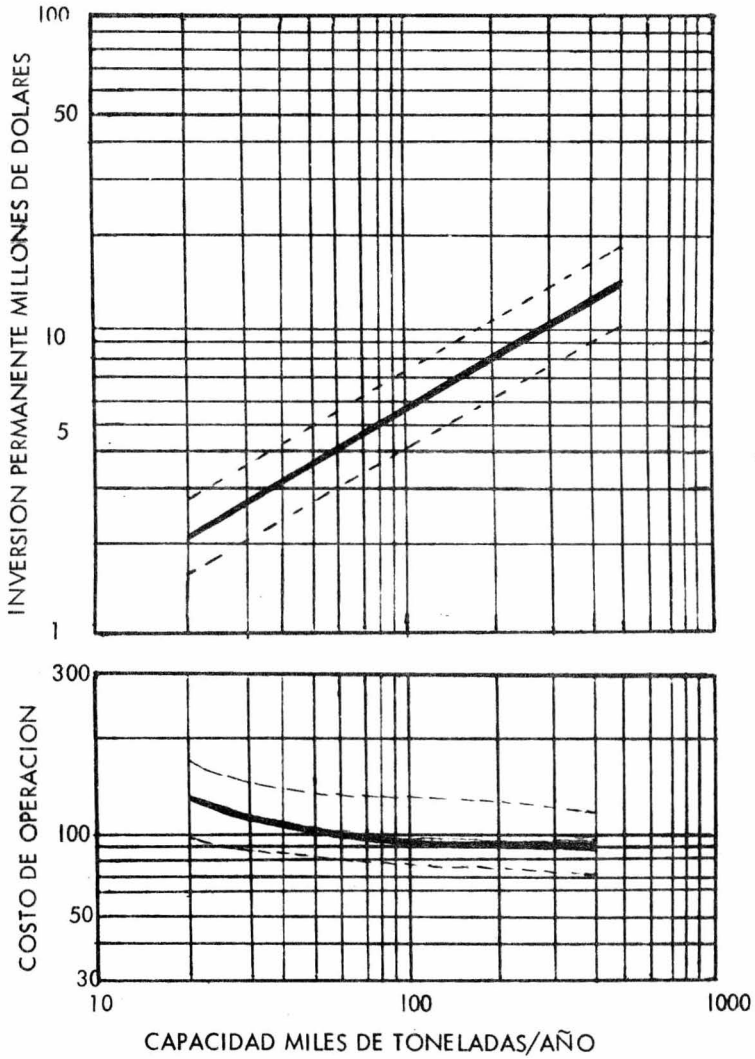
Se hace también necesario considerar la localización de la planta y como para éso existe una variación muy amplia en cada región, también se tendrán factores numéricos que representen esa variación, ya que están bajo las mismas bases de evaluación de equipo y costo de materiales, fletes, mano de obra, condiciones de lugar, etc.

Los factores que se aplicarán son los siguientes:

<u>COSTA DEL GOLFO</u>	<u>OESTE</u>		<u>CENTRO</u>		<u>ESTE</u>		<u>HAWAII</u>
	<u>N</u>	<u>S</u>	<u>N</u>	<u>S</u>	<u>N</u>	<u>S</u>	
1.0	1.08	1.10	1.12	1.04	1.04	1.06	1.17

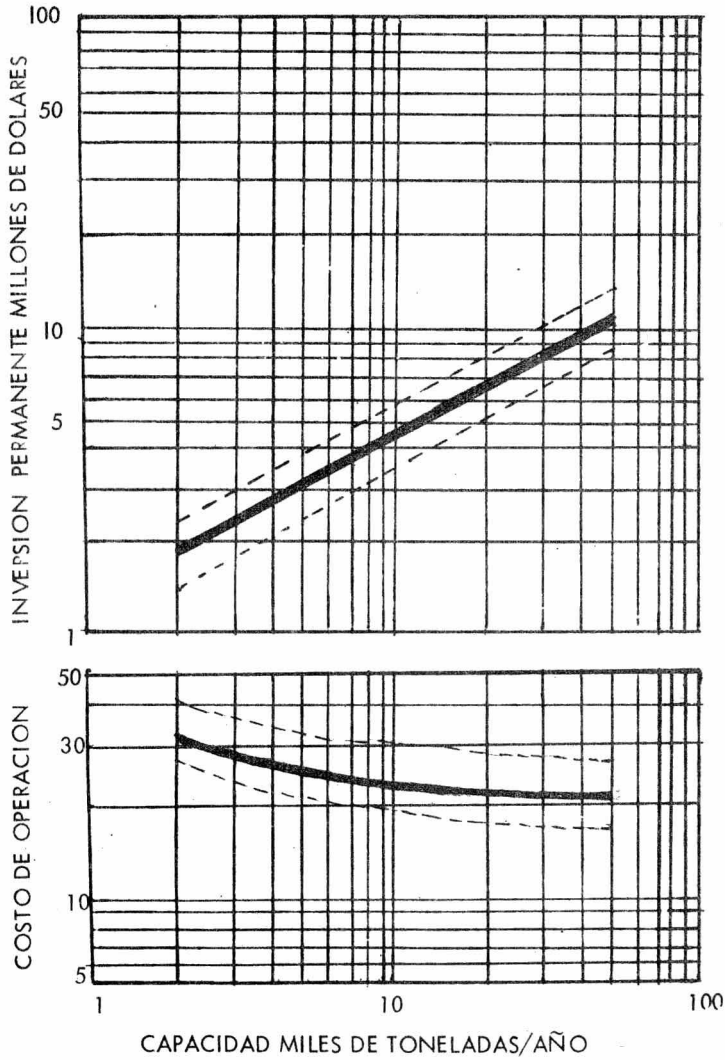
Estos factores al igual que los anteriores son útiles en su aplicación

METANOL



DATOS: A=2; E=2; P=4

FORMALDEHIDO



DATOS: A = 1; F = 1; P = 3



única y exclusivamente para los Estados Unidos de Norte América.

En un artículo publicado en el Hidrocarbano Processing de Septiembre de 1973, en el que se presentan los procesos CdF Chimie (Catalizador de plata) y proceso IFP-CdF Chimie (Catalizador de óxidos de fierro y molibdeno). Estos procesos no se trabajan en los Estados Unidos. En dicha publicación se presentan los costos de operación y de inversión para ambos procesos. Podemos tomar estas gráficas (fig. 5 y 6 y las tablas I y II) como referencia para comparar estos tipos de procesos de dichas tablas y gráficas se pueden sacar las siguientes conclusiones:

i) Los costos totales directos son siempre mayores para el proceso con plata.

ii) Los costos totales de operación del proceso con fierro molibdeno no disminuyen tan rapidamente como los del proceso con plata al aumentar la capacidad.

iii) Debido a los mayores costos y al equipo más complejo el proceso con Fierro-Molibdeno se vuelve menos competitivo que el proceso con plata en el rango de capacidad de 20,000 a 25,000 toneladas métricas/año.

iv) Mientras que las cuotas por licencias son muy bajas en ambos procesos; los costos de licencia para el proceso con Fierro-Molibdeno son generalmente mayores.

A Partir de Hidrocarburos. - Para hacer un balance económico de este tipo de proceso habrá que considerar que productos obtenemos, tanto en cantidad como en calidad. La cantidad estará en función de un gran número de variables del proceso; las cuales ya se mencionaron al hablar de las innovaciones tecnológicas. Por lo que respecta a la calidad, ésta dependerá de el equipo de purificación empleado pero hay que recalcar que estas separaciones aumentarán considerablemente el precio, si se requirieran productos de gran pureza; es decir el hecho de provenir de una mezcla tan compleja de productos hace que aun de varias separaciones existan ciertas impurezas que limiten sus posibles usos.

FIG. 5.- COSTO DE OPERACION CONTRA CAPACIDAD

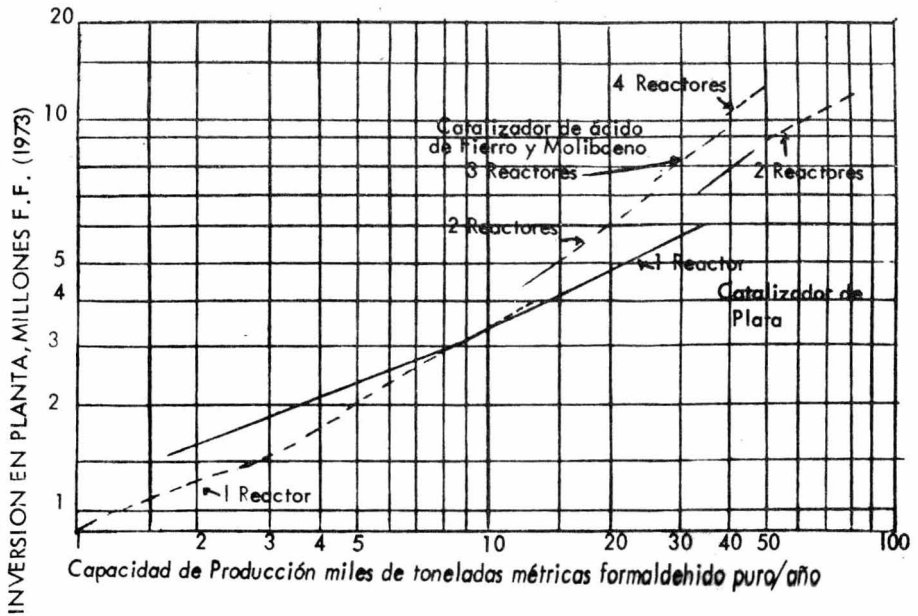
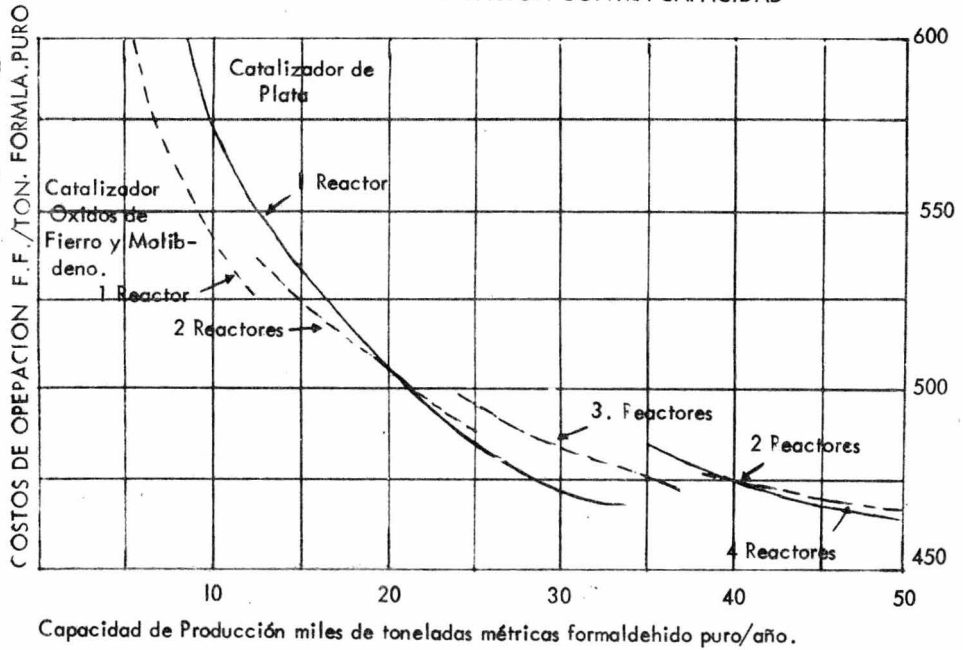


FIG. 6.- INVERSION EN PLANTA CONTRA CAPACIDAD

TABLA II- Producción de Formaldehido con el catalizador óxido fierro-molibdeno  
Producción en toneladas métricas, costo en Francos Franceses.

Capacidad:				
Formaldehido puro, toneladas métricas/día		37.5		75
Formaldehido puro, toneladas métricas/año		12,500		25,000
Formalina a 37% en peso, Ton.Mét./año		38,000		67,600
Inversión, 1,000,000 Francos Frances				
Inversión en equipo		3.75		6.90
Fuera de los equipos de proceso (30%)		1.13		2.07
Inversión total del proceso, servicios, almacenamiento y servicios generales				
		4.88		8.97
Ingeniería (12%)				
Libro de Datos de Proceso		0.59		1.08
		0.30		0.30
Capital Fijo*				
		5.77		10.35
Carga inicial catalítica				
		0.22		0.44
Interés sobre el préstamo de construcción (7%)				
		0.40		0.72
Costo de arranque (un mes de los costos directos)				
		0.40		0.76
Capital depreciable				
		6.79		12.27
Capital de trabajo (dos meses del costo directo)				
		0.80		1.52
Costo de Operación, Francos Frances por Ton. producida				
Capacidad del formaldehido puro, Ton.Mét./año		12,500		25,000
	Cantidad/Ton. Producida	Costo Unit.		
Metanol, toneladas métricas	1.15	280	322.0	322.0
Catalizador			17.6	17.6
Servicios:				
Vapor producido (20 bars) toneladas métricas	1.58	12	-19.0	-19.0
Electricidad, k Wh	256	0.06	15.6	15.6
Agua de enfriamiento, m <sup>3</sup>	75	0.03	2.3	2.3
Agua para la caldera, m <sup>3</sup>	3	0.08	0.2	0.2
Mano de obra, operador/tiempo	2 Super.	300,000/año	48.0	24.0
TOTAL COSTOS DIRECTOS			386.7	362.7
Depreciación, Capital depreciable 12.5%				
Interés, capital depreciable 7%				
capital de trabajo 9%			139.1	126.3
Mantenimiento y gastos generales fijos				
7% inversión de proceso, servicios, almacenamiento y servicios generales				
Costos Totales de Operación				
			525.8	489.0
*El pago de regalías no está incluido				

TABLA III.- Producción de Formaldehído en el proceso catalizado con plata . Producción en toneladas métricas, costos en francos franceses.(FF)

Capacidad				
Formaldehído puro, toneladas métricas/día			75	100
Formaldehído puro, toneladas métricas/año			25,000	33,300
Formalina 37% en peso, Ton.Mét./año			67,500	90,000
<hr/>				
Inversión, en millones de francos franceses (FF)				
Inversión en equipo			5.10	5.90
Fuera de los equipos de proceso (30%)			<u>1.53</u>	<u>1.77</u>
Inversión total del proceso, servicios, almacenamiento y servicios generales			6.63	7.67
Ingeniería (12%)			0.80	0.92
Libro de Datos del Proceso			<u>0.30</u>	<u>0.30</u>
Capital Fijo*			7.73	8.89
Carga catalítica inicial				
Interés sobre el préstamo de construcción (7%)			0.03	0.04
Costo de arranque (un mes de los costos directos)			<u>0.54</u>	<u>0.62</u>
Capital Depreciable			9.11	10.61
Capital de trabajo (2 meses del costo directo)			1.62	2.12
Costo de Operación, francos franceses por tonelada producida				
Capacidad, formaldehído puro, Ton. Mét./año			25,000	33,300
<hr/>				
		Cantidad/Ton. Producida	Costo Unit.	
Metanol, toneladas métricas	1.18	280	330.4	330.4
Catalizador			4.0	4.0
Servicios:				
Vapor consumido, tonelada métricas (4 bars)	2.2	10.0	22.0	22.0
Electricidad, k Wh	70	0.06	4.2	4.2
Agua de enfriamiento, m <sup>3</sup>	170	0.03	5.1	5.1
Mano de obra, operadores/turno	2 Super.	300,000 FF/year	<u>24.0</u>	<u>18.0</u>
Costos totales Directos			389.7	383.7
Depreciación (Capital Depreciable 12.5%)				
Intereses (Capital depreciable 7%)				
(Capital de trabajo 9%)				
			95.6	84.0
Mantenimiento y gastos generales fijos				
(7% inversión de proceso, servicios, almacenamiento y servicios generales)				
Costos totales de operación			<u>485.3</u>	<u>467.7</u>

\* El pago de regalías no está incluido

Otro factor muy importante sería el costo de la materia prima.

Como la única compañía que actualmente usa este proceso es la Celanese y no ha publicado nunca los detalles de sus procesos, no es posible hacer una evaluación económica del mismo aunque lo principal que hay que destacar es, el que es competitivo, cuando se disponga de la materia prima (gas natural) en grandes cantidades y exista un mercado para todos sus productos.

#### A Partir de Eter Metílico

Según sus patentadores el costo de producción del formaldehído por este proceso será de aproximadamente 60% del convencional a partir de metanol. Esto es debido al bajo precio de la materia prima. También en la publicación (Nov. 1966 Hydrocarbon Processing) se dan los siguientes datos:

Que para una capacidad de producción de 10,000 toneladas por año, el costo de inversión sería de \$222,000 D.I. y el costo de producción sería \$20.83 D.I. por tonelada, el cual es menor por \$15.28 D.I., que el costo de formaldehído por el proceso convencional.

Al producir una tonelada de formaldehído al 37% se necesita:

Eter Dimetílico	0.379 Tons.
Agua enfriamiento	30 "
Vapor producido	0.6 tons.
Catalizador	0.3 kg
Energía	84 k wh
Agua fría	0.54 tons.
Sal (para transferir calor)	0.25 kg

#### D) Posibles Criterios de Selección

Únicamente hablaremos de criterios de selección para los procesos a partir de metanol.

Obviamente cualquier selección deberá de tenerse una evaluación económica de los procesos factibles, sin embargo la decisión no está completamente dada por un factor económico; sino que la elección dependerá sobre el uso final del formaldehído. Para la manufactura de pegamentos urea-formaldehído los procesos con óxidos de fierro-molibdeno, debido a su bajo contenido en metanol de los gases de reacción ofrecen posibilidades atractivas para la absorción del formaldehído gaseoso en la solución de urea; de la salida de la torre de absorción se recolecta una solución la cual contiene un complejo urea-formaldehído llamado precondensado, debida a que la urea y el formaldehído han sufrido una condensación parcial. Dichas soluciones, cuando estan bien preparadas, permanecen estables hasta por seis meses y no se polimerizan aun a temperaturas tan bajas como 0°C. Por medio de la adición de suficiente urea y calentamiento a 80°C se obtienen los adhesivos en los diferentes grados deseados. Generalmente ya no se requiere una evaporación posterior.

Para adhesivos fenol-Formaldehído asi como para resinas fenol-formaldehído, la absorción directa no es tecnicamente aplicable debido a que estas reacciones de condensación son mucho mas sensibles. Los pegamentos y resinas urea-formaldehído de alta calidad aun se hacen en operaciones por lotes. Asi pues las ventajas de una posible operación directa de absorción-reacción del formaldehído gaseoso se cancelan y la elección del proceso debera de basarse en otro criterio.

Sin embargo algunas compañías producen soluciones de formaldehído para las cuales no tienen ellas uso directo, en parte, o aun de la producción entera. Estos productores deben de cumplir con los requerimientos de sus clientes, los cuales requieren mucho grados, condiciones de entrega y especificaciones de calidad; de ahí que deban de operar un proceso de gran flexibilidad.

Esta flexibilidad es también requerida para varias concentraciones de formaldehído en solución que pueden ser del 30 al 50% en peso, variando en acidez

y contenido de metanol. Para la acidez y el contenido de metanol los rangos van de 0.3% ácido y 3% de metanol; 0.1% ácido y 0.5% metanol ó 0.2% acidez y 5 o más por ciento de metanol. En tal caso, el proceso con plata y con una torre de destilación bien diseñada, evitando la producción de ácido fórmico, sería una buena selección; esto es principalmente por su habilidad para producir un fondo de la torre de absorción con un contenido muy bajo de ácido fórmico. La torre de la destilación (en caso de ser necesaria) puede eliminar casi totalmente al metanol.

Debido a la menor dilución del formaldehído en los gases de reacción, el proceso con plata ofrece un mínimo de agua adicionada en el absorbedor, lo cual conduce a las mayores concentraciones posibles.

El formaldehído también puede estar involucrado en un sistema de proceso en el cual después de la reacción una parte es regenerada en mezcla con otros productos y debe ser recirculado después de separarlo; un ejemplo de esto es el proceso para isopreno IFP, en donde 2 moles de formaldehído son reaccionados con isobutileno durante el primer paso para dar dimetil meta dioxano (DMD). Este DMD es desintegrado y de isopreno, agua y un mol de formaldehído. Adicionalmente algunos productos alcoholicos son también producidos, los cuales son recuperados con el formaldehído. La destilación de soluciones de formaldehído conteniendo alcohol no se puede evitar y por otra parte la solución entrante de formaldehído debe tener un mínimo contenido de metanol. Se ha encontrado que la integración del proceso con plata en el sistema puede ahorrar dinero, debido a la columna de destilación necesaria y las especificaciones de metanol tan severas.

En algunos casos puede ser ventajoso poder parar y arrancar frecuentemente la unidad del formaldehído en un tiempo mínimo. Generalmente esto será en el caso de unidades de pequeña capacidad para manufactura de resinas y pegamentos. A la pérdida de la máxima vida del catalizador, este procedimiento puede evitar costos tanques

de almacenamiento y también el almacenamiento de soluciones sensibles las cuales pueden, especialmente en altas concentraciones, se deposite el polímero y se incremente la acidez.

En tal caso el proceso con plata en comparación con el proceso de óxidos debe de ser seriamente estudiado, tomando en cuenta las facilidades para arranque y paro, además de la facilidad con que se puede cambiar el catalizador en el proceso con plata y la probable superioridad económica para el proceso con óxidos para unidades de pequeña capacidad, así como también las futuras necesidades de la compañía.

De este corto vistazo a los usos del formaldehído, claramente se advierte que el uso final afecta la elección del proceso. Muchas de las consideraciones no son siempre el resultado de cálculos económicos del proceso en sí. La operación total deberá de tomar en cuenta que el proceso del formaldehído es un paso y únicamente después de haber revisado cuidadosamente todos los aspectos del problema se podrá efectuar la elección.

Generalmente el proceso con plata es más flexible, más fácil de operar, los cambios de catalizador ordinariamente no toman más de 8 horas y las operaciones de arranque y paro son bastante rápidas.

En comparación con el proceso con óxidos, el de plata tiene mayores costos de operación, debido al consumo de vapor, y mayores costos de inversión para unidades de baja capacidad (para esos específicos, como el de la manufactura de pegamentos). Adicionalmente los procesos modernos con óxidos elevan los límites de su capacidad debido al alto rendimiento del catalizador en un campo en donde el proceso con plata puede mostrar superioridad en vista de los costos de inversión.



En general estos procesos han sido desarrollados en países altamente industrializados (Estados Unidos, Francia, Japón, Alemania) en los que se hace hincapié en diversos factores, tales como automatizar al máximo la planta con el fin de utilizar la menor mano de obra posible. Por ésto es que al hacer el trasplante de un proceso perteneciente a uno de estos países a otro menos desarrollado, hay que considerarlo dentro en unas condiciones sociales, políticas y económicas diferentes, tales como: el utilizar mano de obra para generar empleos, en vez de instrumentación; obras de infraestructura necesarias, etc.

- - -

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

A pesar de la intensa búsqueda bibliográfica, la información recopilada es fragmentaria e insuficiente. Obviamente ninguna firma publica todos sus conocimientos ("know-how") sino únicamente los lineamientos generales; sin embargo, si es posible llegar a conclusiones válidas.

Del presente estudio se concluye: Se encontraron tres tipos de procesos usados industrialmente para producir formaldehído según sea la materia prima empleada: Metanol, hidrocarburos de bajo peso molecular ( $C_1$  a  $C_4$ ) y éter dimetílico.

### A PARTIR DE METANOL:

1.- Los procesos a partir de Metanol se clasifican en dos grandes grupos según sea el tipo de catalizador empleado: Metálico (plata y cobre) y óxido (fierro y molibdeno).

2.- Estos procesos son los de mayor importancia comercial.

3.- En cualquiera de sus dos clases, las propiedades del catalizador empleado fijan las características de toda la planta.

4.- Las características del sistema reaccionante (complejo y altamente exotérmico) aunado a las propiedades del catalizador, requieren de un reactor catódico que proporcione: alta velocidad de transferencia de calor, uniformidad de temperatura en el lecho, estabilidad, facilidad del control automático, equipo preventivo para explosiones, resistencia a la corrosión, accesibilidad para el cambio de catalizador, rápido enfriamiento de productos, etc.

5.- Las principales innovaciones tecnológicas básicamente han sido de acuerdo al desarrollo de nuevas propiedades del catalizador.

6.- Las otras innovaciones importantes (en la que no interviene tan directamente el catalizador) han sido principalmente cambios en el diseño para mejorar la recuperación

y el uso del calor generado.

7.- La oxidación se lleva a cabo con aire. Usando catalizador de plata se trabaja con exceso de metanol a temperaturas del orden de  $600^{\circ}\text{C}$ , dando una conversión parcial. Usando catalizador de óxidos se trabaja con exceso de aire a temperaturas del orden de  $400^{\circ}\text{C}$  llegándose a una conversión total.

8.- Se continúan investigando nuevos catalizadores y es de esperarse avances importantes.

9.- El precio del metanol representa aproximadamente un 50% del costo del formaldehído, siendo éste su principal consumidor, por lo que sus condiciones económicas están estrechamente ligadas.

10.- Para selección de un proceso hay que considerar no solo la evaluación económica sino también otros factores, principalmente el uso final del producto.

#### A PARTIR DE HIDROCARBUROS

1.- Existe muy poca información sobre estos procesos.

2.- Aportan relativamente poco a la producción total de formaldehído (8% de la producción mundial en 1972)

3.- Estos procesos producen una mezcla de aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos orgánicos.

4.- Se han usado estos procesos únicamente en lugares que disponen de la materia prima en grandes cantidades fácilmente accesibles.

5.- Únicamente se ha oxidado con éxito industrial al propano y butano.

6.- Siempre se llegan a bajas conversiones, lo cual obliga a que se recirculen grandes volúmenes de hidrocarburos sin reaccionar.

7.- Las proporciones de los productos valiosos son funciones muy sensibles de: composición de alimentación, presión, temperatura, tiempo de residencia, cantidad de oxígeno, técnica de oxidación; por lo que su control es bastante difícil.

8.- La principal dificultad en estos procesos consiste en la separación de la mezcla de productos.

9.- La principal innovación ha sido el uso de oxígeno en vez de aire para la oxidación.

10.- El único proceso que continua en operación exitosa, en los Estados Unidos, es el de Celanese.

11.- Aparentemente los procesos a partir de propano y butano no tienen futuro debido a los costos y dificultad de las separaciones.

12.- Se sigue investigando mucho sobre la posible oxidación de metano con una alta conversión y selectividad, sin éxito hasta el momento. Si se llegara a producir esto, se provocaría una revolución en el mercado del metanol y formaldehído.

13.- No se encontraron datos suficientes que permiten hacer una evaluación económica adecuada.

#### A PARTIR DE ETÉR METILICO

1.- Este proceso se desarrollo para consumir un excedente del etér en las plantas productoras de metanol y solo será viable en condiciones similares.

2.- Únicamente existe un proceso que siga este camino y tan solo se ha construido una planta.

3.- Prácticamente no existe un desarrollo de la tecnología del proceso, obviamente por ser el primero y el único.

APENDICE

## APENDICE

### A) Antecedentes Historicos del Formaldehido:

Con la publicación de la investigación de J. Liebig sobre Acetaldehido en 1835 se establecieron los principios para la comprensión de la naturaleza química de los aldehidos. En los años siguientes se descubrieron otros aldehidos alifáticos y facilmente se identificaron como pertenecientes a éste grupo de compuestos. Por ejemplo, Propionaldehido, Butiraldehido, Isovalerialdehido, fueron descubiertos antes de 1860; el formaldehido sin embargo, permanecio desconocido. La rapidez y facilidad con la que en la oxidación del Metanol se pasa de formaldehido a Acido Fórmico y después a Dióxido de Carbono y agua dificultaron la separación e identificación de formaldehido.

El formaldehido fue preparado por primera vez por Alejandro Mihailovich Butlerov en 1859 al intentar una síntesis de metilen glicol. La síntesis consistió en la hidrólisis del acetato de metileno, obtuvo también un polímero sólido. Describió todas sus propiedades pero no llegó a identificarlo plenamente.

En 1868 Augusto Wilhelm Von Hofmann preparó el formaldehido al pasar una mezcla de vapor de metanol y aire sobre una espiral de platino caliente; habiéndolo identificado plenamente. Este procedimiento es el antecedente de los métodos modernos de producción de formaldehido.

## B) Propiedades Físicas

El formadehido puro seco, es un gas incoloro de fuerte olor punsante y extremadamente irritante a las mucosas de ojos nariz y garganta, aun en cantidades tan pequeñas como veinte partes por millon, su temperatura de condensación es de  $-19.2^{\circ}\text{C}$  dando un líquido claro que se tranforma en un sólido cristalino a  $-92^{\circ}\text{C}$ . Su fórmula química es  $\text{CH}_2=\text{O}$  por lo tanto su peso molecular es de 30.02 (Carbón 39.99%; Hidrógeno 6.73%; y Oxígeno 53.298%). Como tiende a polimerizarse a altas temperaturas sus propiedades críticas sólo pueden ser estimadas dando los valores de: temperatura crítica de  $137^{\circ}\text{C}$ , presión crítica 984 psia y densidad crítica 0.266 gr. por  $\text{cm}^3$ . Debido a esta propiedad de polimerizarse el formaldehido unicamente es transportado y vendido en forma de solución.

*costo de formación de polim. acuoso - 28  $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$  a  $25^{\circ}\text{C}$  pag 11  
1984*

El formaldehido es principalmente vendido en forma de solución acuosa en un rango de concentraciones de 37 a 50% en peso de formaldehido disuelto, estas soluciones reciben el nombre común de Formalina o Formol. La solución mas conocida y usada es la estándar de 37% conteniendo suficiente metanol para prevenir la precipitación del polímero sólido durante los traslados y almacenamiento.

El análisis representativo del formaldehido comercial se muestra en la siguiente tabla en dos grados: el grado U.S.P. ("United States Pharmacopeia") y el de bajo contenido de metanol



FORMALDEHIDO COMERCIAL

	<u>U. S. P.</u>	<u>BAJO METANOL</u>
CH <sub>2</sub> O contenido (%)	37.0 - 37.5	37.0 - 37.5
CH <sub>3</sub> OH contenido (%)	6.0 - 15.0	0.3 - 1.5
Acidez (%HCOOH)	0.01 - 0.03	0.01 - 0.05
Fierro (ppm)	0.5-0.8 max.	0.5-0.8 max
Color (A. P. H. A. es: la)	5 - 10 max.	5 - 10 mzx
pH	2.8 - 4.0	2.8 - 4.0

La concentración de metanol se varía de acuerdo a los requerimientos de variación de temperatura a los que estará expuesto durante el embarque y almacenamiento. las principales propiedades físicas de las soluciones acuosas de formaldehido estabilizadas con metanol son las siguientes (en sus concentraciones mas usuales):

SOLUCIONES DE FORMALDEHIDO

CH <sub>2</sub> O contenido (%)	37	37	37	45	50
CH <sub>3</sub> OH Contenido (%)	1	5	10	1	1
Punto de Ebullición(°C)	98.9	97.8	96.7	99.4	99.4
Densidad a 18°C	9.29	9.29	9.09	9.47	9.70
Lb/gal	9.29	9.29	9.09	9.47	9.70
g/ml	1.113	1.101	1.089	1.135	1.150
Coefficiente de expansión	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
Punto de Flash °C	85	77.2	63.9	80.5	79.4
Calor específico (cal/g/°C)	0.8	0.8	0.8	0.6	0.6

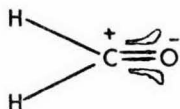
calor de formación

C) Propiedades Químicas

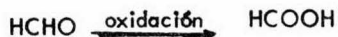
Su sinonimia es la siguiente: Metanal, Oximetano, Oximetileno, Oxido de Metileno, Aldehído Fórmico, Aldehído Metílico.

Se forma por combustión incompleta de muchas sustancias orgánicas, está presente en el humo del carbón y la madera, especialmente en el humo producido para ahumar carnes y pescados. Se encuentra en pequeñas partes en la atmósfera sobre todo en las grandes ciudades.

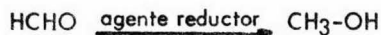
Debido a la electronegatividad del oxígeno el grupo carbonilo  $C=O$  tiene fuerte polaridad; a esto se debe que la reacción típica de los aldehídos en general sea la adición nucleofílica.



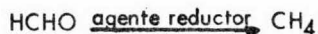
Por oxidación produce ácido fórmico:



Por reducción nos produce el alcohol correspondiente o sea metanol:



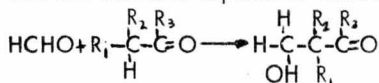
También se puede reducir más completamente hasta el hidrocarburo o sea metano:



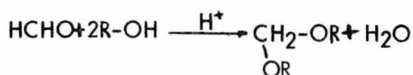
Al igual que todos los aldehídos también sufre la reacción de Cannizzaro dándonos un formiato más el alcohol.



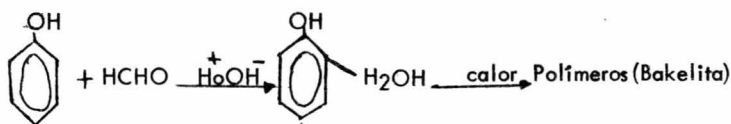
Con otro aldehído superior se lleva a cabo una condensación aldol:



Con los alcoholes se lleva a cabo una reacción de adición con la formación de un acetal:



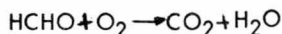
Con el fenol tanto en medio ácido como básico forma el para hidroximetil fenol, el que a su vez por calentamiento produce polímeros conocidos con el nombre de bakelita.



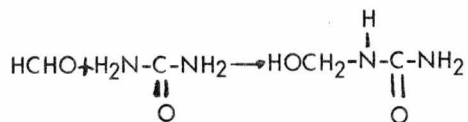
Por calentamiento se descompone en monóxido de carbono e hidrógeno



Por combustión produce monóxido de carbono y agua o bien dióxido y agua:



Con la urea forma la metilol urea, la cual es susceptible de polimerizarse con nuevas moléculas de urea y formaldehído:



D) USOS

Las propiedades que hacen al formaldehído, tan útil en múltiples usos, son su alta reactividad química, su naturaleza incolora, su estabilidad y la pureza de sus formas comerciales. Desde el punto de vista de sus aplicaciones a manifestado su utilidad como agente: resinificante, endurecedor, curtidor, sintético, desinfectante, bactericida y preservativo. Cuando se emplea en síntesis orgánicas el formaldehído actúa como una clase de eslabón químico, en el que moléculas similares o diferentes y radicales, pueden ser unidos por medio de uniones de metilenos. Debido a estas propiedades los usos de formaldehído y sus derivados son de una inmensa cantidad y variedad; pero está fuera de discusión que su principal uso está en la fabricación de resinas sintéticas (fenólicas, acetales, urea-formaldehído, etc.).

Como ilustración en las siguientes tablas se ve el destino del formaldehído producido en los Estados Unidos de Norteamérica en los años de 1960, 1969 y 1952.

<u>Producto</u>	<u>% 1952</u>	<u>% 1960</u>	<u>% 1969</u>
Resina Fenólica	24	22.6	24
Resina Urea Formaldehído	23	20.8	24
Resina Melamina-Formaldehído	5	7.5	9
Etilen Glicol	8	16	4
Pentaeritrol	16	11	7
Hexametilentetramina	19	5	11
Fertilizantes	5	4.3	4
Resinas Acetales		.3	1
Exportación y Miscelaneos		12.5	10
Producción Total (Millones lb 37%)	1022	1872	5290

De la tabla observamos que mas del 50% es para la fabricaci6n de resinas sint6ticas, y que en general, su principal uso es el de materia prima en gran cantidad de sntesis orgánicas.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Aalto T. R.; "Formaldehyde" Chemical & Engineering News  
Abril 5, 1954.
- 2.- Bludwarth, J.E., "\$15,000.00 Petrochemical Plant"; Engineering Completed  
for new; Enero 1948
- 3.- Bludwarth Joseph E.; "Some aspects of the Industrial Oxidation of Lower  
Aliphatic. Hydrocarbons"; Petroleum Refiner; Vo. 27, No. 4;Abril 1948
- 4.- Blucher H.; "Enciclopedia de Química Industrial"; Ed. Tecnos; 1958 Madred  
España
- 5.- Brewster R. L.; Paper presented Portland Session of American Chemical  
Society Meeting; Chemical & Engineering News.
- 6.- Chauvel Alain R., Philippe R. Courty, Raymond Maux y Claude Petitpas;  
"Select best Formaldehyde Catalyst"; Hydrocarbon Processing; Sept. 1973 ✓
- 7.- Chemical Engineering; "Formaldehyde"; Agosto 1950
- 8.- Chemical Engineering; "Easy Was to Formaldehyde"; Nov. 1954
- 9.- Chemical Engineering "Contact converters are heart of Karl Fischer Formaldehyde  
Process"; Nov. 1957.
- 10.- Chemical and Engineering New; "Formaldehyde Grows Abroad"; Mayo 26, 1958
- 11.- Chemical Engineering; "Formaldehyde Route Nets High Yield high purity;  
Junio 30, 1958
- 12.- Chemical Engineering; "Redesign Improves Use of Reaction Heat"; Marzo 9, 1959
- 13.- Chemical Engineering; "Italian H<sub>2</sub> C=O Route Savors Success" February 6, 1961
- 14.- Chemical Engineering; "Catalysts are Key to Formaldehyde Process now  
being offered"; Sept. 14, 1964 ✓
- 15.- Chemical Engineering; "French mini-formaldehyde Unit competes with big plant "  
July 29, 1968. ✓
- 16.- Chemical Week "New Formaldehyde Package"; Agosto 29, 1964 ✓
- 17.- Chemical Week; "Formaldehyde finds new pastures"; Dec. 5, 1964 ✓
- 18.- Chemical Week; "Own your own formaldehyde Plant", Julio 10, 1965 ✓
- 19.- Chilton, C. H.; "Low Cost Favor New Formaldehyde Process"; Chemical Engi-  
neering; Junio 1957.

- 20.- Chemical Engineering; "Formaldehyde Concentrated and Pure"; Abril 1955
- 21.- Faith W. L. Donald B. Keyes and Ronald L. Clark; "Industrial Chemicals" Ed. John Wiley & Sons, Inc.; 3o. Ed. 1965 (New York)
- 22.- Gallant R. W.; "Physical Properties of Hydrocarbons" "Part. 24, C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> Aldehydes"; Hydrocarbon Processing; Mayo 1968.
- 23.- Gerloff, Ulrich; "Compare Basf. Formaldehyde Process"; Hydrocarbons Processing; Junio 1967; Vol. 46
- 24.- Groggins, P. H.; "Unit Processes in Organic Synthesis"; 5o. Ed., Editorial Mc. Graw-Hill Co. Inc.; Tokyo, 1958.
- 25.- Guthrie, Kenneth M.; "Capital and Operating Costs for 54 Chemical Processes"; Chemical Engineering; Junio, 1970.
- 26.- Hader, Rodney N.; "Formaldehyde from Methanol"; Industrial and Engineering Chemistry; 1952
- 27.- Hammond Clayton B.; "Explosion Suppression New Safety Tool"; Chemical Engineering; Diciembre 1961
- 28.- Hedley Barry, Waster Powers y Robert B. Stoubaugh; "Methanol: How, Where, a Who Future"; Hydrocarbon Processing 1970
- 31 Petrochemical Guide - 15: i) Manufacture Junio  
ii) Markets Julio  
iii) Individual Companies Agosto  
iv) Economics Septiembre
- 32.- Hedley, J. H. J. y F. F. Snowdon,; "Formaldehyde Production at Wilton"; The Industrial Chemist; Julio 1952.
- 33.- Hightower, J. V.; "Chemical Petrochemicals"; Chemical Engineering; Julio 1948.
- 34.- Hightower, J. V.; "Organic From Natural Gas"; Chemical Engineering; Enero 1949.
- 35.- Hopkins, W. C., and Fritsch J. J.; "Complex Petrochemical Mixtures"; Chemical Engineering Progress; Agosto 1955
- 36.- Hydrocarbon Processing; "Petrochemical Handbook"; Nov. 1963; Nov. 1965; ✓  
a 41.- Nov. 1966; Nov. 1967; Nov. 1971; Nov. 1973.
- 42.- Hydrocarbons Processing; "Poliacetal Resins - A 1966 Review"; Nov. 1966 ✓
- 43.- Keck, David R.; "Canada's New Petrochemical Plant Follows Patten of Celanese Plant at Bishop, Texas"; The Oil and Gas Journal; Mayo 12, 1952
- 44.- Kiddoo; "Aldehydes and Alcohols by Hydrocarbon Oxidation"; Chemical Engineering; Septiembre 1952.



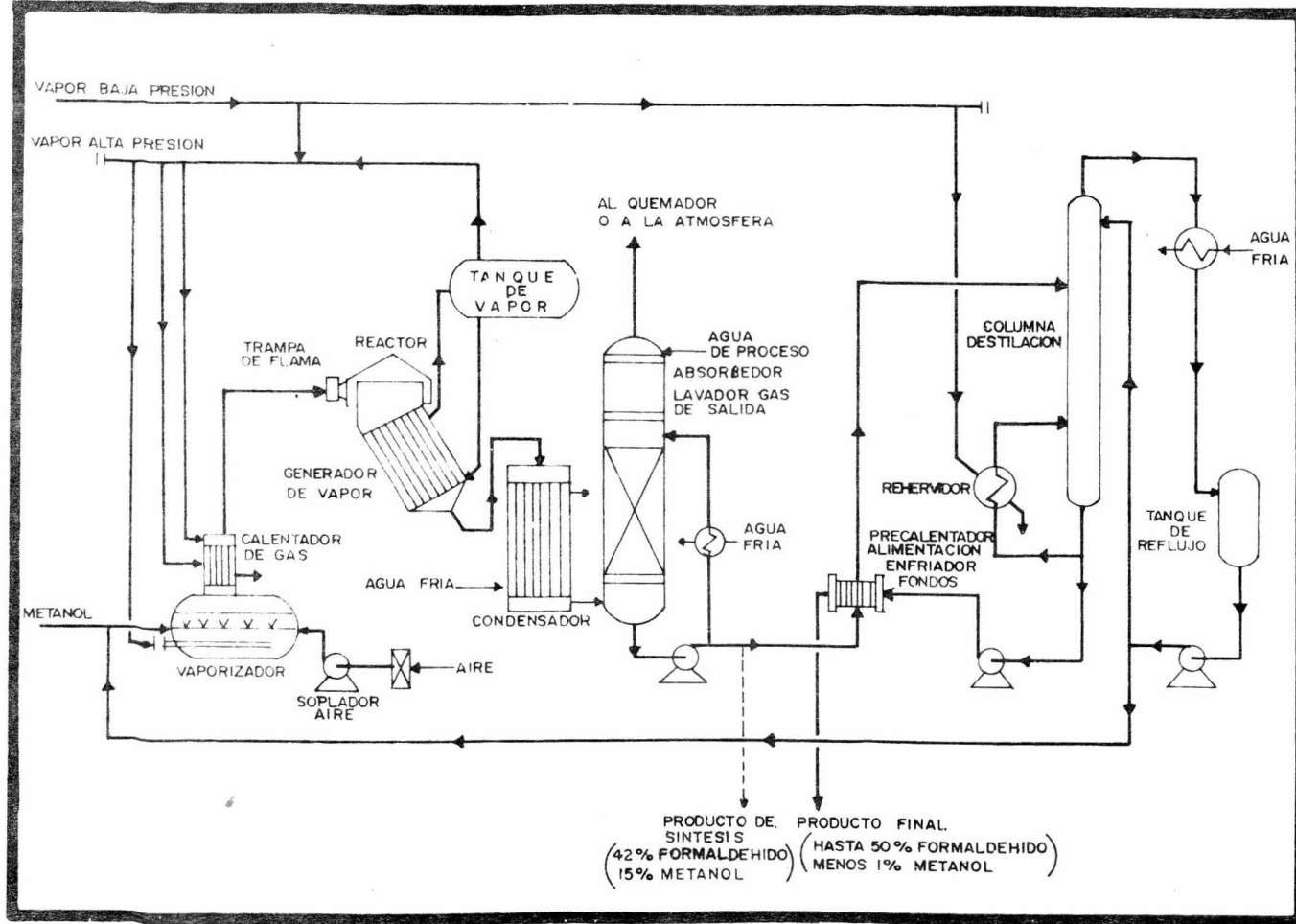
- 45.- Kirk Patrick, Sidney D.; "Chemicals - The Key to Integrated Growth"; Chemical Eng. 1949.
- 46.- Kirk, Othmer; "Encyclopedia of Chemical Technology"; 2o. Ed., The Interscienc Encyclopedia, Inc. Ney York.
- 47.- Kobayashi Y., Susuky I. y Iskida; "How Asahi makes polyacetals"; Hydro-carbon Processing; Nov. 1972.
- 48.- Longman, C. W.; "Formaldehyde for Synthetic Resin Manufacture"; The Industrial Chemist; Agosto 1956.
- 49.- Meyer R. E.,; "Oxidation of Light Hydrocarbons"; 1950
- 50.- Meyer Ronald E.; "L.P.G. Chemical... by Oxidation"; The Oil and Gas Journal; Junio 20, 1955.
- 51.- Meyer, Ronald E.; "New Avenue for Capital"; Petroleum Refiner; Dic. 1956.
- 52.- Miller Ryle Jr.; "Materials for making Formaldehyde"; Chemical Engineering Enero 1968.
- 53.- Mitchell, R. L.; "Make Petrochemicals from Air and L.P.G." Petroleum Refiner; Julio 1956.
- 54.- Morrison R. T. & Boyd R. N.; "Organic Chemistry"; Allyn & Bacon, Inc.; 2o. Ed. Boston 1967.
- 55.- Oil and Gas Journal; "Chemicals from Petroleum"; 1947
- 56.- Olive R. T.; "Durez Synthesizes Formaldehyde"; Chemical Engineering Febrero 1949.
- 57.- Ottelenghy, Mario L.; Letters to Chemical Engineering and News; Mayo 26, 1958.
- 58.- Pasquon L, Dente M.; "Conception rationnelle des procédés en fonction des données fondamentales"; Chimie Industrielle et Génie Chimique; Octobre, 1969
- 59.- Petroleum Processing, "Petrochemical Patriarch"; Mayo 1952.
- 60.- Petroleum Refiner; "Direct Oxidation of Propane-Butane"; Nov. 1959
- 61.- Pope, Lester B.; "Monsanto Make Its Own Formaldehyde"; Chemical Engineering; Enero 1950.
- 62.- Powers, E. T.; "Making Chemicals by Oxidation"; The Oil And Gas Journal; Agosto 1955.

- 63.- Robertson, James M.; "Hydrocarbons Oxidation with 95% oxygen";  
Chemical Engineering Progress; Dic. 1960.
- 64 a Sherwood, Peter W.; "Making Aldehydes from Petroleum"; Petroleum  
66.- Refiner 1955:  
Parte 1 Enero  
" 2 Febrero  
" 3 Marzo
- 67.- Sherwood; "Oxygenated Petrochemicals"; Dic. 1955
- 68 a Sittig, Marshall; "Combining Oxygen & Hydrocarbon for profit"; Hydrocarbon  
71.- Processing & Petroleum Refiner:  
Parte 1.- "Introducción" Nov. 1961  
Parte 6.- "LPG Oxidation" Abril 1962  
Parte 7.- "Oxidation of light hydrocarbons"; Mayo 1962  
Parte 12.- "Oxidation of Alcohols" Octubre 1962
- 72.- Sleeman, D. G.; "Silver-Catalyst Process Obtains High-Strength Formaldehyde  
Solutions"; Chemical Engineering; Enero 1968
- 73.- Skeen, R. J.; "Formaldehyde: A statistical Review"; Chemical and Engineering  
News.; Noviembre 8, 1948.
- 74.- Steitz, Alfred Jr.; J. W. Palm y P. K. Garetson; "More Data on Butane  
Oxidation"; Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner; Junio 1962.
- 75.- Tadenuma, Hachiro, Murakami Tarejiro y Mitsushima Hirotsugu; "Make  
Cheapest Formalin from DME"; Hydrocarbon Processing; Nov. 1966.
- 76.- Tsao Utah; "Formaldehyde Flowscheme Features Tough Catalyst"; Chemical  
Engineering; Mayo 18, 1970.
- 77.- Walker, John C.; "Basic Oxygenated Chemicals From C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, and C<sub>3</sub>  
Paraffins and Olefins"; The Oil and Gas Journal; Dic. 1946
- 78.- Walker Joseph Frederic; "Formaldehyde"; Reinhold, New York 3<sup>o</sup> Ed. 1964.
- 79.- Weiman, M.; "More Methanol Formaldehyde Route Boats Many Benefits"  
Chemical Eng.; Marzo 9, 1970
- 80.- Wirges M.F. & Palm J. W.; "Production of Chemicals by oxidation of  
natural-gas Hydrocarbons"; The oil and Gas Journal; Mayo 12, 1949
- 81.- Zowader, H.; "Use of Anion Exchange in production of Formaldehyde free  
of Formic Acid"; Chemical Engineering; Abril 1949.

DIAGRAMAS

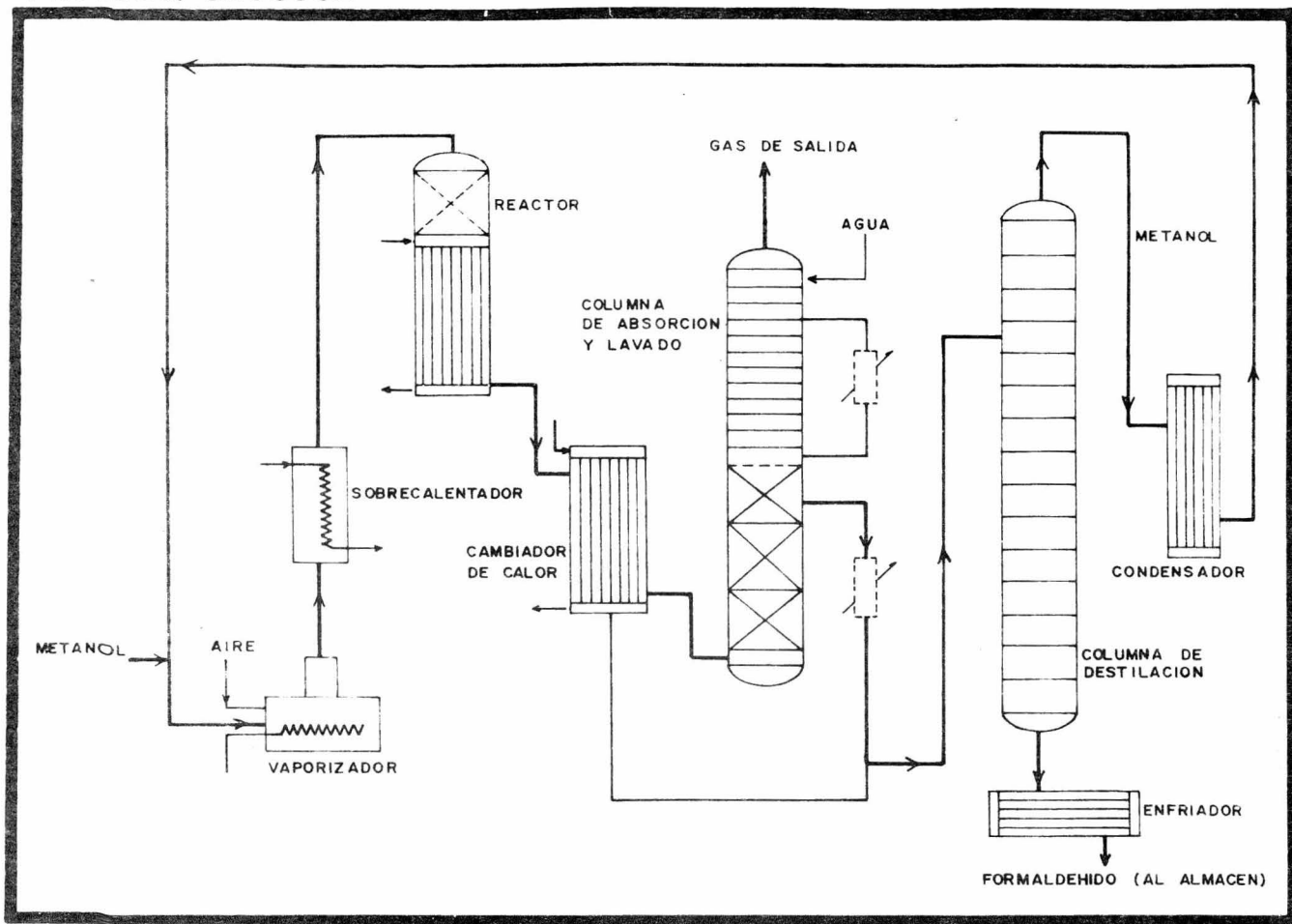
DE FLUJO

# PROCESO: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES.



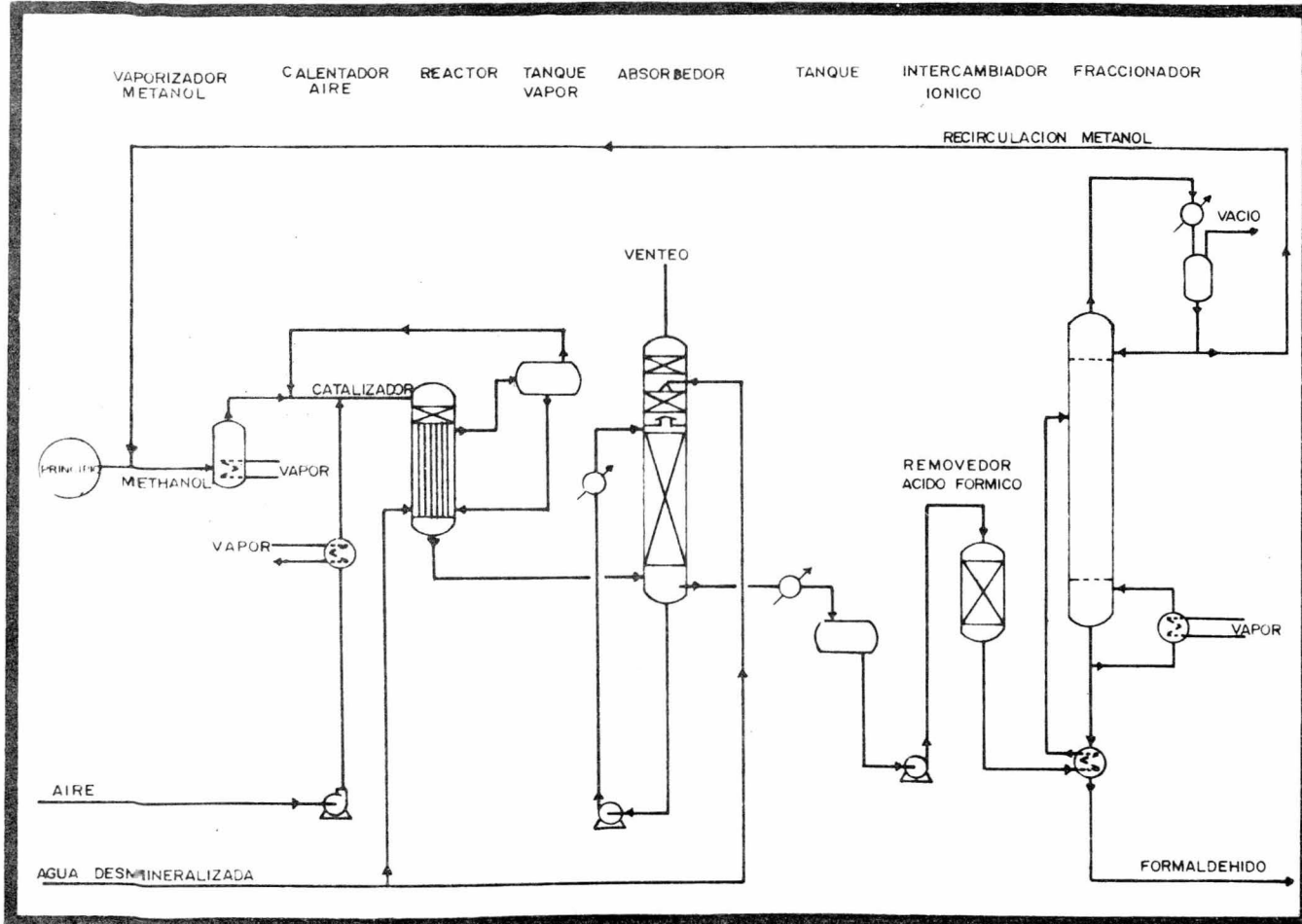
146

# PROCESO DEGUSSA



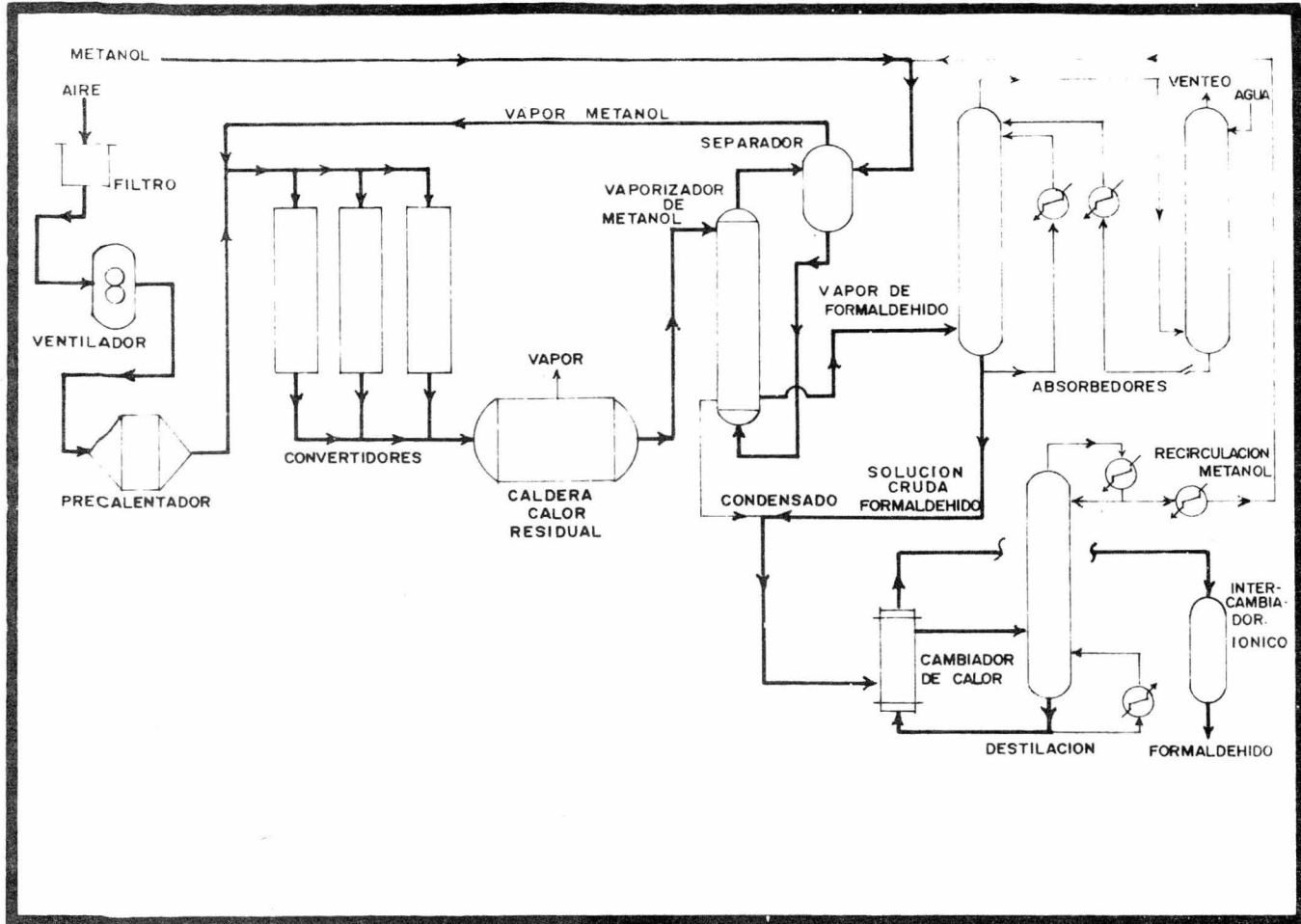
147

# PROCESO: UHDE

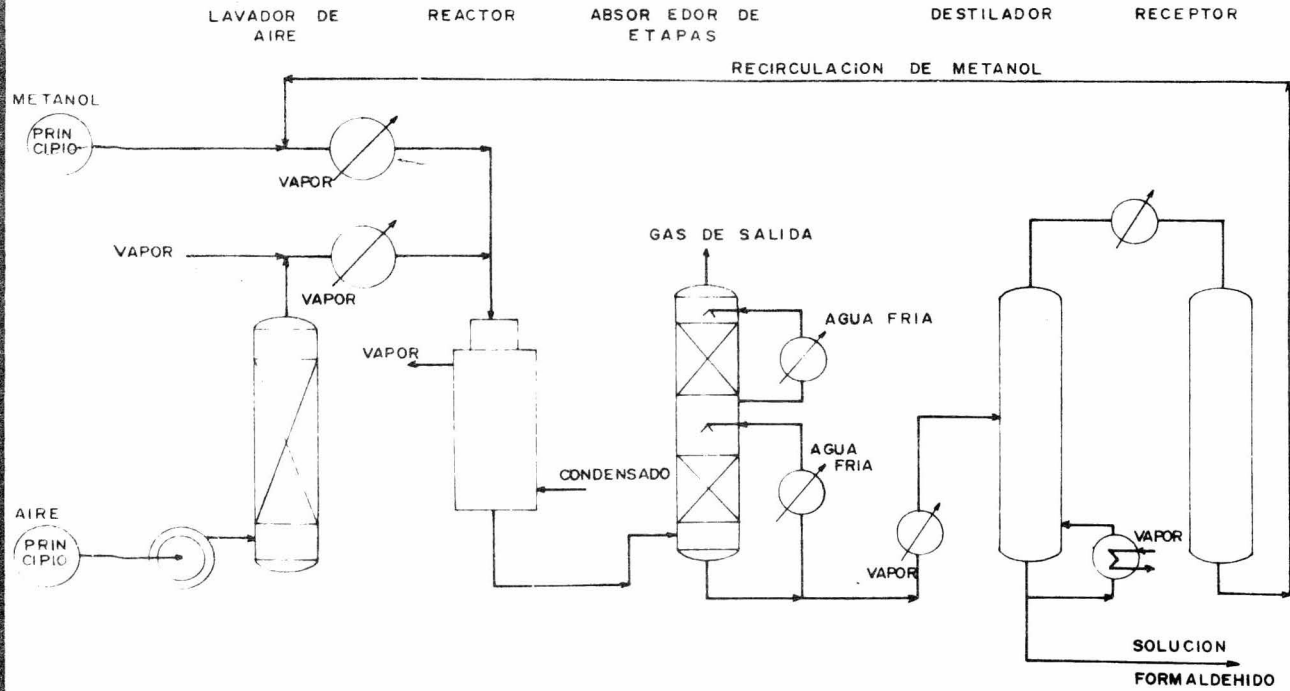


AB

# PROCESO: KARL FISCHER - BORDEN



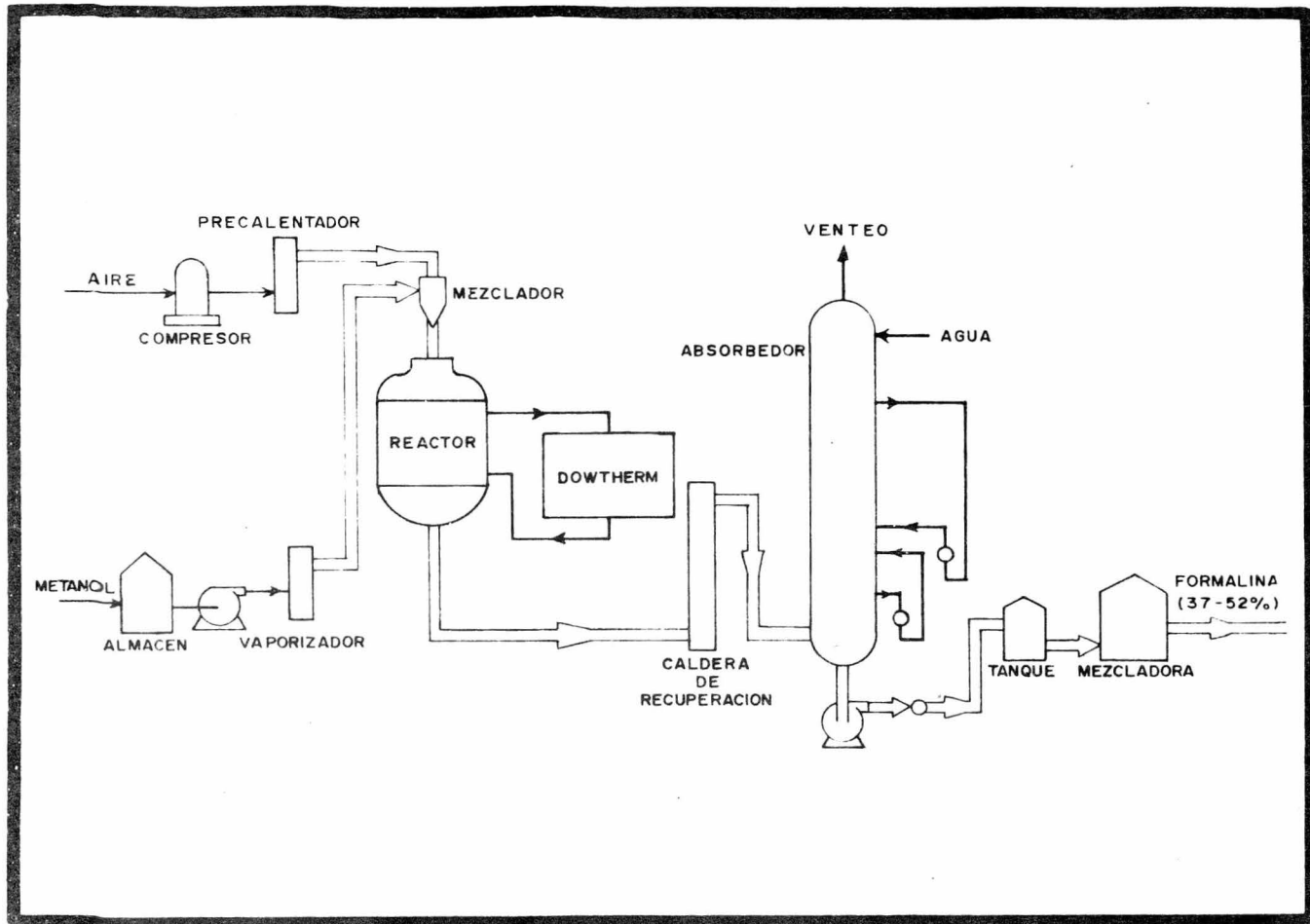
# PROCESO: MONSANTO CO.



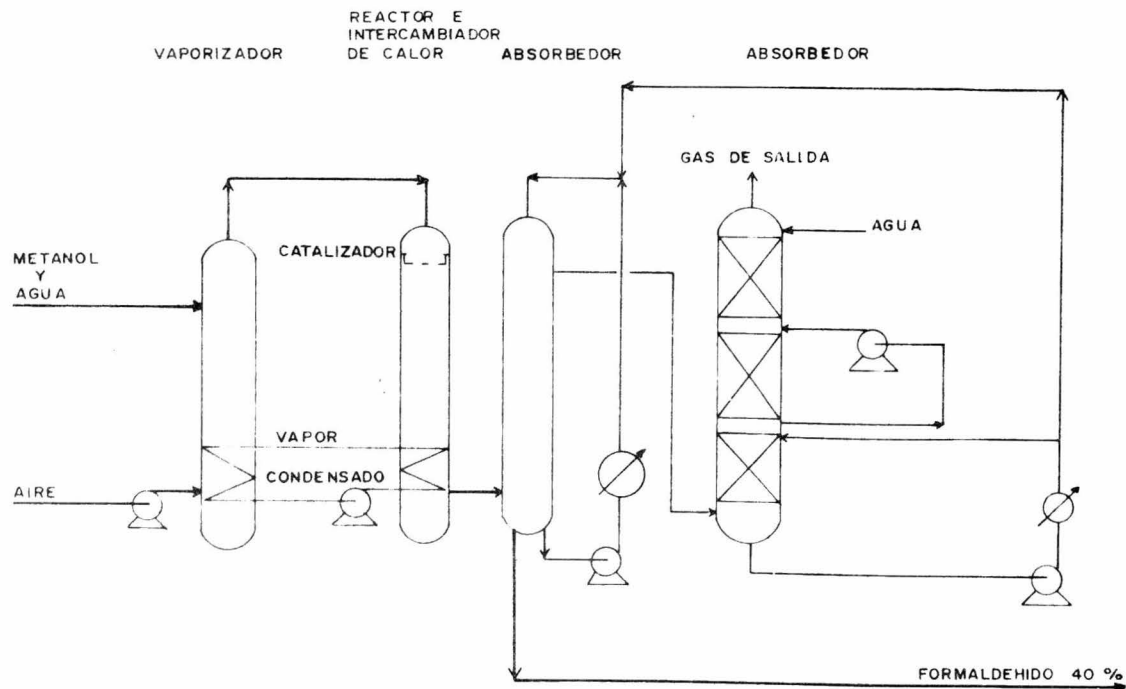
150



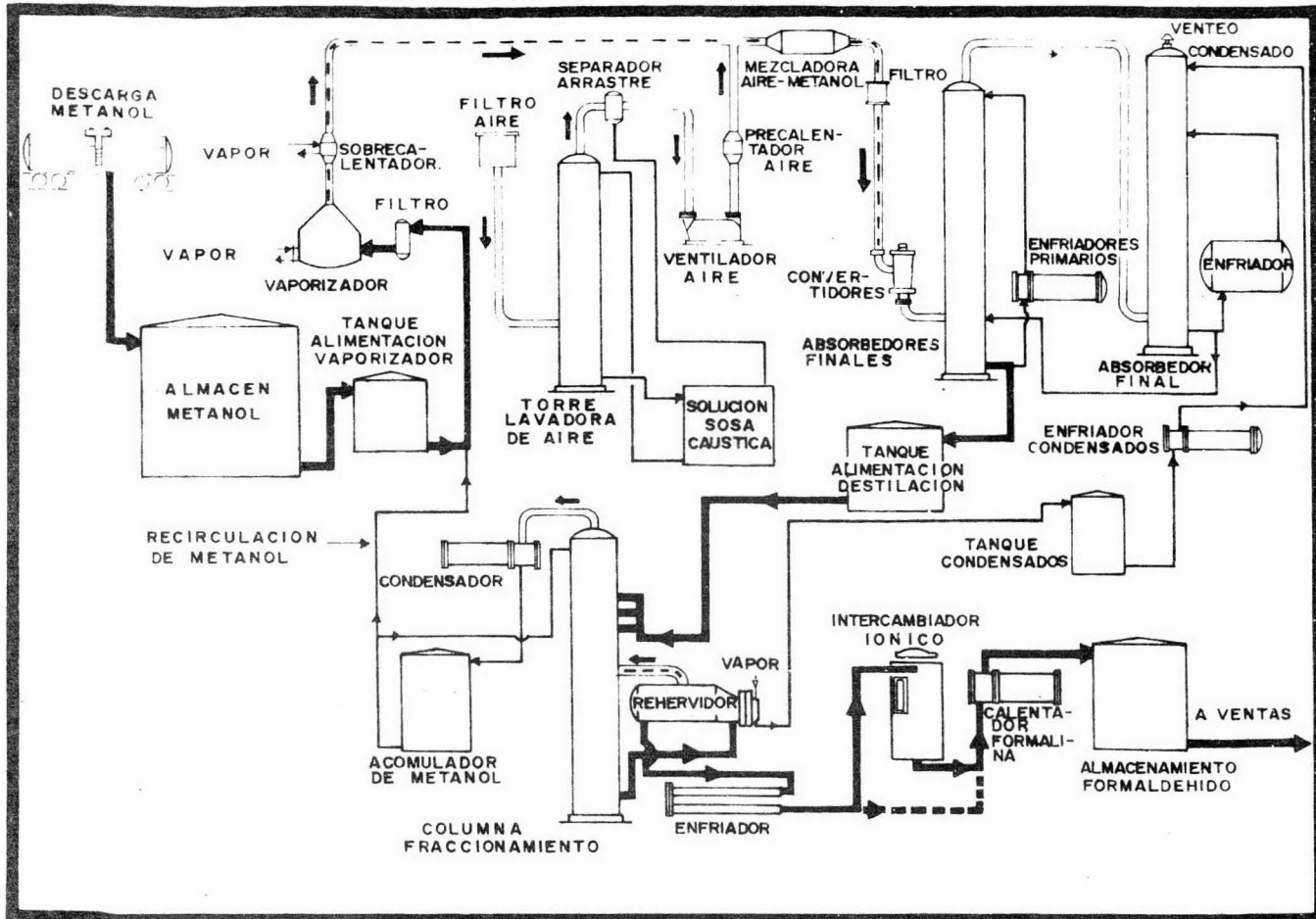
# PROCESO: PHOENIX INDUSTRIAL PROCESSES INC.



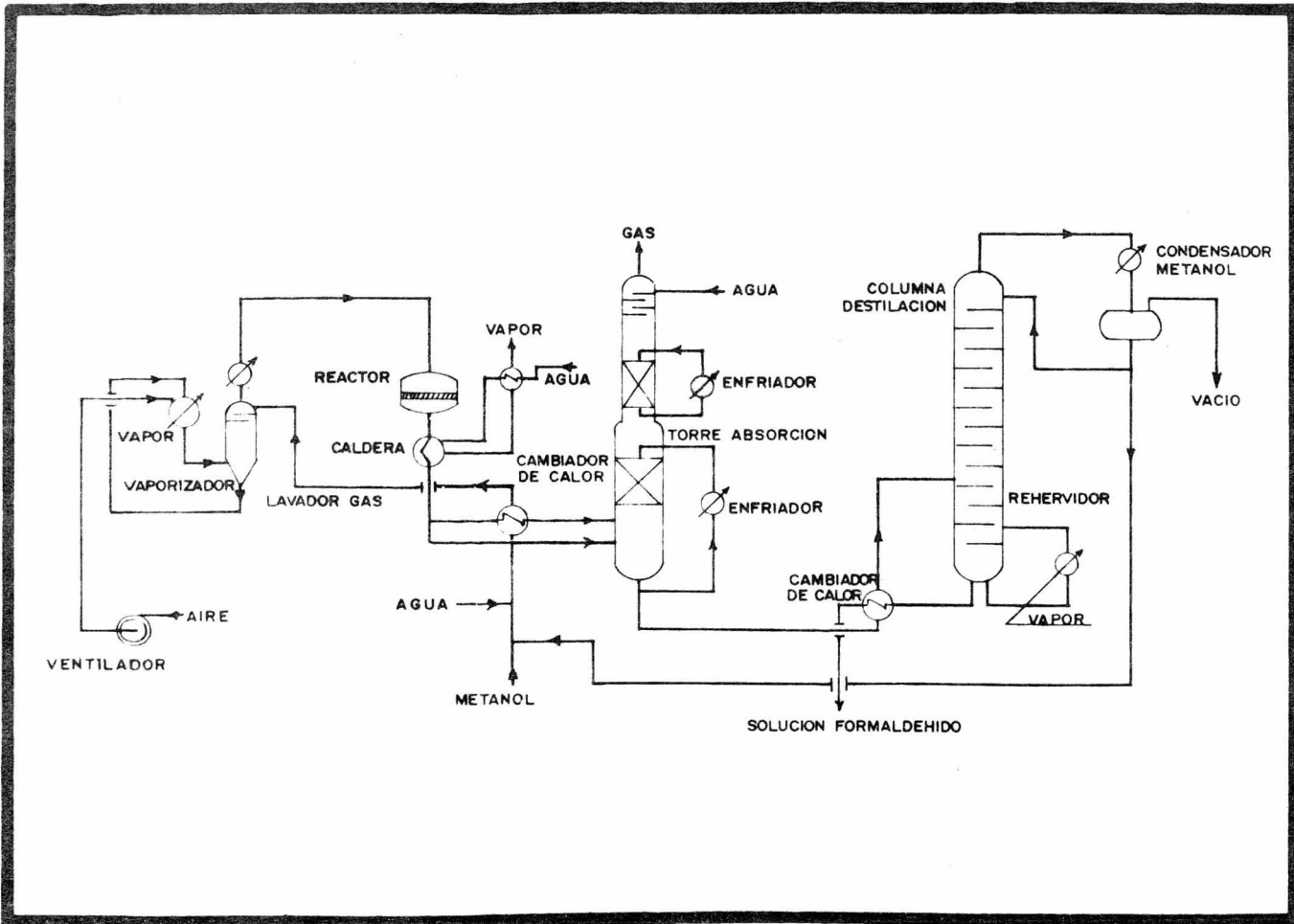
# PROCESO: BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AG



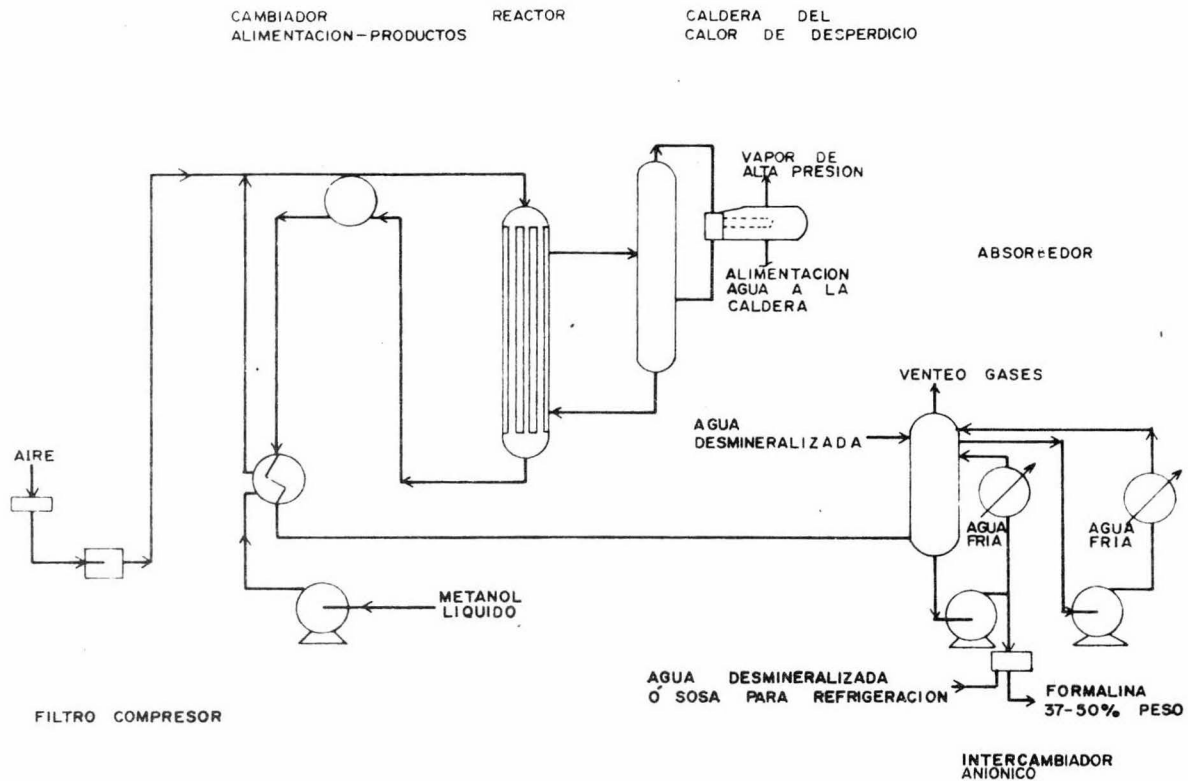
PROCESO : SPENCER CHEMICAL CO.



# PROCESO: C D F- CHIMIE

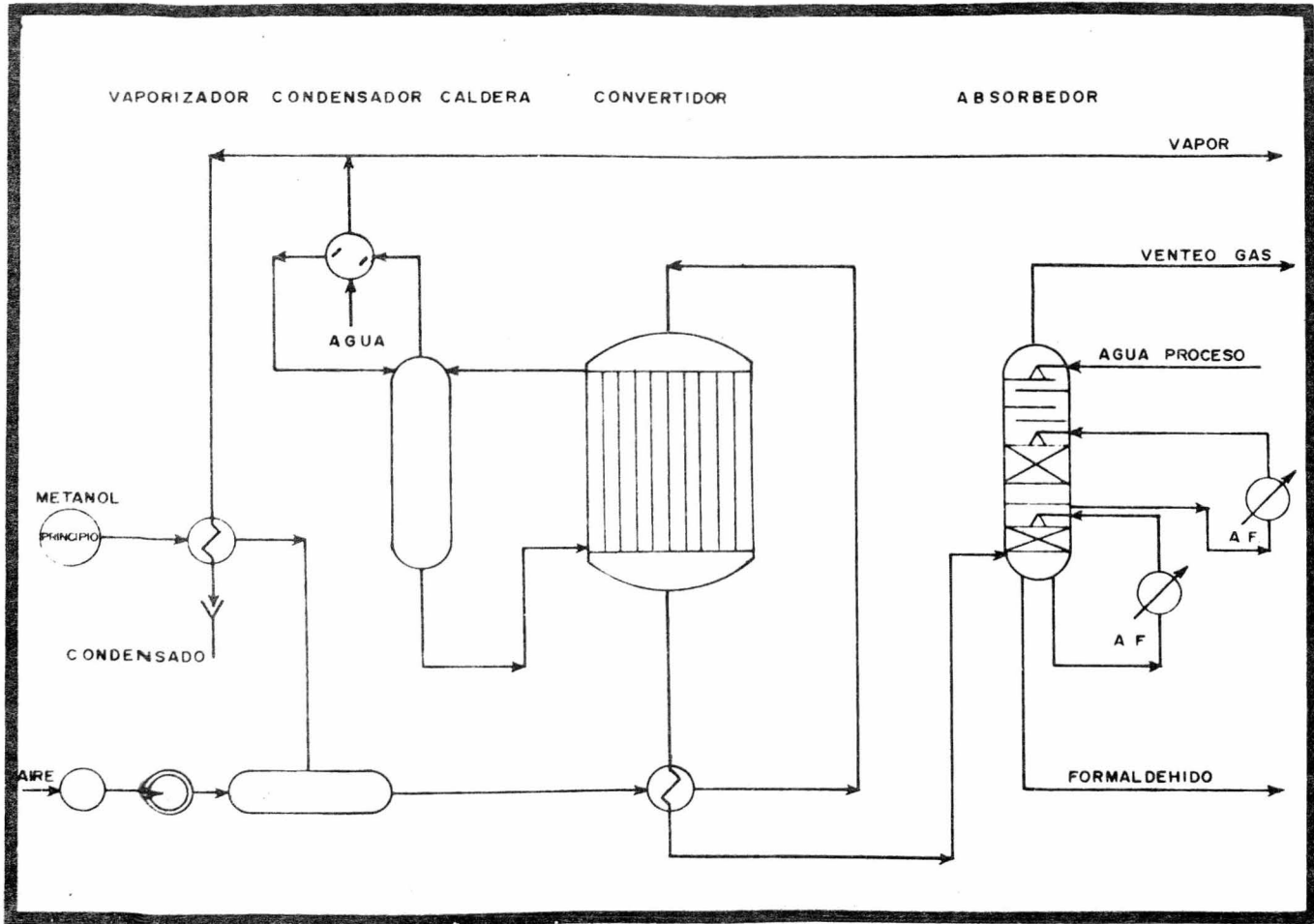


# PROCESO: THE LUMMUS CO.

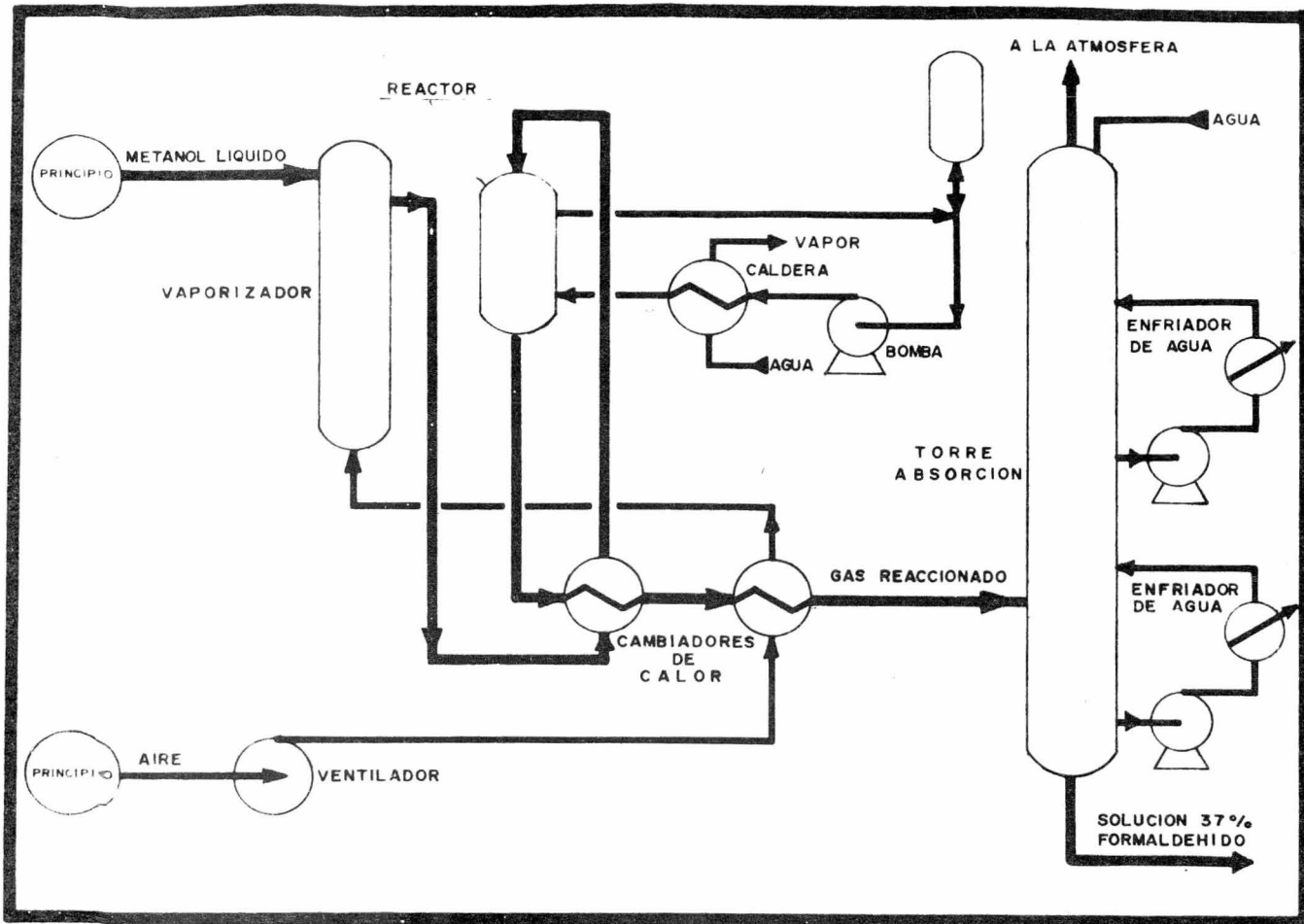


159

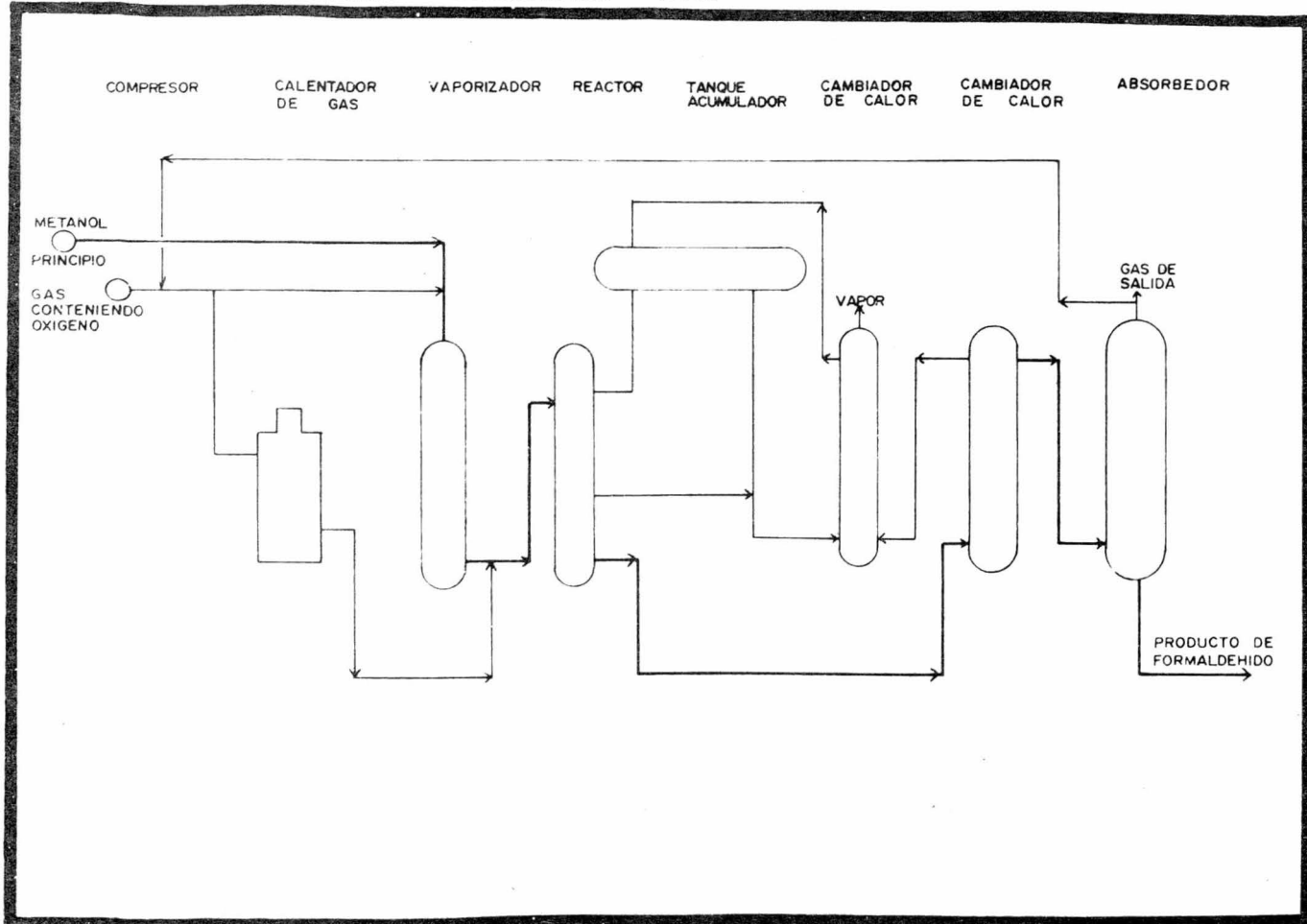
# PROCESO : NISSUI-TOPSUE



# PROCESO : MONTECATINI

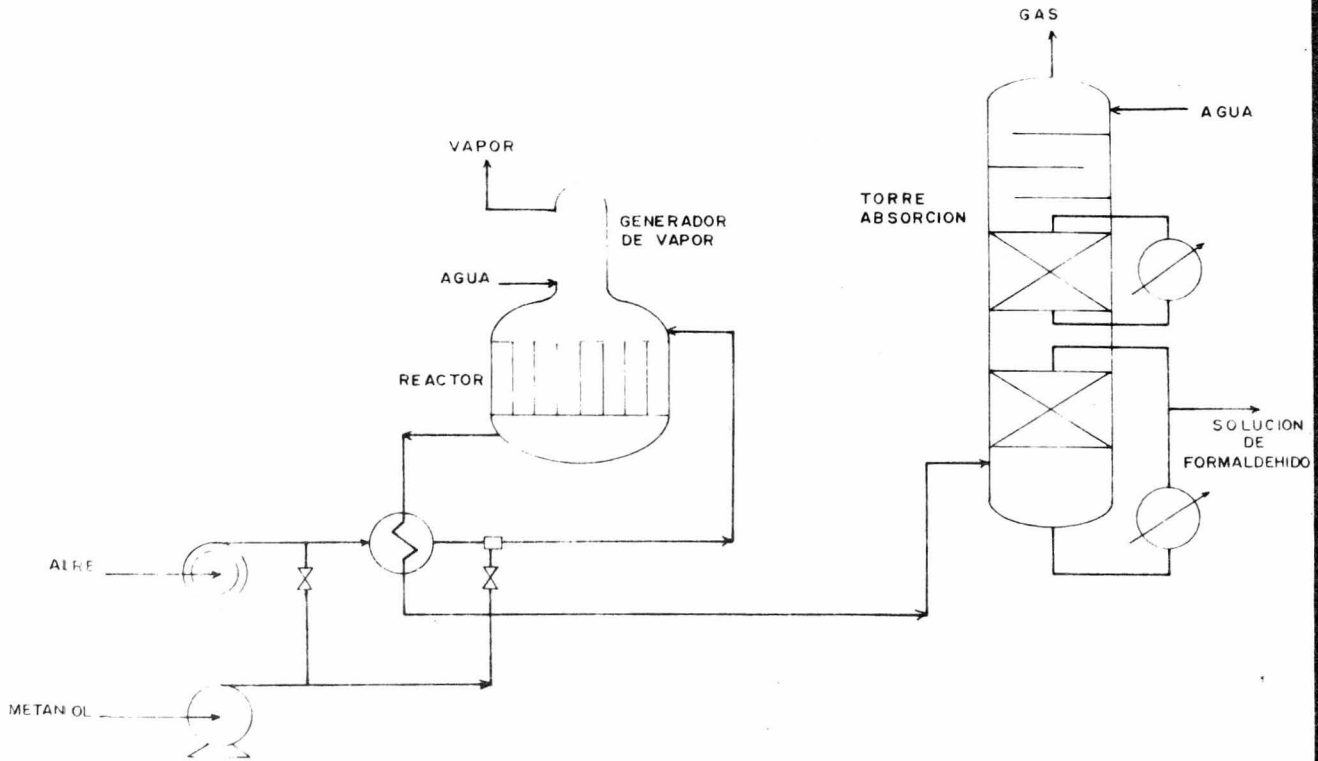


# PROCESO: REICHOLD CHEMICALS INC.

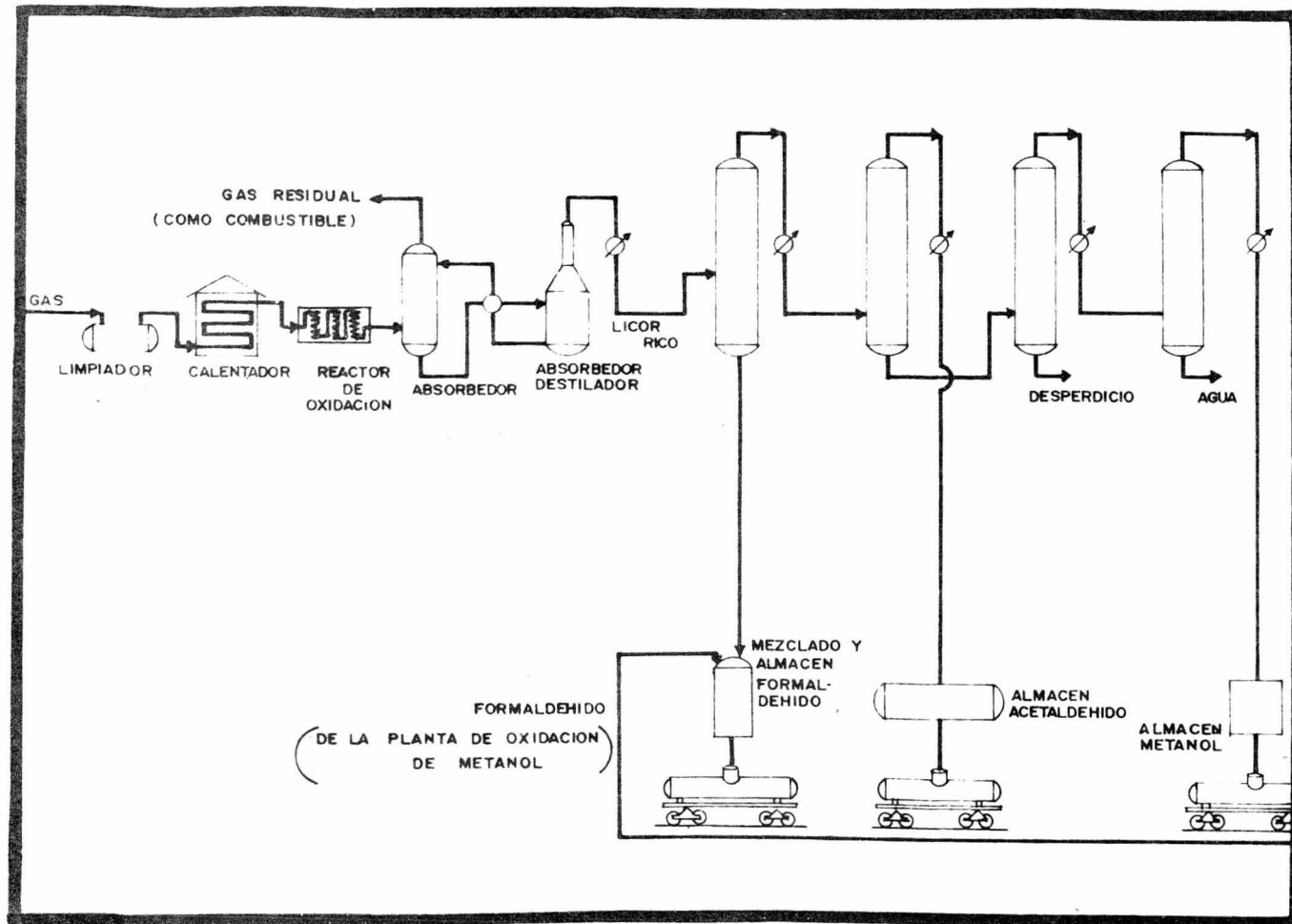




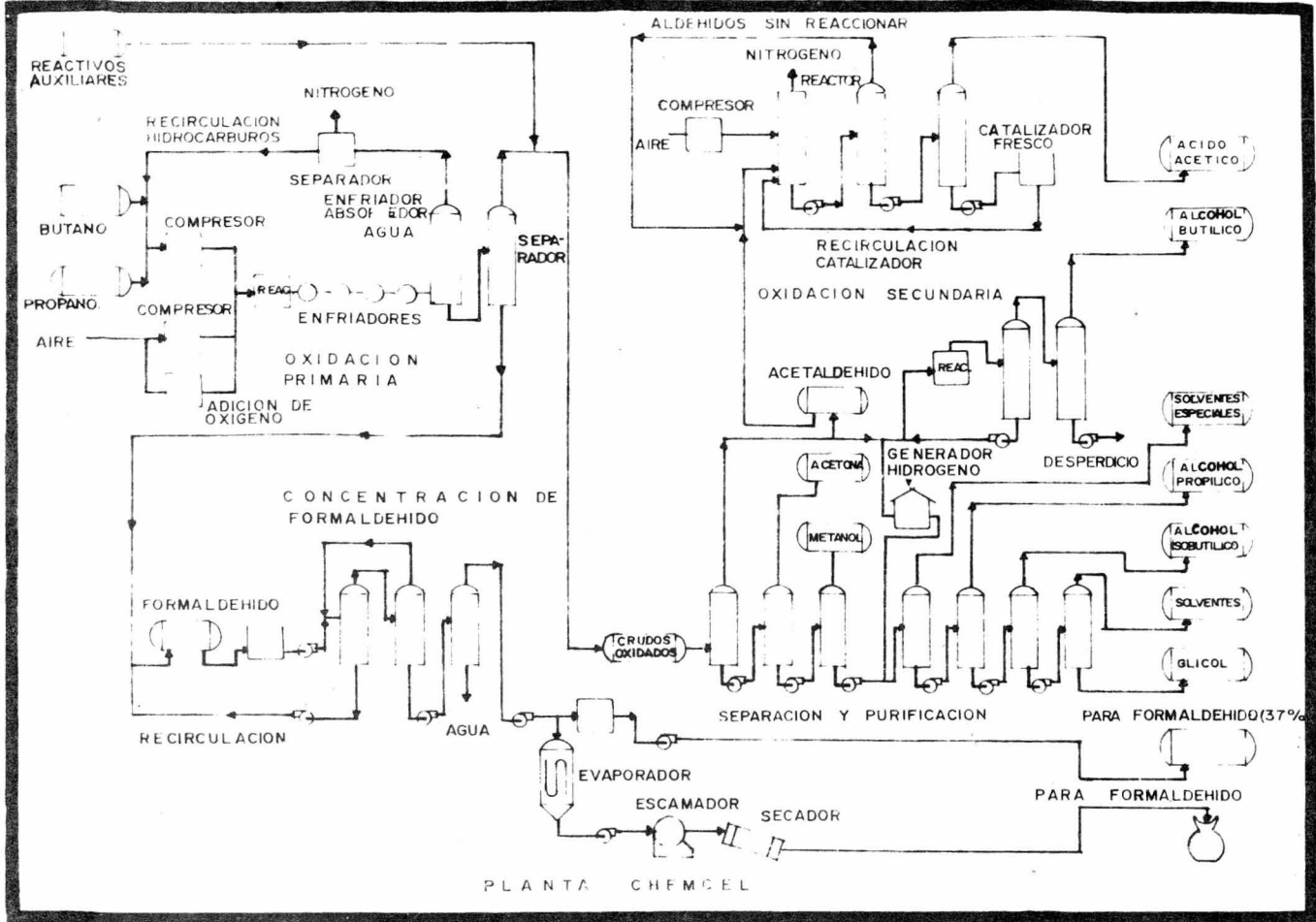
PROCESO: CDF CHIMIE-IFP



# PROCESO: Mc. CARTHY CHEMICAL Co.



# PROCESO: CELANESE



PLANTA CHEMCEL

# PROCESO: AKITA PETROCHEMICALS CO. LTD.

