



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**ANALISIS DE ALGUNOS PRODUCTOS
PETROQUIMICOS EN MEXICO**

113
MONOGRAFIA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

MARCELINO GALINDO ALVARADO

México, D. F. 1974



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. 1974

FECHA Hit-USA

112



QUINCE

Jurado Asignado
Originalmente.

| | |
|---------------|-----------------------------|
| PRESIDENTE | Enrique Barriga Guzmán |
| 1er. VOCAL | Enrique Jiménez Rufz |
| SECRETARIO | Claudio A. Aguilar Martínez |
| 1er. SUPLENTE | Gerardo Rodríguez Alonso |
| 2o. SUPLENTE | Gerardo Bazán Navarrete |

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

INGSAM, S. A.



SUSTENTANTE SR. MARCELINO GALINDO ALVARADO

ASESOR ING. CLAUDIO ARMANDO AGUILAR MARTINEZ

A MIS PADRES A QUIENES TANTO
QUIERO Y QUE JAMAS LLEGARIA
A PAGARLES TODO EL BIEN QUE
HE RECIBIDO DE ELLOS.

A MIS HERMANOS MARTIN, GLORIA,
MARTHA, LUCINA, BEATRIZ, MARIA
Y YOLANDA POR SU CARINO Y AFEC-
TO.

A MIS ABUELITAS LUCINA NAVARRO Y
TRINIDAD MONTER CON MUCHO-CARIÑO
Y TERNURA.

A MIS TIOS QUE MUCHO ME
AYUDARON EN MI EPOCA DE
ESTUDIANTE.

AL ING. SABI L. SAMPSON POR
SU AYUDA Y FACILIDADES PRES
TADAS PARA LA REALIZACION -
DE ESTE TRABAJO.

A LOS INGS. LUIS SAMPSON MITRANI
Y CLAUDIO A. AGUILAR MARTINEZ -
POR SU CONSEJO Y DIRECCION PARA
LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS DE
TRABAJO POR SU AMISTAD Y --
AYUDA.

A MI AMIGO Y COMPAÑERO
MARGARITO LUNA CALDERAS
POR SU AMISTAD Y AYUDA.

A MI ESPOSA Y A MI HIJO
CON TODO CARIÑO

INDICE

INTRODUCCION

| | |
|---------------|----------------------------------|
| CAPITULO I | ACIDO ADIPICO |
| CAPITULO II | ACIDO 2,4 DICLORO FENOXI ACETICO |
| CAPITULO III | ANTRAQUINONA |
| CAPITULO IV | ANILINA |
| CAPITULO V | BISFENOL A |
| CAPITULO VI | CLOROBENCENOS |
| CAPITULO VII | DIALQUIL FTALATOS |
| CAPITULO VIII | ETANOLAMINAS |
| CAPITULO IX | ETILENGLICOL |
| CAPITULO X | METIL AMINAS |
| CAPITULO XI | METIL ISOBUTIL CETONA |
| CAPITULO XII | NITRATO DE AMONIO |
| CAPITULO XIII | CONCLUSIONES |

BIBLIOGRAFIA

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

INTRODUCCION.

El presente trabajo tiene por objeto señalar, por medio del análisis de algunos productos petroquímicos que se importan en México, la importancia de construir industrias que puedan suplir dichas importaciones, debido al déficit en la balanza comercial - que esto ocasiona por la fuga de divisas.

Actualmente se puede tener una mejor protección para las industrias que fabrican y lleguen a fabricar estos productos, - debido a que para su importación requieren permiso de la Secretaría de Industria y Comercio, evitando que se hagan importaciones - innecesarias protegiendo así el desarrollo de la Industria Nacional y favoreciendo el desarrollo de nuevas industrias.

En el campo de inversiones dentro de la Industria Petroquímica.

La comisión y subcomisión Petroquímica, constituida la primera por los secretarios de Industria y Comercio, Patrimonio Nacional y por el Director de Pemex y la segunda por elementos designados por dichas Secretarías, dieron a conocer que para la elaboración o fabricación de los productos secundarios que en los capítulos siguientes se desarrollan, requieren permiso Presidencial y que pueden ser elaborados indistintamente y en forma no exclusiva por la nación, la iniciativa privada sola o asociada con la nación, por conducto de Petroleos Mexicanos o de organismos o empresas subsidiarias de dicha institución o asociados a la misma, creados por el Estado.

Las industrias que fabriquen estos productos que se desarrollan en los siguientes capítulos, requieren por mínimo el 60% de capital mexicano.

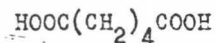
La construcción de estas industrias tendría como objeto:

- 1o.- La substitución de productos de importación por la de fabricación nacional, evitando así la fuga de divisas.
- 2o.- La creación de más fuentes de trabajo para el obrero mexicano.

CAPITULO I

ACIDO ADIPICO

ACIDO ADIPICO.



Proceso: No. 1

A partir del ciclohexano por oxidación (en un paso).

Reacción: ver fig. No. 1



Rendimiento 50 a 70%

Balance de materiales: (teórico),

| | |
|-------------------|-----------------------------------------------------|
| Base | 1 Tonelada de ácido adipico (Producto - Terminado). |
| Ciclohexano | 521 Kg. |
| Aire | 498 Kg. |

Descripción:

El ácido adipico puede obtenerse por la oxidación con - aire o ácido nítrico de la ciclohexanona, ciclohexano y ciclohexanol.

El proceso requiere bastante pura la materia prima y se adapta para obtenerse sintéticamente de benceno y fenol. Por eso - el ciclohexano puede utilizarse directamente para la obtención del ácido adipico, es más común convertirlo primero a ciclohexanol y - ciclohexanona.

El proceso más moderno es una oxidación en fase líquida usando aire en presencia de un catalizador de acetato de cobalto. Obteniéndose un rendimiento del 90% de ciclohexanol y ciclohexanona.

El ciclohexano y ciclohexanona se cargan dentro de un - tanque mezclador con ácido acético y un catalizador.

La mezcla contiene cerca de 850 partes de ciclohexano - 20 partes de ciclohexanona, 500 partes de ácido acético, una parte de ácido clorhídrico y 0.7 partes de exhidrato de cobalto, se cargó dentro de un reactor de tantalio enchaquetado.

La mezcla se calienta a 95°C. y el aire se carga hasta que alcanza una presión de 10.5 Kg/cm².

El aire se burbujea a través de la mezcla manteniéndose la presión de 10.5 Kg/cm² y la temperatura de 95° a 120°C.

Los gases de salida se pasan a través de un condensador y después a través de un lavador de etilbenceno (enfriador) para separar el vapor de ciclohexano. La mezcla reaccionante se descarga a un destilador, donde el ciclohexano que no reaccionó se recupera por destilación para utilizarse más tarde. El ácido acético - se recupera por destilación.

Los residuos son destilados con vapor para recuperar el ciclohexanol y ciclohexanona. La mezcla acuosa no volátil de ésteres, lactonas y ácidos dibásicos se destilan después de adicionarles una pequeña cantidad de ácido sulfúrico para evitar la hidrólisis.

El ión sulfato se separa con una sal soluble de bario y el residuo es filtrado.

El filtrado claro se lleva a un cristizador, donde los cristales de ácido adípico son centrifugados, separados y secados. El rendimiento es de 50 a 70% en base a el ciclohexano.

Proceso: No. 2

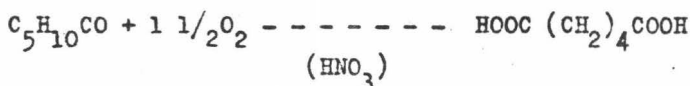
A partir del ciclohexano por oxidación con aire y ácido nítrico.

Reacción: ver fig. No. 2



ciclohexano

ciclohexanona



Rendimiento 70 a 90%

Balance de materiales:

| | | |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---|
| Base | 1 Tonelada de ácido adípico (Producto Terminado). | - |
| Alimentación ciclohexano (95%) | 748 Kg. | |
| Acido nítrico (100%) | 3058 Kg. | |
| Aire | variable. | |
| Metavanadato de amonio | 2.260 Kg. | |
| Cobre | 6.795 Kg. | |
| Naftenato de cobalto (contenido de cobalto) | 0.0453 Kg. | |

Descripción:

El ácido adípico puede obtenerse por la oxidación con aire o ácido nítrico, del ciclohexano, ciclohexanol y ciclohexanona.

Varios fabricantes prefieren el proceso de dos pasos en el cual el ciclohexano, es oxidado a ciclohexanol y ciclohexanona con aire, y el producto de la oxidación primaria es oxidado con ácido nítrico para obtener el ácido adípico.

El ciclohexano comercial (98% de pureza) es oxidado con aire, en presencia de un catalizador de naftenato de cobalto (50 ppm. de cobalto basado en hidrocarburo). La reacción se controla de 125° a 160.C. y de 3.50 a 17.6 Kg/cm².

Durante la oxidación parte del hidrocarburo se vaporiza y condensa. Se forman dos capas, la inferior es de agua y la superior de hidrocarburo, la inferior se separa y la superior se recircula.

Cuando la oxidación ha terminado, el producto líquido se mezcla con agua, y se separa en una columna de destilación.

Los hidrocarburos destilan en la parte superior; la mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona, se separan en el fondo con un

rendimiento de 65 a 85% basado en el ciclohexano. La mezcla de hidrocarburos de la parte superior contiene bastante cantidad de benceno, el cual se separa por destilación azeotrópica en otra unidad. Pues este benceno tiene azufre libre y puede ser fácilmente hidrogenado a ciclohexano.

La mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona, obtenido por el proceso descrito o por cualquier otro proceso, puede ser oxidado a ácido adípico con ácido nítrico.

En varias plantas, el fenol se utiliza como materia prima para la preparación del ciclohexanol. El fenol se mezcla con catalizador de paladio y se lleva a un tanque de hidrogenación a una temperatura de 149°C. y una presión de 3.50 Kg/cm². El producto ciclohexanol, se lleva hasta la parte superior como vapor con un exceso de hidrógeno.

En cualquier caso el producto de la oxidación intermedia contiene principalmente ciclohexanol, que es alimentado al reactor para ser oxidado con ácido nítrico.

La mezcla resultante de la oxidación del ciclohexano, - consiste aproximadamente de 3 partes iguales de ciclohexanol, ciclohexanona y una mezcla compleja de éteres y ésteres.

Una parte de ésta mezcla, se mezcla cuidadosamente con 5 partes de una solución de ácido nítrico al 40% conteniendo 0.2% de catalizador (metavanadato de amonio y cobre) y se alimenta al tanque de reacción. Después de un tiempo de reacción de 60 min. y a una temperatura de 50° a 150°C., y una presión de 3.50 a 17.6 Kg/cm² la masa reaccionante se descarga cristalizando a 5°C, después es centrifugada y secada.

Parte del licor madre se recircula con el ácido nítrico los residuos se destilan al vacío antes de recircularse.

Las colas de ésta destilación pueden ser tratadas para recuperar el catalizador de vanadio ya agotado.

Basándose en el contenido de ciclohexano de la alimentación se obtiene un rendimiento de 60 a 70% de ácido adípico.

Una gran variedad de procesos se utilizan particularmen

ta con respecto a la oxidación inicial del ciclohexano.

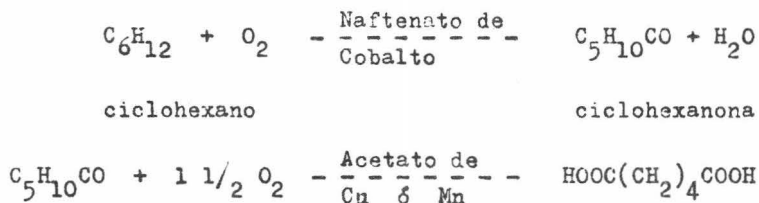
Generalmente se requiere una baja conversión por paso - para obtener un rendimiento elevado.

Muchos procesos limitan la conversión al 10% por paso - para obtener un rendimiento económico de 65 a 90% de ciclohexanol y ciclohexanona. Antes de recircularse el ciclohexano se separa -- por una variedad de destilación, extracción y una combinación de - proceso de destilación y extracción. Después de la oxidación con - el ácido nítrico, algunos procesos quitan los gases nitrosos y el ácido nítrico de la mesa oxidante antes de la cristalización.

Proceso: No. 3

A partir del ciclohexano por oxidación con aire en dos pasos.

Reacción: ver fig. No. 3



Rendimiento 70 a 90%

Balance de materiales:

Base 1 Tonelada de ácido adípico. (Producto Terminado).

Ciclohexano 521 Kg.

Aire 498 Kg.

Descripción:

El ácido adípico puede obtenerse del ciclohexano en un proceso de 2 pasos usando aire como oxidante en ambos casos.

El ciclohexano líquido se alimenta a un reactor de - -

acero inoxidable, donde se mezcla con catalizador de naftenato de cobalto y se burbujea aire a una presión de 24.6 Kg/cm² y a una temperatura de 125° a 130°C.

La temperatura se mantiene a su nivel elevado, por la circulación del líquido a través de un cambiador de calor.

Cuando del 8 al 10% de ciclohexano se tiene que convertir a ciclohexanol y ciclohexanona, la mezcla se lleva a una columna de destilación, donde el ciclohexano que no reacciona se separa en la parte superior para recircularse.

En el segundo paso de oxidación, en el fondo de la columna se mezclan con un catalizador que es una mezcla de acetatos de cobre y manganeso disueltos en ácido acético. La mezcla se burbujea por espacio de 6 horas a una temperatura de 30°C y 6.0 Kg/cm² de presión. Cuando la oxidación a terminado el líquido se descarga dentro de un tanque cristalizador en el cual los cristales de ácido adípico se separan, centrifugan y se secan.

El rendimiento es comparable al proceso de oxidación con aire y ácido nítrico. Las ventajas del proceso de oxidación con aire es de evitar vapores oxidantes y los problemas de la corrosión del equipo que se tiene con el proceso del ácido nítrico.

Usos:

En el Nylon para su obtención.

En los plasticidas para la reducción de viscosidad.

Propiedades:

Cristales amarillos ó incoloros o polvos cristalinos.

| | |
|---------------------------|------------|
| Peso molecular | 146.14 |
| Gravedad específica | .360 20°/4 |
| Punto de fusión | 152°C |
| Punto de ebullición | 265°C |

Soluble en alcohol y éter, poco soluble en agua (1.4 g. por 100 ml. a 15°C) el pH de una solución al 3% es de 2.7 a 25°C.

| | |
|--------------------------------------------------------------|--------|
| Punto de flash | 196°C. |
| Densidad de vapor | 5.04 |
| Concentración máxima permisible.. (ppm. en volumen) | 15 |
| Grado | 99.5% |

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

Este ácido no se fabrica en México y según fuente del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) se proyecta fabricarlo - hasta 1978.

El ácido adípico requiere permiso de la Secretaría de - Industria y Comercio para su importación. Su precio oficial es de \$ 6.05 el kilogramo legal más el 20% an valorem no se tienen conce siones con ALALC.

Grado alimenticio.

| Año | Importaciones en kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1966 | 104,429 | 754543 |
| 1967 | 78 864 | 561 499 |
| 1968 | 262 492 | 1 473 401 |
| 1969 | 267 126 | 1 366 375 |
| 1970 | 363 148 | 1 711 693 |
| 1971 | 287 381 | 1 303 537 |

Grado farmacéutico.

| Año | Importaciones en kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1966 | 12 634 | 88 581 |
| 1967 | 31 002 | 217 773 |
| 1968 | 15 230 | 74 640 |
| 1969 | 30 695 | 153 088 |
| 1970 | ----- | ----- |
| 1971 | 50 | 756 |

Nota: Hasta 1970 el ácido adípico se importó bajo dos fraccio nes diferentes (29.15.a.005) grado alimenticio y la - (29.15.a.004) grado farmacéutico, mismos que fueron -

derogados para unirlos en la (29.15.a.011) con los aranceles antes expuestos en Julio de 1971.

El ácido adípico no se fabrica en ningún país de ALALC.

Las importaciones del ácido adípico provienen principalmente de Estados Unidos de América, Suiza y de Alemania.

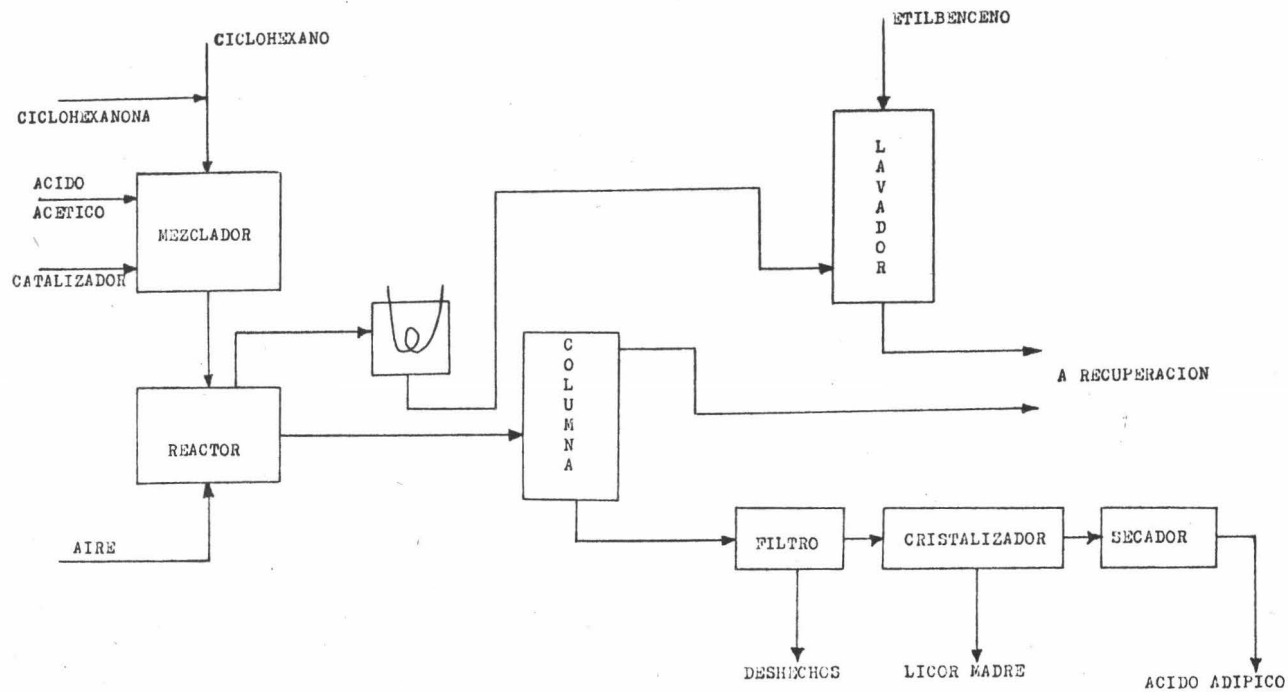


FIG. No. 1 ACIDO ADIPICO (a partir del ciclohexano por oxidación, proceso de un paso)

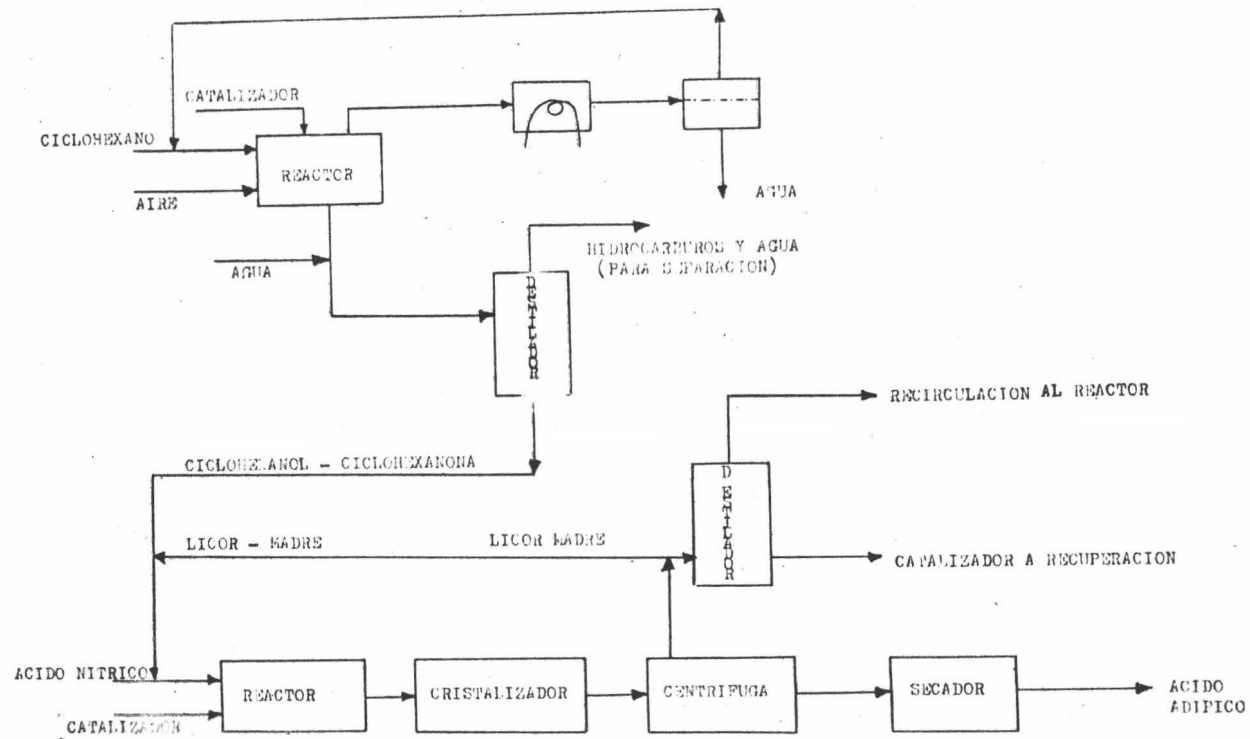


FIG. No. 2 ACIDO ADIPICO (a partir del ciclohexano por oxidación con aire y ácido nítrico).

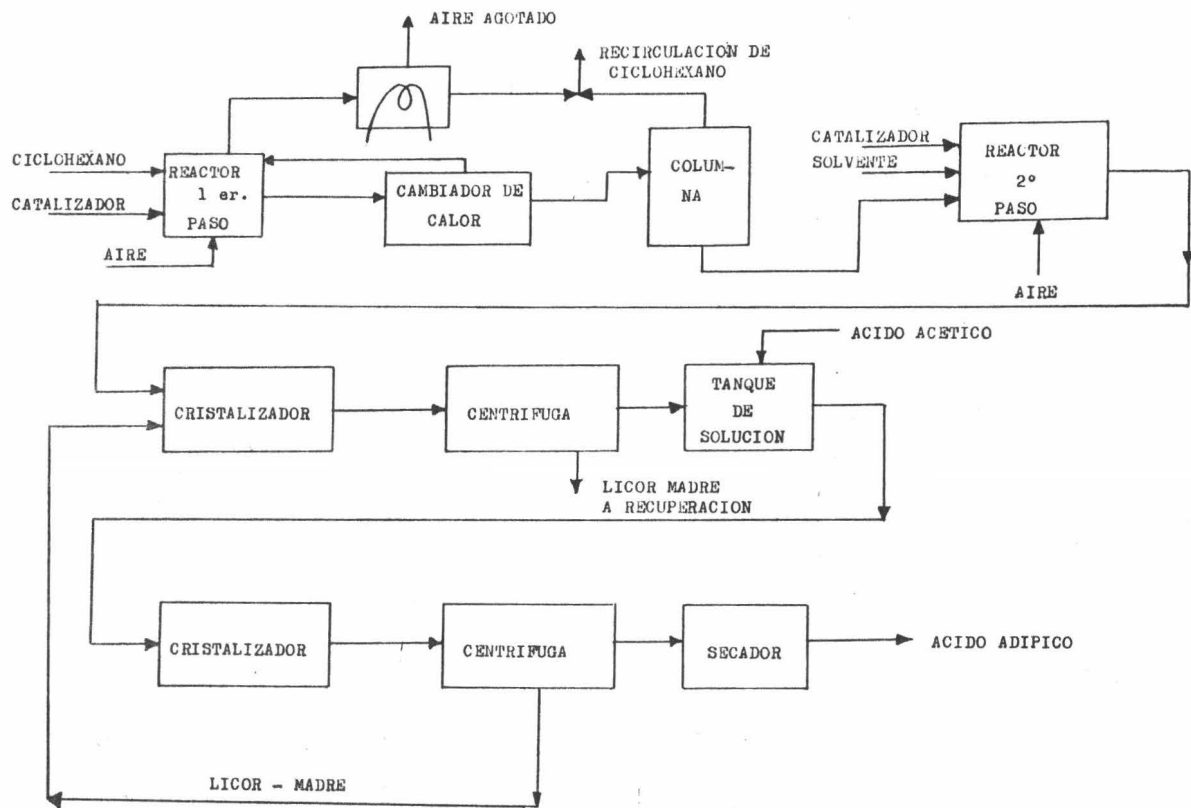


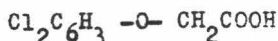
FIG. Nº 3

ACIDO ADIPICO

CAPITULO II

ACIDO 2,4 DICLORO FENOXI ACETICO

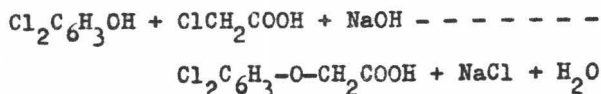
ACIDO 2,4 - Dicloro fenoxi acético.



Proceso:

A partir de diclorofenol y ácido monocloroacético.

Reacción:



Rendimiento 80 - 85%

Balance de materiales:

Base 1 Tonelada de ácido 2-4 diclorofenoxiacético
(Producto Terminado).

| | |
|---------------------------------|---------|
| 2-4 diclorofenol | 829 Kg. |
| Acido monocloroacético | 439 Kg. |
| Hidróxido de sodio | 448 Kg. |
| Acido clorhídrico (18°Be) | 792 Kg. |

Descripción:

Cantidades equimoleculares de 2-4 diclorofenol y ácido monocloroacético, se cargan dentro de un reactor calentado con vapor, con 2.2 moles de hidróxido de sodio en una solución al 15%.

La reacción se lleva a cabo en varias horas de reflujo después la masa es acidulada (a 1.0 de pH) con ácido clorhídrico diluído. El licor acidulado se envía a un cristalizador y después a una centrifuga. Los cristales pueden ser recristalizados con un solvente adecuado, por ejemplo benceno, y después ser lavados y secados. La reacción puede llevarse a cabo sobre las condiciones óptimas de tiempo, temperatura y velocidad de edición de los reactivos para prevenir la hidrólisis del ácido cloroacético en ácido glicólico. En una variación del proceso, el diclorofenol no reaccionado se separa por destilación antes de la acidificación.

Cuando se desea un rendimiento mejor (90-92%) el ácido - se separa con monoclorobenceno anhidro.

La reacción se lleva hasta el punto de ebullición del - solvente y el agua es separada azeotrópicamente.

Los productos insolubles se separan del solvente por - filtración.

Usos:

Herbicida.

Para la agricultura.

Propiedades:

Cristales incoloros e inodoros.

Peso molecular 221.05

Punto de fusión 138°C.

Muy poco soluble en agua (0.4 g. por 100 g. a 25°C),
Soluble en 50% de etanol (10.3 g. por 100 g. a 25°C.)

Grados Técnico (99%)

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

Polaquimia, S.A. lo empezó a fabricar en 1963, según - diario oficial del 2 de agosto de 1963, con una capacidad de 800 - ton. por año. Esta planta está instalada en Xalostoc, Edo. de Méx. la cual aumento su capacidad según diario oficial del 11 de Agosto de 1969 a 1600 ton. por año.

La planta tenía una inversión inicial de un millón de - pesos, la cual aumento a dos millones, el 40% del capital es nortea americano (Somborn Div. of. Chemical Co.).

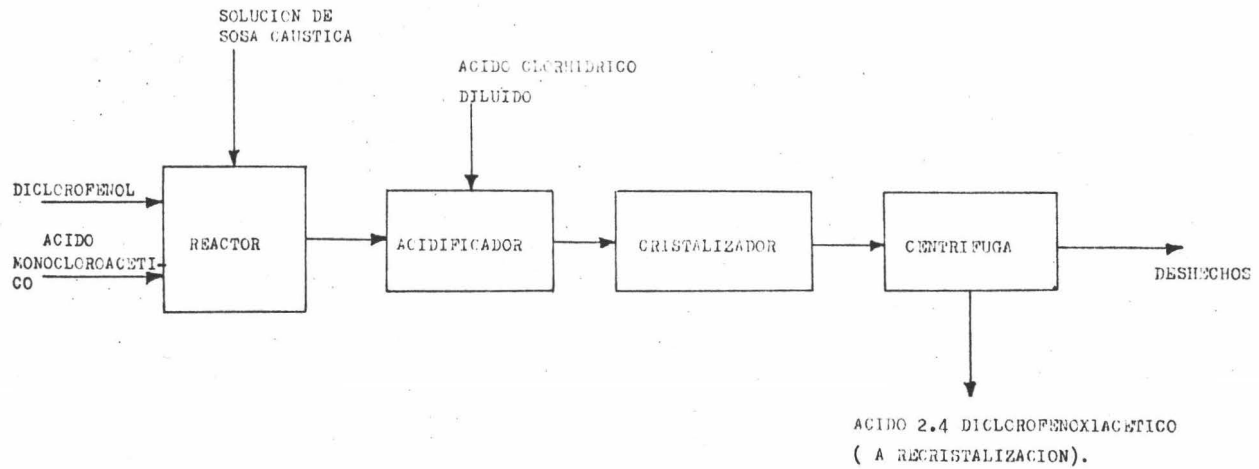
Esta compañía es la única que lo fabrica en México y su producción abastece el mercado nacional, esto se nota porque en el Anuario Estadístico de la Federación no aparecen importaciones ni exportaciones.

El precio oficial del ácido 2,4 diclorofenoxiacético -

es de \$ 6.60 el kilogramo legal y tiene una cuota de importación -
de \$ 0.20 más 17% ad valorem.

Los únicos países de ALALC que lo fabrican son México y
Argentina.

Cuando éste ácido provenga de países ALALC estará excen-
to de la cuota específica.



ACIDO 2.4 DICLORO FENOXIACETICO

CAPITULO III

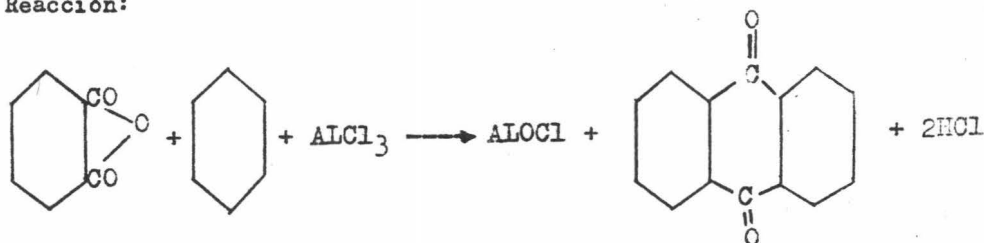
A N T R A Q U I N O N A .

ANTRAQUINONA

Proceso:

A partir del anhídrido ftálico y benceno.

Reacción:



Rendimiento 95%

Balance de materiales:

Base 1 Tonelada de antraquinona (Producto Terminado).

| | |
|---------------------------|----------|
| Anhídrido ftálico | 679 Kg. |
| Benceno | 358 Kg. |
| Acido sulfúrico | 4530 Kg. |
| Cloruro de aluminio | 1268 Kg. |

Descripción:

El anhídrido ftálico, benceno y cloruros de aluminio se cargan en proporciones molares de 1,1,2, dentro de un reactor, el cual es un molino de bolas horizontal conteniendo bolas de hierro en varillas y está equipado con un tubo en un extremo para que pueda salir el ácido clorhídrico formado durante la reacción. La reacción se lleva hasta unos 40 ó 50°C, durante éste tiempo la carga aumenta de volumen, formando un cloruro de aluminio complejo del ácido benzoil benzoico. Y el ácido clorhídrico liberado se absorbe en un sistema lavador. Hacia el final de la reacción el polvo sobrante en el reactor se descarga a un tanque que contiene ácido sulfúrico diluido. El complejo de cloruro de aluminio descompuesto y el ácido o-benzoil benzoico precipitan, éste precipitado es filtrado, lavado y secado.

El rendimiento basado en anhídrido ftálico, aproximadamente es de 96%.

El ácido o-benzoil benzoico ya seco (1 parte) se disolvió, en ácido sulfúrico de 98% (4 partes) en un tanque enchaquetado el cual se calienta de 1-3 horas a una temperatura de 115 a -- 150°C. Al terminar el tiempo de reacción se baja a un tanque de -- agua caliente. La arcilla resultante se deja enfriar y después es filtrada, lavada y secada.

El rendimiento de la antraquinona a partir del ácido - o-benzoil benzoico es superior al 99%, para obtenerla más pura el producto puede ser sublimado.

Proceso:

La antraquinona se obtenía por oxidación en suspensión del antraceno purificado, en ebullición con dicromato de sodio y - ácido sulfúrico.

La antraquinona resultante está contaminada con antraceno y requiere purificarse. Se ha propuesto un proceso de oxidación catalítica en fase de vapor similar al que se usa para la fabricación del anhídrido ftálico.

En éste proceso el antraceno vaporizado reacciona con - aire en presencia de un catalizador de pentóxido de vanadio a - - 400°C.

Usos:

En la fabricación de tintes como reactivo

En el teñido, colorear como reactivo.

Propiedades:

| | |
|---------------------------|------------------|
| Peso molecular | 208.20 |
| Gravedad específica | 1.438 20°C/4 |
| Punto de fusión | sublima a 286°C. |
| Punto de ebullición | de 379 a 381°C. |

Soluble en alcohol (0.05% a 18.C, y 2.25% en caliente) acetona y benceno caliente, poco soluble en eter, insoluble en agua,

| | |
|------------------------------------|--------|
| Punto de flash | 185°C. |
| Densidad de vapor (aire = 1) | 7.16 |

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

La antraquinona no se fabrica en México y tampoco es fabricada por ninguno de los países de ALALC.

Por eso solo se obtiene de importación, su precio es de \$ 20.00 kilogramo legal más el 18% ad valorem.

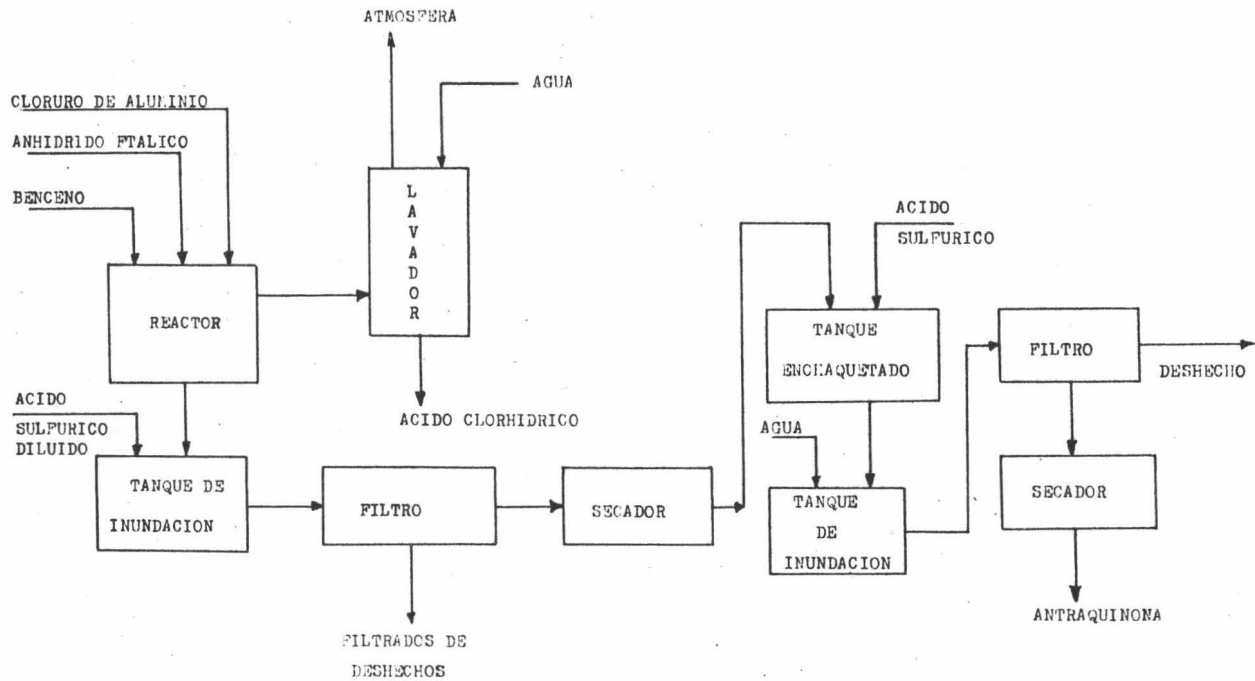
Para su importación se requiere permiso de la Secretaría de Industria y Comercio, con la fracción (29.13.E.005).

La antraquinona se empezó a importar en el año de 1969.

| AÑO | Importaciones en kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1969 | 519 | 6 693 |
| 1970 | 1 515 | 38 742 |
| 1971 | 2,046 | 36 449 |

Las importaciones provienen de Estados Unidos de América, Japón, Finlandia, y Suiza.

En el Anuario Estadístico de Comercio Exterior no se tienen datos de exportaciones.



ANTRAQUINONA

CAPITULO IV
A N I L I N A

ANILINA

Proceso: No. 1

A partir de nitrobenzeno por reducción.

Reacción: ver fig. No. 1



Rendimiento de 90 - 95%

Balance de materiales:

| | |
|-------------------------|---------------------------------------------|
| Base | 1 Tonelada de anilina (Producto Terminado). |
| Nitrobenzeno | 1390 Kg. |
| Virutas de fierro | 1700 Kg. |
| Acido clorhídrico | 125 Kg. |

Descripción:

El nitrobenzeno crudo se carga dentro de un reactor, - que tiene adaptado un condensador de reflujo. El reactor es de fierro fundido, enchaquetado y tiene un agitador.

Las virutas o polvo de fierro (libres de aceites y metales no ferrosos) el agua y catalizador se adicionan gradualmente, en pequeñas cantidades al nitrobenzeno. Generalmente del 10 a 20% del total de fierro se adiciona al empezar y la mezcla se calienta con vapor a la temperatura de reflujo (200°C.)

El resto de fierro se adiciona por encima, en un periodo de tiempo determinado por el propio balance de temperatura y - presión las adiciones deben ser lentas y constantes para mantener el reflujo ya que la presión ejercida por el hidrógeno puede ser - excesiva debido a que la reacción es exotérmica.

El agua requerida para la reacción es generalmente en - forma de solución anilina - agua, recuperada en el separador o - - columna y se adiciona al reactor en cualquier volumen al principio o en pequeñas cantidades junto con las adiciones de fierro.

El ácido clorhídrico diluido (30%) se adiciona junto con el agua como catalizador.

El ácido reacciona con las virutas de fierro, formando un catalizador muy activo de sales de fierro. Posteriormente puede ser utilizado el licor madre de anilina y ácido clorhídrico, como el origen del catalizador y un poco de agua de reacción. El peso de los reactivos es aproximadamente, de 115 partes de virutas de fierro, 0.27 partes de ácido clorhídrico de 100% y 60 partes de agua por 100 partes de nitrobenzeno. Después de la última adición de fierro, la reacción se calienta con vapor para mantener el flujo.

Al finalizar la reducción (cerca de 10 hrs., para una carga de 2,265 kg.), la anilina se separa de la carga del reactor por uno o varios métodos.

La mezcla líquido agua - anilina, puede separarse del fierro, hidróxido y óxido de fierro por destilación, destilación al vacío, filtración, centrifugación y sifonación.

Por ejemplo, la reducción final del producto, puede ser neutralizada con pequeñas cantidades de carbonato de sodio (aproximadamente iguales a las cantidades de ácido clorhídrico en la carga) y se deja reposar, la mayor parte de anilina - agua se separan por sifonación y los residuos de anilina se separan de los lodos por destilación. Los lodos consistentes en óxido férrico, agua y pequeñas cantidades de hidróxido de fierro, se descargan y pueden ser enmarquetadas y después secadas.

La mezcla anilina - agua del reactor, se lleva al separador, en donde se separan la anilina, la cual es sacada por el fondo, la parte superior contiene de 3-5% de anilina, esta es parcialmente destilada hasta que el contenido de anilina en el agua es pequeña. Los residuos de anilina - agua son regresados al reactor posteriormente.

La anilina después del destilado, se separa por decantación y la capa de agua es redestilada para obtener los residuos de anilina.

Un procedimiento alternativo, es el extraer la anilina del agua de anilina con nitrobenzeno, las corrientes de anilina - del separador y decantador se unen y se destilan al vacío, para - obtener una anilina de alto rendimiento.

El rendimiento basado en el nitrobenzeno es de 95% en peso.

Proceso: No. 2

Por hidrogenación catalítica de nitrobenzeno en fase - de vapor.

Reacción: ver fig. No. 2



Rendimiento de 98%.

Balance de material:

| | |
|--------------------------|---------------------------------------------|
| Base: | 1 Tonelada de anilina (Producto Terminado). |
| Nitrobenzeno | 1350 Kg. |
| Hidrógeno | 63.58 m ³ |
| Carbonato de cobre | 1 Kg. |

Descripción:

La anilina puede obtenerse por hidrogenación en fase de vapor del nitrobenzeno, usando un catalizador de cobre.

El nitrobenzeno conteniendo menos de 10 ppm. de tiofeno, es vaporizado en una corriente de hidrógeno pasando a un reactor el cual contiene un catalizador de cobre, de cama fluidizada. El catalizador se obtiene por pulverización seca de nitrato de cuproamonio, sobre gel de sílice, el cual es absorbido por ésta. El polvo catalítico (contiene 10-20% de cobre) (de 20 - 150 micras) se activa dentro del reactor, al ser tratado con hidrógeno a 250°C.

La mezcla de nitrobenzeno e hidrógeno (300% de hidrógeno en exceso), es alimentado a través de un plato poroso, colocado en

el fondo del reactor, calentado a 270°C y 0.35 kg/cm^2 .

El exceso de calor de reacción se separa por circulación, de un (cambiador de calor) líquido frío a través de tubos colocados en la cama catalizadora.

Los gases de salida son filtrados (libres de catalizador) por medio de un filtro poroso de acero inoxidable colocado en la parte superior del reactor.

Los gases filtrados se condensan, se enfrían y se - - llevan a un líquido separador o decantador. El exceso de hidrógeno es recirculado. La capa más baja del líquido en el separador (contiene anilina cruda, con menos de 0.5% de nitrobenceno y 5% de agua) se separa o destila y los vapores de agua y anilina que pasan a la parte superior son separados por destilación.

La capa superior (anilina - agua) del separador, se - bombea a una columna de extracción, donde se pasa a contracorriente el nitrobenceno para recuperar la anilina disuelta. Obteniéndose un rendimiento del 98%. El catalizador produce 679.5 kg. de anilina por kg. de catalizador, por lo que requiere ser regenerado.

La regeneración se completa cuando se hace pasar por el sistema un gas inerte, y aire a través del catalizador, a una temperatura de $250 - 350^{\circ}\text{C}$, para quemar los depósitos orgánicos. El rendimiento depende del tipo de catalizador que se utiliza, - un catalizador efectivo para hidrogenación, es el sulfato de níquel depositado en alumina.

Usos:

En las industrias huleras, como acelerador en la vulcanización.

En colorantes e intermediarios, como reactivo.

En drogas y farmacia, como reactivo para la obtención de sulfas.

En germicidas, como repelente de insectos.

En pinturas y barnices, como reactivo para la fabricación de colorantes.

Propiedades:

Incoloro, líquido aceitoso, cambiado rápidamente a obs

curo al expenirse al aire o a la luz, soluble en alcohol y éter, poco soluble en agua (3.6 g. por 100 ml. a 18°C.)

| | |
|--------------------------------------------------------|------------------|
| Peso molecular | 93.12 |
| Gravedad específica | 1.0236°C/20 |
| Punto de fusión | (-6.2°C.) |
| Punto de ebullición | (184.4°C.) |
| Peso por lt. | 1.01 Kg. (20°C.) |
| Punto de flash | 158°C. |
| Temperatura de ignición | 371°C. |
| Densidad de vapor aire =1) | 3.22 |
| Concentración máxima admisible (ppm. por volumen | 5 |

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

Se empezó a fabricar en 1972 por la fábrica Cyanaquim, S.A.(antes Hulquimex, S.A.) que se encuentra localizada en Tampico Tamps. con una capacidad instalada de 2440 ton/año (con el permiso diario oficial del día 21 de Enero de 1967).

A finales de 1972 se inició la fabricación local de anilina, sin que pueda considerarse que alcanzó niveles normales de fabricación, alcanzando una producción de 67 toneladas.

En los próximos años se espera un aumento considerable en el consumo aparente de anilina, por conducto de la sustitución de importaciones de hule químico, que la utilizan como materia prima.

El permiso petroquímico final autorizado en Cyanaquim, fue hasta el 10 de septiembre de 1972, esta planta estará integrada desde la nitración del benceno.

Otra planta que está en proyecto es Química Orgánica - de México, S.A. DE C.V., que estará localizada en Mexicali, Baja California, Con una capacidad instalada de 600 ton/año, el permiso diario oficial del 2 de febrero de 1967.

Su importación requiere permiso de la Secretaría de -
Industria y Comercio y su precio oficial es de \$ 9.35 el kilogra-
mo bruto, más el 8% ad valorem.

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1966 | 318 625 | 1 057 269 |
| 1967 | 99 283 | 301 504 |
| 1968 | 442 508 | 1 284 792 |
| 1969 | 431 839 | 1 419 352 |
| 1970 | 831 952 | 3 091 179 |
| 1971 | 1 018 098 | 4 930 227 |

Nota: Las importaciones provienen de Alemania, Estados Unidos
de América, y del Reino Unido.

La fracción con que se importa es 29.22.B.001.

No se tiene concesiones con países de ALALC.

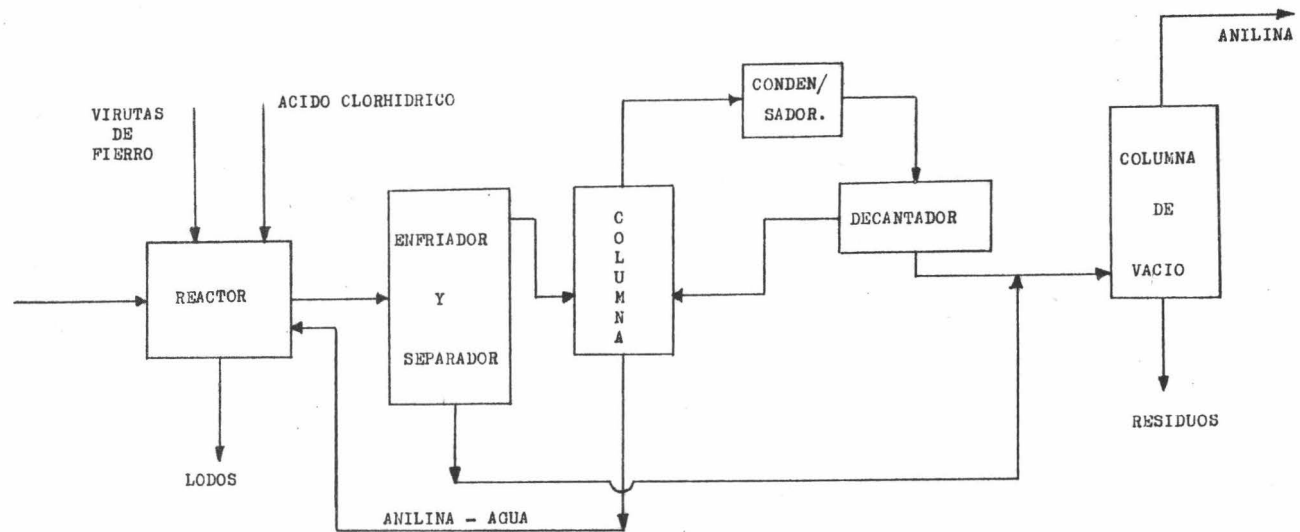


FIG. N° 1

ANILINA (a partir del nitrobenzeno por reducci3n)

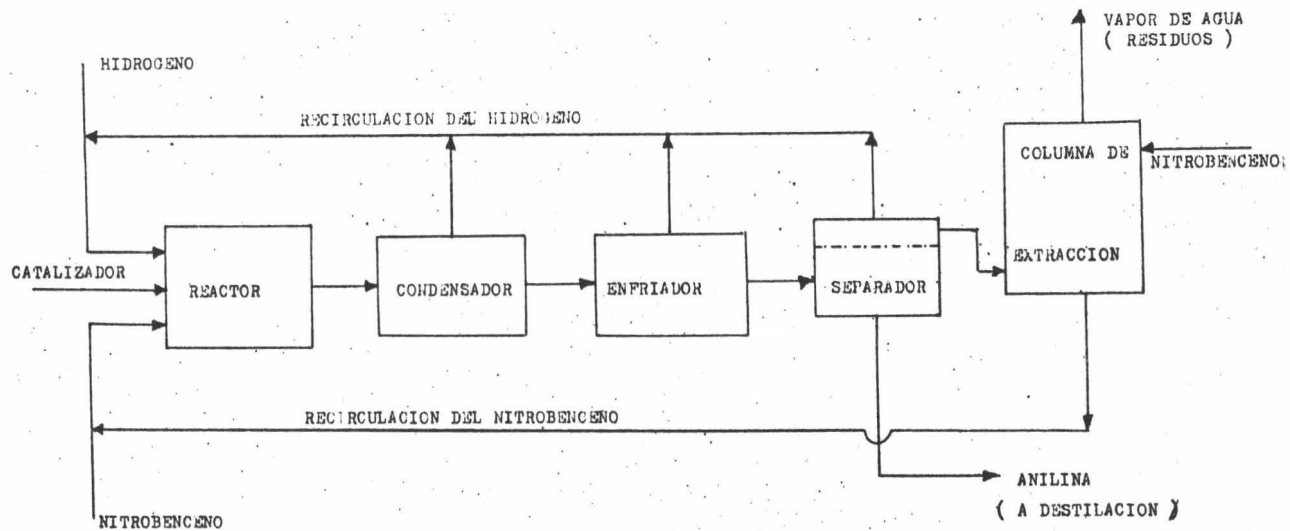


FIG. N°2 ANILINA (a partir del nitrobenzeno por hidrogenacion catalitica en fase vapor)

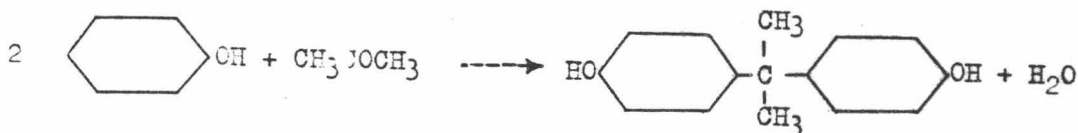
CAPITULO V
BISFENOL A

BISFENOL - A

Proceso:

A partir de fenol y acetona.

Reacción:



Rendimiento 96%

Balance de materiales:

Base 1 Tonelada de Bisfenol-A (Producto Terminado).

| | | |
|-------------------------|--------|-----|
| Fenol | 792.75 | Kg. |
| Acetona | 240 | Kg. |
| Acido clorhídrico | poco | |
| Cal | poco | |
| Metil mercaptano | poco | |

Descripción:

El bisfenol-A se obtiene haciendo reaccionar fenol con acetona en presencia de un catalizador ácido.

El fenol y la acetona se cargan en una relación molar de 3 a 1 en un reactor con agitador vidriado.

Se adicionan pequeñas cantidades de un catalizador pro-
mover generalmente es el metil mercaptano y haciéndose burbujear
ácido clorhídrico seco en forma de gas a través de la mezcla. La -
temperatura se mantiene a 50°C de 8 a 12 hrs. El bisfenol-A se ob-
tiene en forma de lodos.

Cuando la reacción se ha terminado, los lodos se descargan a una combinación de tanque de neutralización y destilador donde los lodos se lavan con agua y se neutralizan con lechadas de cal y después se destila para separar el agua y el exceso de fenol. La destilación es al vacío a una temperatura de 60 a - 150°C, primero destila el agua y luego el fenol. El producto fundido sobrante en el destilador es calentado con vapor a 150°C, - para separar las trazas finales del mercaptano oloroso.

El desodorizante fundido es apagado con un volumen grande de agua, después es lavado filtrado y secado. El producto puede purificarse por recristalización.

Usos:

En resinas apoxi, como reactivo para su obtención.

En policarbonatos, como reactivo.

Propiedades:

Cristales blancos, poco soluble en agua (0.34% a 83°C.) soluble en cetonas y alcoholes.

| | |
|---------------------------|---------------|
| Peso molecular | 228.28 |
| Gravedad específica | 1.195 25°C/25 |
| Punto de fusión | 157°C. |
| Punto de ebullición | 230°C. |

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

Este producto no se fabrica en México, pero Esquim, S.A. tiene permiso petroquímico para el 10 de Septiembre de 1973 de - empezar a fabricarlo, con una capacidad de 1000 ton. por año.

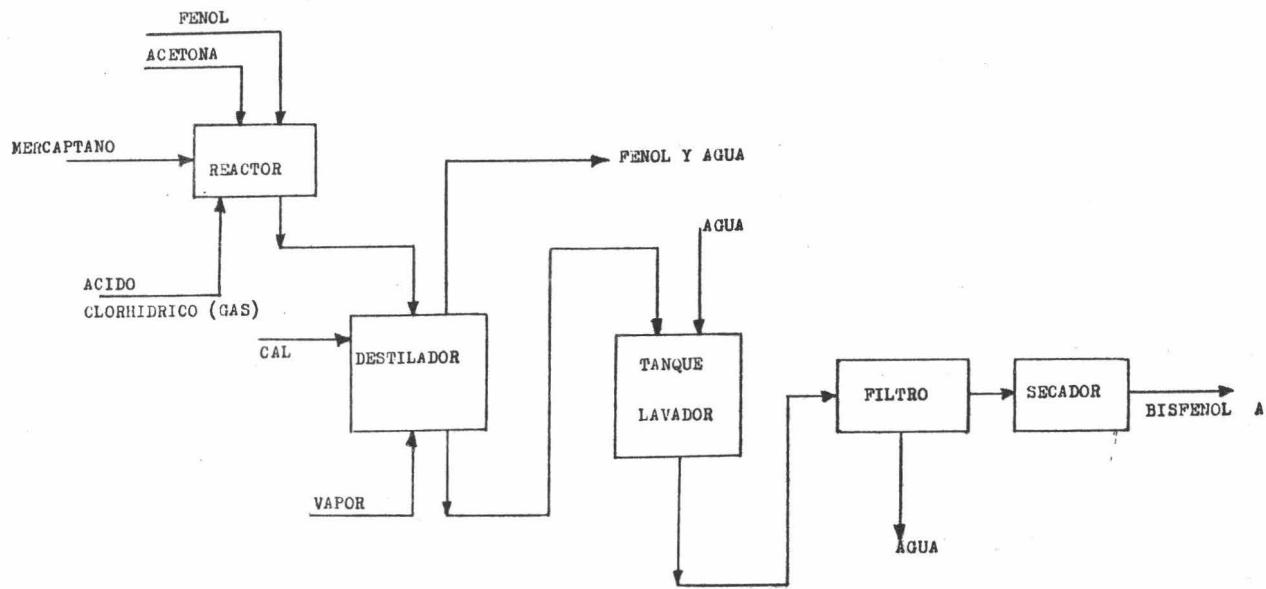
Esta compañía tenía un permiso según diario oficial - del día 18 de Abril de 1972, para empezar a fabricarlo y ésta fábrica estaría localizada en Cosoleaque Ver. pero más tarde se le otorgó permiso de cambio de localización, el día 11 de Julio de - 1972 en Cuernavaca Morelos, con una inversión de \$ 14.9 millones de pesos y se fabricaría a partir de fenol y acetona.

Su importación requiere permiso previo de la Secretaría de Industria y Comercio, la fracción con que se importa es - (29.06.C.008) y su precio oficial es de \$ 8.40 el kilogramo legal con una cuota de \$ 0.50 más el 10% ad valorem.

| Año | Importaciones en kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1066 | 470 300 | 2 480 923 |
| 1967 | 394 300 | 1,698.883 |
| 1968 | 581 300 | 2 735 264 |
| 1969 | 525 700 | 2 336 448 |
| 1970 | 681 500 | 3 094 909 |
| 1971 | 590 900 | 2 705 957 |

Nota: Las importaciones provienen principalmente de los -- Estados Unidos de América y de Francia. Cuando este - producto provenga de países de ALALC estará exenta de cuota.

No se tienen datos de exportación.



BISFENOL A

CAPITULO VI

C L O R O B E N C E N O S

CLOROBENCENOS.

Proceso:

A partir de benceno y cloro.

Reacción:



Rendimientos de 70 a 75% de monoclorobenceno y de 20 a 10% diclorobenceno.

Balance de materiales:

Base 1 Tonelada de clorobenceno (Producto Terminado).

| | |
|---------------|------------|
| Benceno | 860.7 Kg. |
| Cloro | 792.75 Kg. |
| Fierro | poco. |

Descripción:

El benceno seco se carga dentro de tanque de acero o de hierro colado (clorinador) forados interiormente de plomo o vidrio.

Casi el 1% en peso (de la carga del Benceno) de virutas de fierro se utiliza como catalizador y también los restos del clorinador después de cada carga.

Se burbujea el cloro, manteniendo una temperatura de 40 a 60°C, la cloración se continúa hasta que se obtiene la densidad deseada. Cuando se desea únicamente monoclorobenceno, la temperatura se mantiene a 40°C, utilizándose el 60% del cloro teórico. Cuando todo el benceno es clorado, la reacción llega a temperaturas de 55 a 60°C, y a una densidad de 1.280 (a 15°C) el proceso de reacción dura aproximadamente un tiempo de 6 horas.

El ácido clorhídrico cedido en forma de gas durante la reacción, es lavado con benceno o clorobenceno, para separar los compuestos orgánicos, después es absorbido en agua para obtener ácido clorhídrico.

En plantas modernas en donde el proceso es continuo, - se utiliza aceites a presiones bajas de vapor, como medio lavador obteniéndose ácido de elevado índice de acidez.

El benceno clorado se neutraliza en tanques de acero - (que estan encaquetados, tienen un condensador de reflujo y un respirador) que contienen una solución al 10% de sosa cáustica.

La mezcla se agita perfectamente para asegurar la neutralización y se mantiene caliente por medio de vapor.

El benceno clorado débilmente alcalino, se lleva a reposar a un separador.

La mezcla rica en diclorobencenos, es separada en la parte inferior del destilador.

Si la cloración es llevada a cabo, de tal forma que - la cantidad teórica de cloro es consumida (100% de cloración), se obtiene las siguientes fracciones en los porcentajes indicados:

| | % |
|-------------------------------------|----|
| Benceno y agua | 3 |
| Benceno y clorobenceno | 10 |
| Clorobenceno | 75 |
| Clorobenceno y diclorobenceno | 10 |
| Materiales residuos y lodos | 2 |

Las primeras dos fracciones se regresan al sistema - para seguirse procesando y la tercera (clorobenceno) se lleva - para almacenarse.

La cuarta fracción, se sigue acumulando y después es - destilada.

El para isómero se obtiene en el destilado y los residuos contienen el orto isómero contaminado con un poco de para isómero y policlorobencenos principalmente el 1,2,4, tricloroben

ceno, de los dos isómeros del diclorobenceno (prácticamente no se forma el meta isómero) el para compuesto se forma en grandes cantidades, la proporción del para y orto es aproximadamente de 3 a 1

La composición de los productos clorados, varía de acuerdo a la temperatura de cloración, tipo, grado y catalizador, por lo tanto en 100% de cloración el rendimiento tiene la siguiente composición:

| | |
|------------------------------|-----|
| Clorobenceno | 80% |
| P-diclorobenceno | 15% |
| y O-diclorobenceno | |
| incluyendo policlorobencenos | 5% |

Proceso continuo.- cuando se desea monoclorobenceno, con la formación de una mínima cantidad de productos clorados mas elevados, se utiliza un equipo combinación de clorinador y fraccionador, de este modo el monoclorobenceno se destila una vez que se forma y únicamente el benceno fresco se expone al cloro.

El benceno seco y el catalizador (puede ser fierro o cloruro férrico anhidro) se cargan simultáneamente dentro del clorinador fraccionador.

El benceno en el clorinador es calentado hasta el punto de ebullición y se introduce el cloro, la parte clorada del material se lleva a la columna de destilación, en donde el benceno se destila, condensa y se regresa al clorinador. El monoclorobenceno se lleva de la columna fraccionadora y es neutralizado y destilado, de la manera que se describió en el proceso anterior.

Debido a que el monoclorobenceno puede también fabricarse por oxidación del benceno en fase vapor con ácido clorhídrico y aire en presencia de un catalizador, este proceso solo se puede llevar a cabo en unión con el proceso del fenol.

Usos:

| | |
|------------------------------------------|----------------------|
| Monoclorobencenos | Diclorobencenos |
| fenol para su obtención. | Repelente de polilla |
| D.D.T. como reactivo para su obtención. | Desodorante. |
| Anilina como reactivo para su obtención. | |

Propiedades:

Monoclorobenceno.- líquido volátil, incoloro, tiene un olor semejante a las almendras, soluble en alcohol, benceno, cloroformo y éter en todas proporciones a temperatura ambiente, insoluble en agua.

| | |
|----------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Peso molecular: | 112.56 |
| Gravedad específica: | 0.811 |
| Punto de fusión: | (-45.2°C) |
| Punto de ebullición: | 132.1°C |
| Peso por lt.: | 1.099 kg. (25°C) |
| Punto de flash: | 29°C |
| Temperatura de ignición: | 674°C. |
| Densidad de vapor: (aire = 1): | 3.88 |
| Límites de explosividad (% en volumen de aire): | Bajo -16°C A 100°C Alto -12°C A 150°C |

O-diclorobenceno.- Líquido incoloro, volátil, con olor aromático agradable, soluble en alcohol, benceno, éter, insoluble en agua.

| | |
|----------------------------------------------------|----------------------|
| Peso molecular | 147.01 |
| Gravedad específica: | 1.305 20°C/4 |
| Punto de fusión: | (-17.6°C) |
| Punto de ebullición: | (179°C) |
| Peso por Lt. | 1.304 kg. (25°C) |
| Punto de flash | 66°C. |
| Densidad de vapor (aire = 1): | 5.07 |
| Límites de explosividad (% en volumen en aire): | Bajo 2.2 Alto 9.2 |
| Máxima concentración permitida (ppm en volumen) | 50 |

P-diclorobenceno.- son cristales blancos volátiles y -- tienen un olor penetrante muy agradable. Los cristales son de diferentes tamaños

| | |
|----------------------------------|--------------|
| Peso molecular: | 147.01 |
| Gravedad específica | 1.458 (21°C) |
| Punto de fusión: | 53°C |
| Punto de ebullición: | 173.7 7°C |
| Punto de flash: | 65°C |
| Densidad de vapor: (aire = 1) | 5.07 |

Soluble en alcohol, éter, cloroformo, insoluble en agua.

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

El monoclorobenceno es fabricado por Guanos y Fertilizantes de México, S. A., en su planta de Salamanca, Gto., en el Km. -- 314.5 Carretera Panamericana.

Un país de ALALC que fabrica el monoclorobenceno es -- Argentina.

El orto y para diclorobenceno lo fabrican:

- a) Pennwalt, S. A. de C. V., en su planta de Santa Clara, México, en el Kilómetro 17 carretera México-Pachuca, su capital social es -- de 45 millones, e inició operaciones en 1958.
- b) Productos Químicos e Industriales del Bajío, S. A., los empezó -- a fabricar en su planta de Salamanca, Gto.

Estos productos para su importación requieren permiso de la Secretaría de Industria y Comercio.

Fracciones con las que se importan:

Monoclorobenceno: (29.02.D.004) con un precio oficial de \$4.20 el kilogramo legal, con una cuota de \$0.05 más el 7% -- ad valorem.

Ortodiclorobenceno: (29.02.D.001) con un precio oficial de \$4.20 el kilogramo legal con una cuota de \$0.05 más el 7% -- ad valorem.

Metadiclorobenceno: (29.02.D.002) con un precio oficial de \$4.20 con una cuota de \$0.05 más el 7% ad valorem.

Paradiclorobenceno: (29.02.D.003) con un precio oficial de \$3.25 el kilogramo legal, con una cuota de \$0.05 más el 7% -- ad valorem.

No se tiene comercio con países de ALALC.

MONOCLOROBENCENO.

| Año | Importaciones en kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1971 | 16 049 | 76 359 |

Antes de 1971, no se tienen datos de importación.

ORTODICLOROBENCENO

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1967 | 11 | 1 084 |
| 1968 | 12840 | 25 679 |
| 1969 | — | — |
| 1970 | 53 | 462 |
| 1971 | — | — |

METADICLOROBENCENO

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1969 | 50 064 | 183 725 |
| 1970 | 2 205 | 13 988 |
| 1971 | 2 240 | 11 200 |

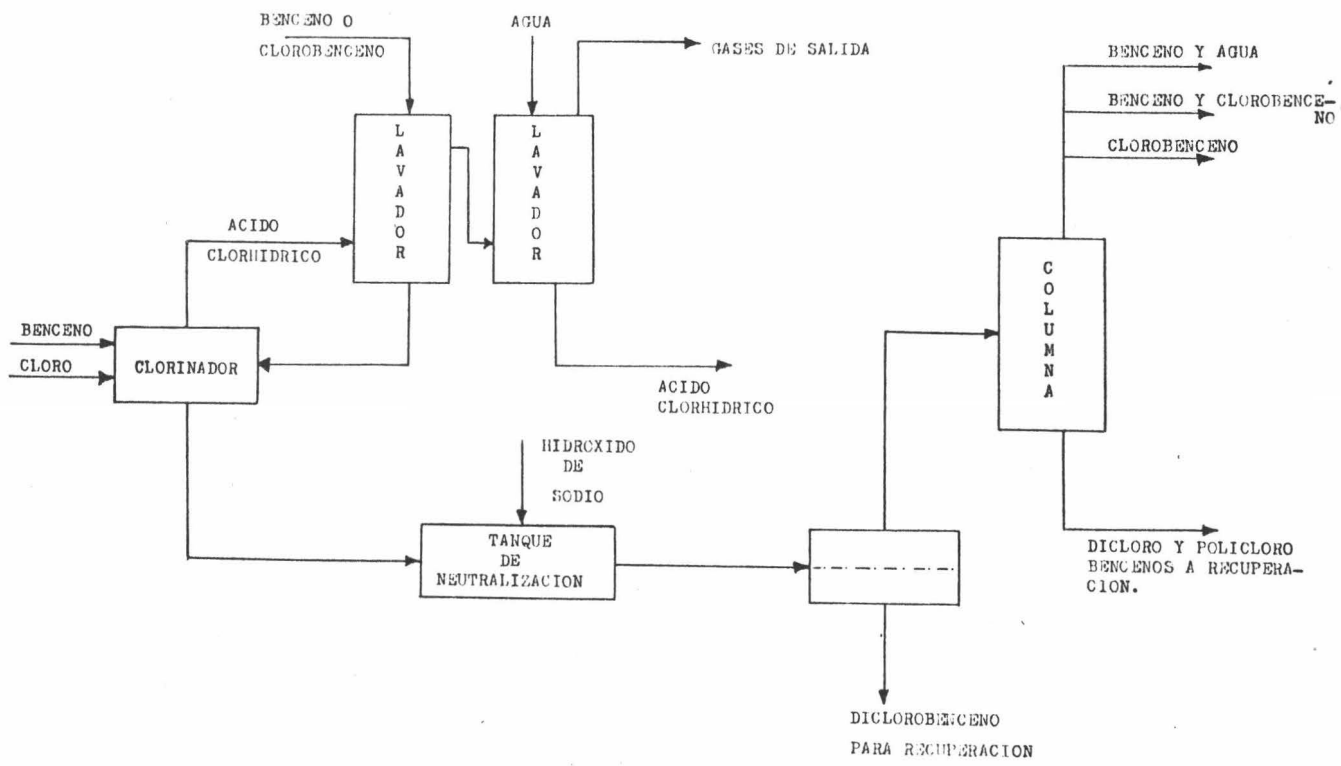
Antes de 1969, no se tienen datos de importación

PARADICLOROBENCENO

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1966 | 37 181 | 88 665 |
| 1967 | 98 239 | 324 900 |
| 1968 | 167 333 | 541 326 |
| 1969 | 600 114 | 1 845 012 |
| 1970 | 641 996 | 2 065 113 |
| 1971 | 692 056 | 2 169 210 |

Las importaciones provienen principalmente de Alemania, Reino Unido y de los Estados Unidos de América.

No se tienen datos de exportaciones.



CLOROBENCENOS (A partir de Benceno y Cloro).

CAPITULO VII

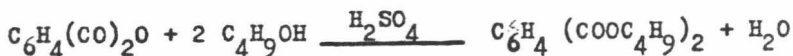
DIALQUIL FTALATOS

DIALQUIL FTALATOS

Proceso:

A partir del anhídrido ftálico y alcohol por esterificación.

Reacción:



Rendimiento 90%

Balance de materiales:

Base 1 tonelada de ftalato de dibutilo. (producto terminado)

| | | |
|-------------------|-------|------------------|
| Anhídrido ftálico | | 543.6 kg. |
| Alcohol butílico | | 611.55 kg. |
| Acido sulfúrico | | 4.53 a 11.32 kg. |
| (66° Bé) | | |

Descripción:

Los dialquil ftalatos se obtienen por esterificación del anhídrido ftálico y un alcohol apropiado, en presencia de ácido sulfúrico como catalizador.

El proceso es esencialmente el mismo, para todos los alcoholes alifmáticos menores, y las modificaciones son necesarias solo para la recuperación del alcohol y la purificación del producto.

El ftalato de dibutilo se fabrica, cargando cantidades equivalentes aproximadamente de anhídrido ftálico y alcohol butílico normal, dentro de un reactor. Poco más o menos del 1% de ácido sulfúrico concentrado (66°Bé) se adiciona como catalizador. El reactor esta equipado con un agitador y un serpentín interno con vapor para calentar.

El reactor se calienta hasta una temperatura de 150° a 200°C y el azeotropo binario de agua (38%) y el butanol (62%) se destilan en una columna a una temperatura aproximada de 93°C. El destilado se enfría y separa por decantación, la capa del alcohol butílico se regresa a la columna y la capa de agua se puede recuperar o tirar.

Cuando se tienen que separar cantidades muy pequeñas de agua dentro del reactor, el ftalato de dibutilo se descarga y se lleva a una columna al vacío. Cualquier impureza que sea volátil, se separa con vapor, las cuales son condensadas. El ftalato de dibutilo es almacenado o si es necesario puede ser purificado por decoloración con carbón activado.

El rendimiento del ftalato de dibutilo (99%) en base al anhídrido ftálico que se cargó, es cerca del 90%.

DIMETIL Y DIETIL FTALATOS.

Su fabricación generalmente es por esterificación, similar al proceso para obtener el ftalato de dibutilo.

Por lo que usualmente se le mete benceno a la columna para reducir la presión parcial del alcohol, ya que en presencia del benceno, hay una tendencia a inducir a el alcohol a una sección de la columna, mientras que el agua se separa en forma de un azeótropo ternario.

La mezcla ternaria del alcohol, agua y benceno se condensa y separa por decantación. El benceno se regresa a la columna, mientras que el agua y el alcohol son rectificadas para recuperar el alcohol, para volver a utilizarse. La destilación se lleva a cabo hasta que únicamente se tienen trazas de éster ftálico en el reactor.

El producto crudo, se purifica por destilación al vacío.

DIAMIL Y DIOCTYL FTALATOS.

Se obtienen de una manera similar al ftalato de dibutilo, el problema de la recuperación del alcohol es más simple en estos tres ésteres que en la obtención de el metil y etil ésteres y su recuperación del sistema puede ser eliminado.

La capa de agua, es una de dos, desechada o recuperada por medio de un sistema de destilación, dependiendo de la economía de la planta en particular.

Usos:

| | |
|---------------------------|------------------------------|
| Ftalato de diamilo | En plasticidad como reactivo |
| Ftalato de dibutilo | Repelente de insectos |
| Ftalato de dietilo | Repelente de insectos |
| Ftalato de dioctil | Repelente de insectos |

Propiedades:

Ftalato de dimetilo: $(C_6H_4 (COOCH_3)_2)$

Líquido aceitoso incoloro e inodoro y aparentemente -- no-tóxico.

| | |
|---------------------------|------------------|
| Peso molecular | 194.18 |
| Gravedad específica | 1.189 25°C/25 |
| Punto de ebullición | 282°C |
| Peso por lt. | 1.188 kg. (20°C) |

Soluble en solventes orgánicos comunes, muy poco soluble en agua (0.43%)

| | |
|------------------------------------|-------|
| Punto de flash | 132°C |
| Densidad de vapor (aire = 1) | 0.69 |

Ftalato de dietilo $C_6H_4 (COOC_2H_5)_2$

Líquido aceitoso, inflamable, incoloro inodoro con sabor amargo.

| | |
|---------------------------|------------------|
| Peso molecular | 222.23 |
| Gravedad específica | 1.121 °C/25 |
| Punto de fusión | -40.5°C. |
| Punto de ebullición | 298° a 299°C |
| Peso por lt. | 1.113 kg. (20°C) |

Soluble en alcohol y éter insoluble en agua.

| | |
|------------------------------------|--------|
| Punto de flash | 163°C. |
| Densidad de vapor (aire = 1) | 7.66 |

Ftalato de dibutilo: $C_6H_4 (COOC_4H_9)_2$

Líquido aceitoso incoloro, no volátil, estable y aparentemente no tóxico.

| | |
|---------------------------|--------------|
| Peso molecular | 278.34 |
| Gravedad específica | 1.048 (20°C) |
| Punto de fusión | (-35°C) |
| Punto de ebullición | 340°C |

Soluble en alcohol, éter, benceno y acetona muy poco soluble en agua (0.04% a 25°C).

| | |
|---------------------------------------|-------|
| Punto de flash | 157°C |
| Temperatura de ignición | 403°C |
| Densidad de vapor (aire = 1) | 9.58 |

Diamil ftalato: $C_6H_4 (COOC_5H_{11})_2$

Líquido inflamable, incoloro, prácticamente inodoro, estable y aparentemente no tóxico.

| | |
|---------------------------|------------------|
| Peso molecular | 306.39 |
| Gravedad específica | 1.023 (20°C) |
| Punto de fusión | (-55°C) |
| Punto de ebullición..... | 247 a 255°C |
| Peso por lt. | 1.019 kg. (20°C) |

Soluble en la mayor parte de lacas, solventes y diluentes, aceites e hidrocarburos, insoluble en agua.

| | |
|----------------------|-------|
| Punto de flash | 181°C |
|----------------------|-------|

Ftalato de dioctilo: $C_6H_4(C)C_8H_{17})_2$

| | |
|---------------------------|--------------|
| Peso molecular | 390.54 |
| Gravedad específica | 0.978 (20°C) |
| Punto de fusión | (-25°C) |
| Punto de ebullición | 248°C |
| Peso por lt. | 0.975 kg. |

Miscible con aceite mineral, insoluble en agua.

| | |
|----------------------|--------|
| Punto de flash | 219°C. |
|----------------------|--------|

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES

Estos ftalatos de dialquilo son fabricado por la compa-
ñía Especialidades Industriales y Químicas, S. A., con el permiso
diario oficial original del lo. de Febrero de 1907 y se encuentra
localizada en Tlalnepantla, Edo. de México, con una capacidad de-
2,500 Ton. por año, con una inversión de 5 millones de pesos.

Fabricantes:

Ftalato de Dimetilo; Celanese Mexicana, S. A.,
Síntesis Orgánicas, S. A.,

Ftalato de Dietilo ; Celanese Mexicana, S. A.
Síntesis Orgánicas, S. A.

Ftalato de Dibutilo; Celanese Mexicana, S. A.
Industrias Químicas Delgar, S. A.
Industrias Químicas Synres, S. A.
Lugatom, S. A.
Especialidades Industriales y
Químicas, S. A.

Ftalato de Diisooctilo; Especialidades Industriales
y Químicas, S. A.

Ftalato de Dioctilo; Celanese Mexicana, S. A.

Su importación requiere permiso de la Secretaría de --
Industria y Comercio. No se tienen datos de exportación en los-
anuarios estadísticos de comercio exterior.

FTALATO DE DIMETILO.

| Año | Importaciones en kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1966 | 117 523 | 556 136 |
| 1967 | 38 238 | 177 516 |
| 1968 | 97 648 | 561 157 |
| 1969 | 134 720 | 697 782 |
| 1970 | 35 000 | 190 291 |
| 1971 | --- | --- |

Se importa principalmente en Bélgica y Luxemburgo.

FTALATO DE DIETILO

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 227 006 | 1 126 495 |
| 1967 | 284 312 | 1 438 006 |
| 1968 | 53 660 | 307 852 |
| 1969 | 203 847 | 1 584 323 |
| 1970 | 157 920 | 908 940 |
| 1971 | 100 | 2 361 |

Se importa de Alemania, Francia y Bélgica.

FTALATO DE DIBUTILO

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 22 | 318 |
| 1967 | 2 | 39 |
| 1968 | 23 290 | 143 895 |
| 1969 | 227 032 | 1 150 368 |
| 1970 | 147 705 | 937 698 |
| 1971 | — | — |

Se importa de Estados Unidos de América y Alemania.

FTALATO DE DIISOCTILO

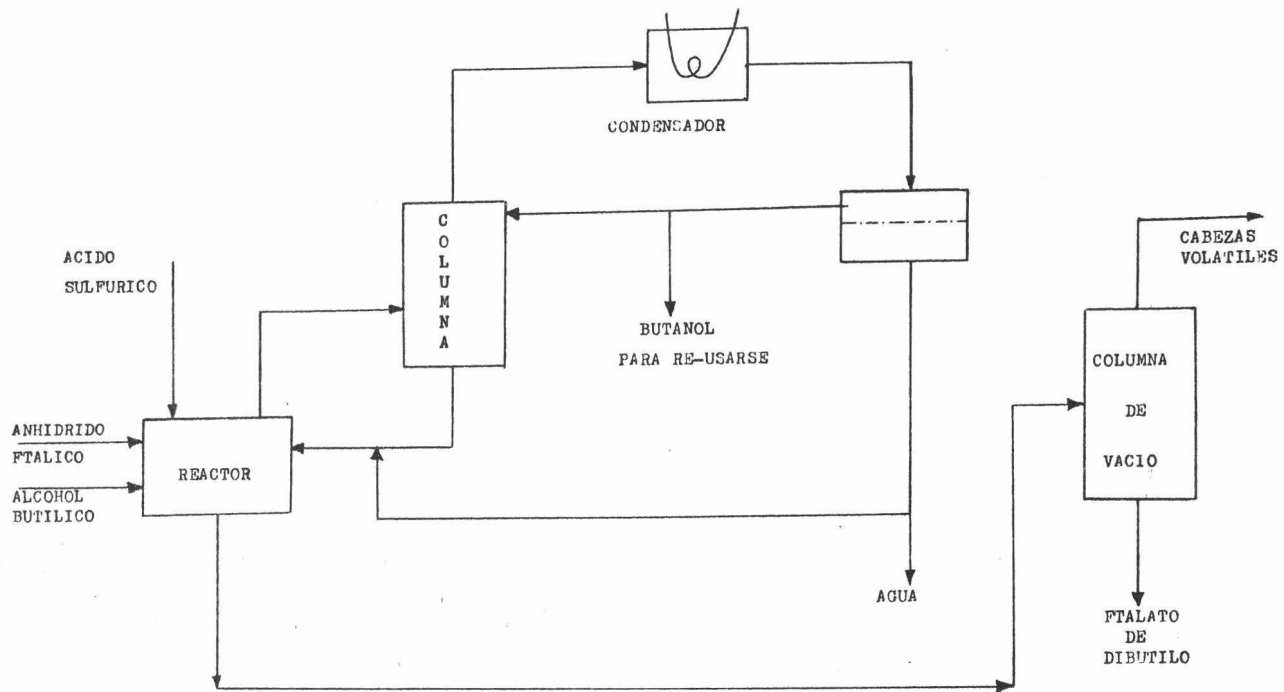
| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 225 945 | 1 251 855 |
| 1967 | 188 593 | 1 022 476 |
| 1968 | 74 515 | 352 022 |
| 1969 | 333 561 | 1 566 355 |
| 1970 | 799 220 | 3 079 790 |
| 1971 | — | — |

Se importa de Estados Unidos de América y de Francia.

FTALATO DE DIOCTILO

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 680 409 | 3 825 634 |
| 1967 | 123 063 | 845 973 |
| 1968 | 3 369 | 21 943 |
| 1969 | 2 944 | 20 260 |
| 1970 | 1 706 | 11 089 |
| 1971 | 1 566 | 10 193 |

Se importa de Estados Unidos de América, Francia y -- Suecia. No se tienen concesiones con países de ALALC, pero algunos países los fabrican, Ejem.: Argentina, Brasil, Venezuela, Perú y Uruguay.



DIALQUIL FTALATOS (Ejem: FTALATO DE DIBUTILO)

CAPITULO VIII

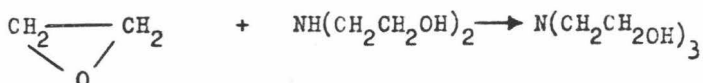
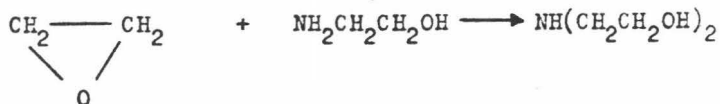
E T A N O L A M I N A S

ETANOLAMINAS.

| | | |
|-----------------|-----------|-------------------------------------------------------|
| Mónoetanolamina | | CH ₂ OH.CH ₂ NH ₂ |
| Dietanolamina | | CH ₂ OH.CH ₂) ₂ .NH |
| Trietanolamina | | CH ₂ OH.CH ₂) ₃ .N |

Proceso:

A partir del óxido de etileno y amoníaco.



Rendimiento 95%

Balance de material:

Base . . . 1 tonelada de etanolaminas. (producto terminado)
 (75% mono, 21% di, 4% trietanolamina)

Oxido de etileno 725 kg.

Amoníaco 254 kg.

Descripción:

Las etanolaminas se obtienen por reacción del óxido de etileno y amoníaco en exceso, separándose en seguida por destilación, el amoníaco y las tres etanolaminas.

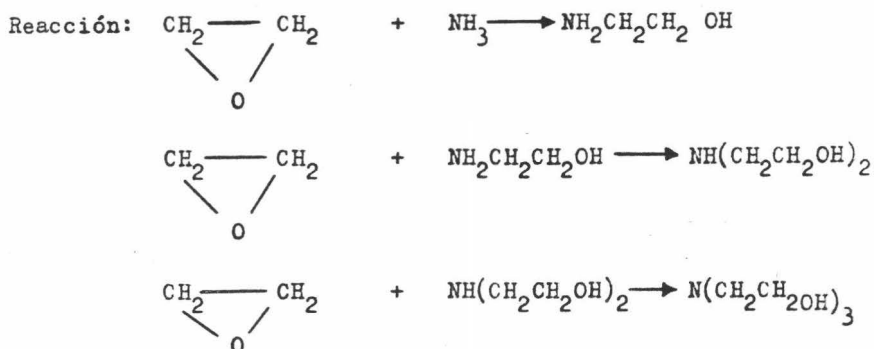
La distribución de aminas en el crudo, depende de las condiciones de reacción. El óxido de etileno y el amoníaco acuoso (25 a 30% de amoníaco), en una proporción molar determinada, - son bombeados a un reactor donde se lleva a cabo la amonólisis — exotérmicamente.

ETANOLAMINAS.

| | | |
|-----------------|-----------|---------------------------------------------------------|
| Monoetanolamina | | $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ |
| Dietanolamina | | $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2)_2\cdot\text{NH}$ |
| Trietanolamina | | $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2)_3\cdot\text{N}$ |

Proceso:

A partir del óxido de etileno y amoníaco.



Rendimiento 95%

Balance de material:

Base . . . 1 tonelada de etanolaminas. (producto terminado)
(75% mono, 21% di, 4% trietanolamina)

Oxido de etileno 725 kg.

Amoníaco 254 kg.

Descripción:

Las etanolaminas se obtienen por reacción del óxido de etileno y amoníaco en exceso, separándose en seguida por destilación, el amoníaco y las tres etanolaminas.

La distribución de aminas en el crudo, depende de las condiciones de reacción. El óxido de etileno y el amoníaco acuoso (25 a 30% de amoníaco), en una proporción molar determinada, - son bombeados a un reactor donde se lleva a cabo la amonólisis -- exotérmicamente.

El producto caliente es enfriado y enviado a un destilador, donde el amoníaco es flasheado en la parte superior y pasa después a un absorbedor con agua, para recuperarse y volver a ser utilizado después.

En el fondo (la solución de agua de las tres etanolaminas), se envían a otra serie de columnas fraccionadoras para su separación. Las condiciones de operación en el reactor dependen mucho de la amina que se desea obtener.

En cualquier caso, siempre se utiliza un exceso de -- amoníaco cuando se desean aminas primarias y secundarias, la proporción de amoníaco y óxido puede ser del 30 a 1.

La proporción también varía con la temperatura (50 a - 275°C) y la presión a 105.4 kg/cm² en el reactor. En una planta las condiciones de reacción son de 29 a 38°C y de 0.7 a 1.4 kg/cm². En estas condiciones y la proporción de 10 a 1 de amoníaco sobre óxido de etileno, el rendimiento es del 75% mono, 21% di, 4% de -- trietanolamina. Sobre condiciones equimolares, la proporción de productos son de 12, 23 y 65% respectivamente.

Cuando se desea trietanolamina y la proporción que se utiliza de amoníaco sobre óxido de etileno es baja, se utiliza -- bióxido de carbono como diluyente para evitar la formación de éter.

Usos:

En detergentes y jabones como reactivo

Humectante se utiliza como agente higroscópico

Absorbente en agua

Emulsificante de ácidos grasos

Disolvente alcalino

Propiedades:

Monoetanolamina ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); incoloro, viscosidad moderada, líquido aceitoso con un ligero olor amoniacal, es una base fuerte.

| | |
|-------------------------------|----------------|
| Peso molecular | 61.08 |
| Gravedad específica | 1.0179 20°C/20 |
| Punto de fusión | 10.5°C |
| Punto de ebullición | 170.5°C |
| Peso por litro | 1.013 kg. |

Soluble en agua, alcohol, cloroformo y ligeramente soluble en benceno.

| | |
|----------------------------------------|------|
| Punto de flash | 93°C |
| Densidad de vapor (aire = 1) | 2.10 |

GRADO: Técnico 80%

 Dietanolamina. $(\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2)_2\text{NH}$

Cristales incoloros, líquido viscoso ligeramente coloreado.

| | |
|-------------------------------|--------------------------|
| Peso molecular | .105.14 |
| Gravedad específica | 1.0919 30°C/20 |
| Punto de fusión | 28.0°C |
| Punto de ebullición | 269°C con descomposición |
| Peso por litro | 1.087 kg. |

Soluble en agua y alcohol, ligeramente soluble en éter, insoluble en benceno.

| | |
|----------------------------------------|-------|
| Punto de flash | 138°C |
| Temperatura de ignición | 662°C |
| Densidad de vapor (aire = 1) | 3.65 |

GRADO: Técnico 98%, contiene algo de monoetanolamina (no más del 1%) y trietanolamina (no más de 1%)

 Trietanolamina: $(\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2)_3\text{N}$

INCOLORO, o ligeramente amarillo, líquido aceitoso higroscópico, - con un ligero olor amoniacal.

| | |
|-------------------------------|----------------|
| Peso molecular | 149.19 |
| Gravedad específica | 1.1258 20°C/20 |
| Punto de fusión | 21.2°C |

Punto de ebullición 360°C
Peso por litro 1.121 kg.

Soluble en agua, alcohol, cloroformo, ligeramente soluble en éter.

Punto de flash 185°C
Densidad del vapor (aire=1) 5.14

GRADO: Técnico 85%, contiene monoetanolamina (no más del 1.5%) y dietanolamina (no más del 15%).

Y a una concentración de 98% se obtiene en el mercado.

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

La trietanolamina es fabricada por:

- a) Canamex, S.A. con una capacidad de 600 ton. por año, con una inversión de 0.5 millones de pesos y se encuentra localizada en Cholula, Pue., se empezó a fabricar con el permiso diario oficial del 29 de Marzo de 1969.
- b) Ingsam, S.A., se encuentra localizada en el kilómetro 52.5 de la carretera México-Toluca, Edo. de México, con una capacidad de 450 ton por año y una inversión de 4.5 millones de pesos, según diario oficial del 18 de Febrero de 1974.

La compañía Industrias Derivadas del Etileno, S.A., es la que fabrica los tres tipos de aminas, se le autorizó a fabricarlas con el permiso diario oficial del día 8 de Febrero de 1963 en Reynosa Tamaulipas, más tarde se le concedió permiso de cambio de localización y aumentó en su capacidad con el permiso diario oficial del día 26 de Julio de 1968 y se encuentra localizada en Puebla, Pue., con una capacidad de 2000 ton. por año, teniendo una inversión de 21 millones de pesos.

Su importación requiere permiso de la Secretaría de --
Industria y Comercio.

Fracciones con las que se importan:

Monoetanolamina: (29.23.A.001) con un precio oficial de \$6.65 el kilogramo legal, con una cuota de \$0.50 más el 12% ad valorem. Cuando se importe de países de ALALC estará exenta de cuota y el ad valorem será del 11%.

Dietanolamina: (29.23.A.002) con un precio oficial de \$7.00 el kilogramo legal con una cuota de \$0.90 más el 12% ad valorem. Cuando se importe de países de ALALC estará exenta de cuota y el ad valorem será del 11%.

Trietanolamina: (29.23.A.004) con un precio oficial de \$6.50 el kilogramo legal, y una cuota de \$0.50 más el 12% ad valorem. Cuando se importe de países de ALALC estará exenta de cuota y el ad valorem será del 11%.

MONOETANOLAMINA.

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 181 264 | 1 051 959 |
| 1967 | 533 432 | 2 329 653 |
| 1968 | 466 681 | 1 874 745 |
| 1969 | 638 742 | 2 591 075 |
| 1970 | 161 398 | 676 959 |
| 1971 | — | — |

Se importan principalmente de Alemania y los Estados Unidos de América.

DIETANOLAMINA.

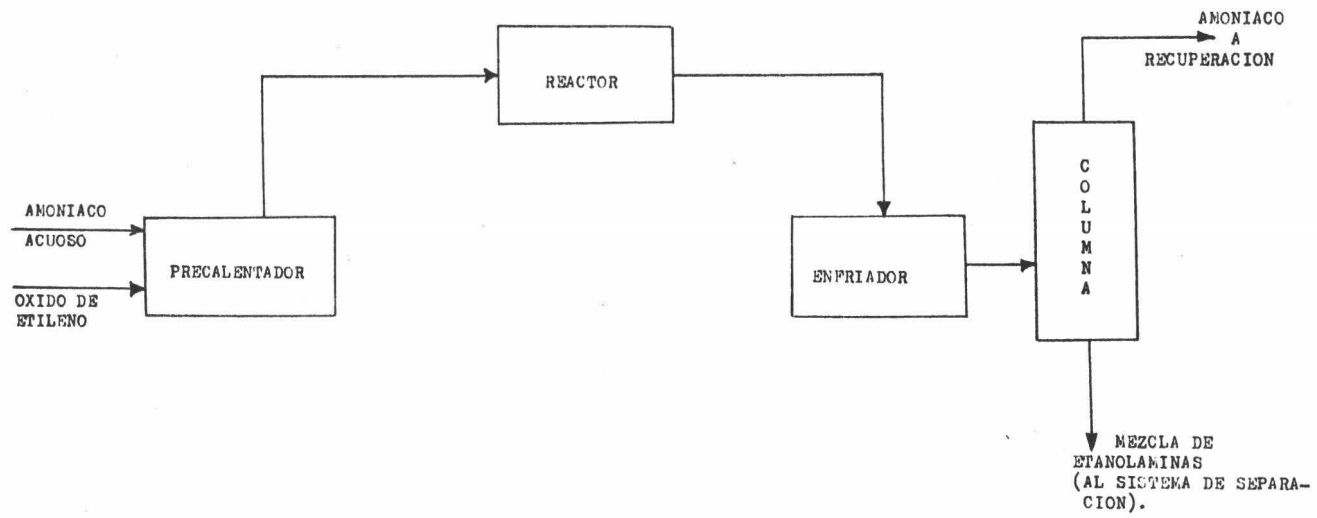
| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 420 224 | 1 683 093 |
| 1967 | 422 408 | 1 643 787 |
| 1968 | 478 865 | 1 764 267 |
| 1969 | 608 684 | 2 095 211 |
| 1970 | 323 949 | 1 105 401 |
| 1971 | 413 | 5 868 |

Se importa de Alemania, Italia y de los Estados Unidos de América. Este producto se fabrica también en Brasil.

TRISTANOLAMINA.

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 26 325 | 178 889 |
| 1967 | 5 832 | 39 783 |
| 1968 | 24 076 | 152 876 |
| 1969 | 35 639 | 170 382 |
| 1970 | — | — |
| 1971 | — | — |

Se importa de Alemania y de los Estados Unidos de América.



ETANOLAMINAS

CAPITULO IX

E T I L E N G L I C O L

A presión atmosférica y una temperatura de 270 a 290°C y el tiempo de contacto es de 1 segundo de 60 a 70% del etileno, se convierte en óxido de etileno.

Los productos de reacción son llevados a un lavador, - en donde es absorbido el óxido de etileno. El gas residual es comprimido y recirculado, la solución de óxido de etileno se destila finalmente. El óxido de etileno se puede convertir en etilenglicol por hidratación ácida a presión en un reactor. En el proceso de hidratación ácida, se utiliza el 0.5 a 1.0% de solución de ácido sulfúrico. El tiempo de contacto es de 30 minutos, a una temperatura de 50 a 70°C.

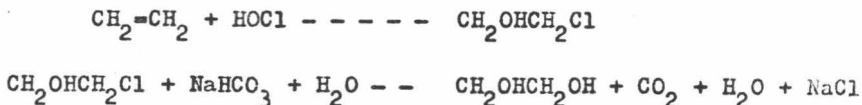
En el proceso de hidratación a presión, el tiempo de residencia es de 1 hora y a una temperatura de 195°C, y a una presión de 13 kg/cm².

La proporción en peso del agua a óxido de etileno es de 6 a 1. En ambos casos se forman como subproductos, el dietileno y trietilenglicol, que se pueden separar del etilenglicol por destilación al vacío.

Proceso: No. 2

A partir del etileno pasando por la etilenclorhidrina.

Reacción: ver fig. No. 2



Rendimiento 65 a 70%

Balance de materiales:

Base 1 Tonelada de etilenglicol. (Producto Terminado).

| | | | |
|--------------|-----------|--------------------|-----------|
| Etileno | 1,000 Kg. | Hidróxido de sodio | 36.24 Kg. |
| Cloro..... | 2,350 Kg. | | |

Lechada de cal
 (100% CaO) 2,200 Kg. Agua 302,800 lt.

Descripción:

Haciendo reaccionar el etileno y el ácido hipocloroso, se obtiene la etilenclorhidrina, que puede convertirse directamente a etilenglicol por hidrólisis, o a óxido de etileno por reacción con un álcali y obtener el glicol por hidrólisis.

Para producir etilenclorhidrina en un proceso continuo el etileno se pasa bajo una presión de 206.6 kg/cm², y 20°C dentro de una torre.

Una solución de cal hidratada se carga dentro de la torre, de modo que bajo la temperatura y presión establecida se obtenga poco más o menos 28 g. de etileno por litro de álcali. La solución es bombeada bajo presión dentro de un mezclador donde se hace pasar una corriente de cloro en una proporción de 1 mol de cloro por litro de solución de álcali. El cloro reacciona con la cal hidratada para formar oxocloruro de calcio, que es inmediatamente descompuesto para formar ácido hipocloroso y cloruro de calcio de acuerdo con la siguiente reacción:



El ácido hipocloroso reacciona con el etileno en solución para dar la etilenclorhidrina. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y a una presión de 206.6 Kg/cm². La solución de etilenclorhidrina y cloruro de calcio (35 a 40% de clorhidrina) se separa por uno o dos métodos.

El primer método, emplea directamente la hidrólisis, la solución es tratada con las cantidades teóricas de solución de bicarbonato de sodio a 70 y 80°C en un reactor con agitador.

El bióxido de carbono obtenido puede utilizarse para la solución cáustica de carbonato.

Después de 4 a 6 horas, la producción de bióxido de -

carbono finaliza y la solución cruda de glicol se pasa dentro de un destilador al vacío, aquí la presión se disminuye y la solución es concentrada y separada de la sal por destilación.

Debido a la ebullición elevada del glicol, se separa con dificultad de la sal.

El segundo método, de hidrólisis indirecta.

La solución de etilenclorhidrina se calienta con cal ó hidróxido de sodio, para obtener óxido de etileno. El óxido de etileno es fácilmente destilado de las sales y después es hidratado con pequeñas cantidades de agua acidificada bajo condiciones de presión y temperaturas elevadas.

La mezcla cruda de glicol es concentrada en un evaporador y después se pasa a un destilador para separar los tres glicoles que son el mono, di y trietilenglicol.

Los productos formados en el clorinador y dehidroclorinador son el dicloroetileno y dicloro etil éter.

Proceso No. 3

A partir de formaldehido y monóxido de carbono.

Reacción ver fig. No. 3



Rendimiento 75%

Base 1 Tonelada de etilenglicol (Producto Terminado).

Formaldehido 588.9 kg.

Monóxido de carbono 566.25 kg.

| | |
|-----------------------|-----------|
| Hidrógeno | 67.95 Kg. |
| Acido Sulfúrico | 40.77 Kg. |

Descripción:

El etilenglicol puede obtenerse por hidrogenación de un éster de ácido glicólico. El ácido se produce por la interacción - de formaldehído, agua y monóxido de carbono a presión superior de la atmosférica.

Los vapores conteniendo una parte de formaldehído y una parte de agua, tal como se obtienen por la acción catalítica del - metanol son pasados al fondo de una columna lavadora. Aquí hay con- tacto con una mezcla de solventes consistentes en una base molar, de 2 partes de ácido glicólico y una parte de agua y aproximádamen- te 0.02 partes de ácido sulfúrico. La solución resultante en el - fondo de la columna (dos partes de ácido glicólico, una parte de - formaldehído, dos partes de agua y 0.02 partes de ácido sulfúrico) es pasada a través de un reactor continuo en presencia de monóxido de carbono a 200°C y 723.1 kg/cm² siendo el tiempo de contacto me- nos de 5 minutos.

El formaldehído y el monóxido de carbono reacciona para producir un líquido que contiene esencialmente 3 partes de ácido - glicólico, una parte de agua y 0.02 partes de ácido sulfúrico. La mezcla se destila de 1.088 a 1.36 kg/cm² de presión y el ácido gli- cólico se separa del fondo de la columna, el vapor en la parte su- perior (2 partes de ácido glicólico y una parte de agua) son regre- sadas al lavador para absorber más formaldehído y agua. El rendi- miento del ácido glicólico es de 90 a 95% basado en formaldehído.

Los residuos del ácido glicólico en el fondo de la colum- na pueden ser purificados por esterificación y subsecuentemente des- tilación.

El éster resultante (3 partes) reacciona con hidrógeno (97 partes) en presencia de un catalizador de cromo.

El rendimiento del etilenglicol formado es de 90 a 95%.

USOS:

En anticongelantes y agente de refrigeración.
En ésteres, glicol y poliésteres, como reactivo.
En explosivos, como reactivo.
En colofán, como reactivo.
Disolvente.
En tintas y lubricantes, como reactivo.
En resinas sintéticas, como reactivo.
Como agente humectante por ser higroscópico.
En estampados y cosméticos, para evitar que se sequen las pastas.

Propiedades:

Líquido incoloro aspecto de jarabe con sabor dulce.

| | |
|---------------------------|---------------|
| Peso molecular | 62.07 |
| Gravedad específica | 1.116 20°C/20 |
| Punto de fusión | (-15.6°C). |
| Punto de ebullición | 197.6°C. |

Soluble en agua, alcohol y éter, disminuye el punto -
de congelación del agua.

| | |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| Punto de flash | 232°C. |
| Temperatura de ignición | 413°C. |
| Densidad de vapor | 2.14 (aire = 1) |
| Límites de explosividad | 3.2 bajo (% en volumen de aire). |

Grado Técnico, alta pureza. (baja conductividad).

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

Lo fabrica Industrias Derivadas del Etileno, S.A. que -
tenía una fabricación de 13000 ton. por año, pero ha aumentado esta
capacidad ya que Petroleos Mexicanos empezó a fabricar el óxido de
etileno, con el que quedo totalmente integrada la producción del -
etilenglicol en el país.

Al aumentar la fabricación de las fibras poliéster, la producción del etilenglicol registró un aumento de 59% ya que se utiliza como materia prima.

La fábrica Polioles, S.A. de C.V. empezó sus operaciones en 1965, con su planta que se localiza en el Km. 52.5 carretera México-Toluca Lerma Edo. de México. Con un capital social de 21 millones de pesos, su capacidad total de producción es de 29,000 tcn. por año, de las cuales el 40% es de etilenglicol.

Su importación requiere permiso de la Secretaría de Industria y Comercio y la fracción con que se importa es (29.04.C.001) y tiene un precio oficial de \$10.00 el kg. bruto con una cuota de \$1.00 más el 12% ad valorem y cuando provenga de países de ALALC estará exenta de la cuota específica. Un país de ALALC que lo fabrica es Brasil.

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos. | |
|------|----------------------|-----------------|-------------------|
| 1966 | 1 952 350 | 4 779 029 | |
| 1967 | 2 350 331 | 6 571 616 | |
| 1968 | 17 184 | 22 813 | E.U.A. |
| 1969 | 2 484 | 24 501 | E.U.A. y JAPON |
| 1970 | 1 617 | 15 591 | E.U.A. y ALEM. |
| 1971 | 7 949 | 36 682 | |

Las importaciones provienen de Estados Unidos de América Japón y de Alemania.

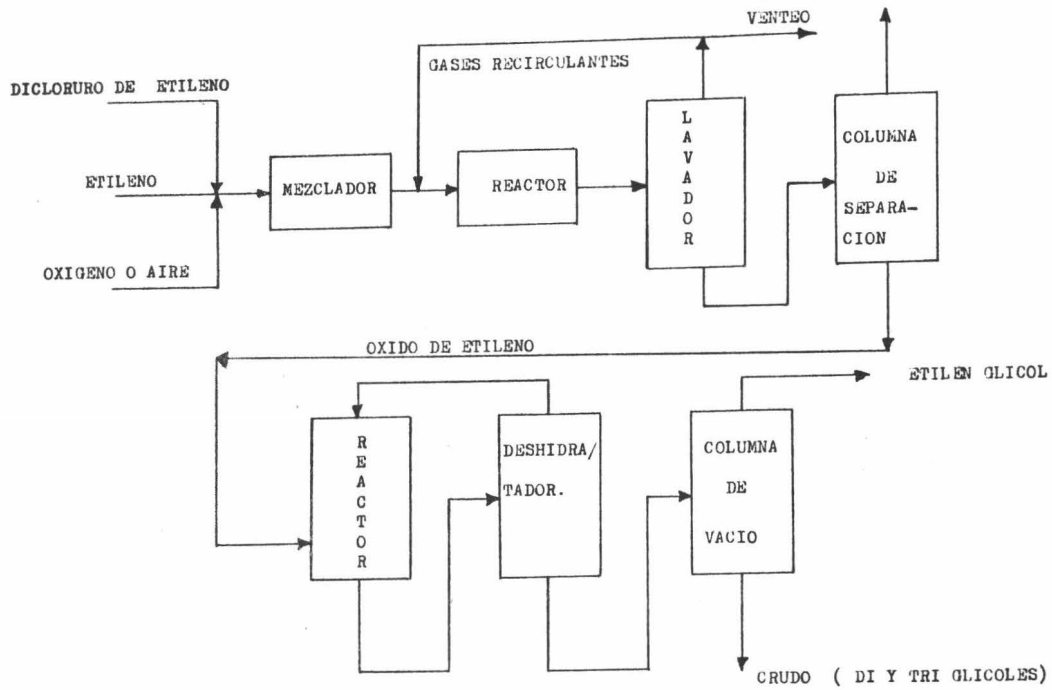


FIG. N° 1

ETILEN GLICOL (A partir del Etileno y Oxígeno)

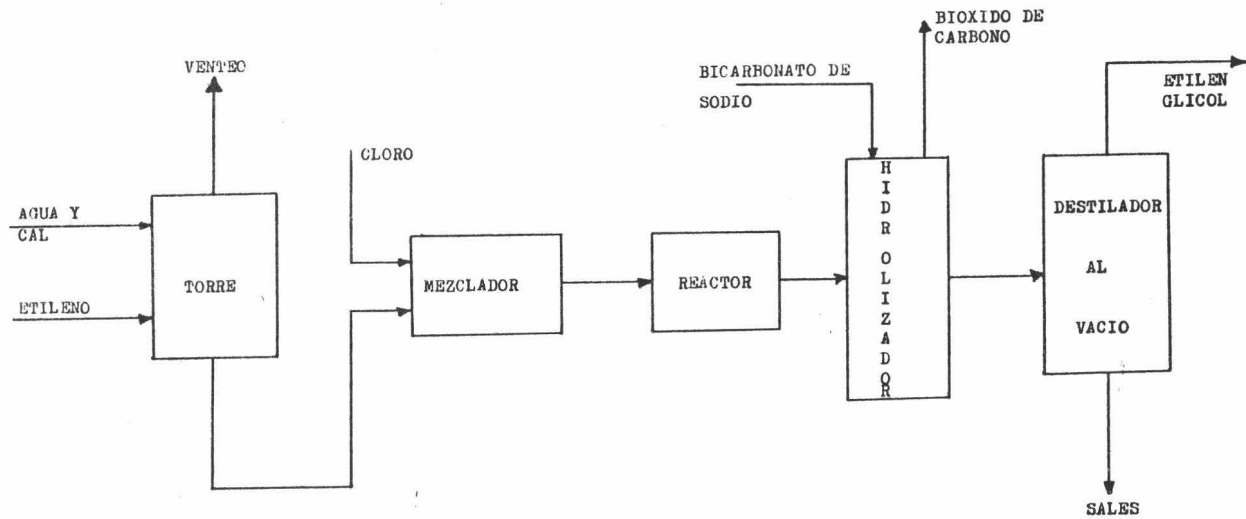


FIG. No. 2

ETILEN GLICOL (A partir del Etileno pasando por la Clorhidrina etilénica).

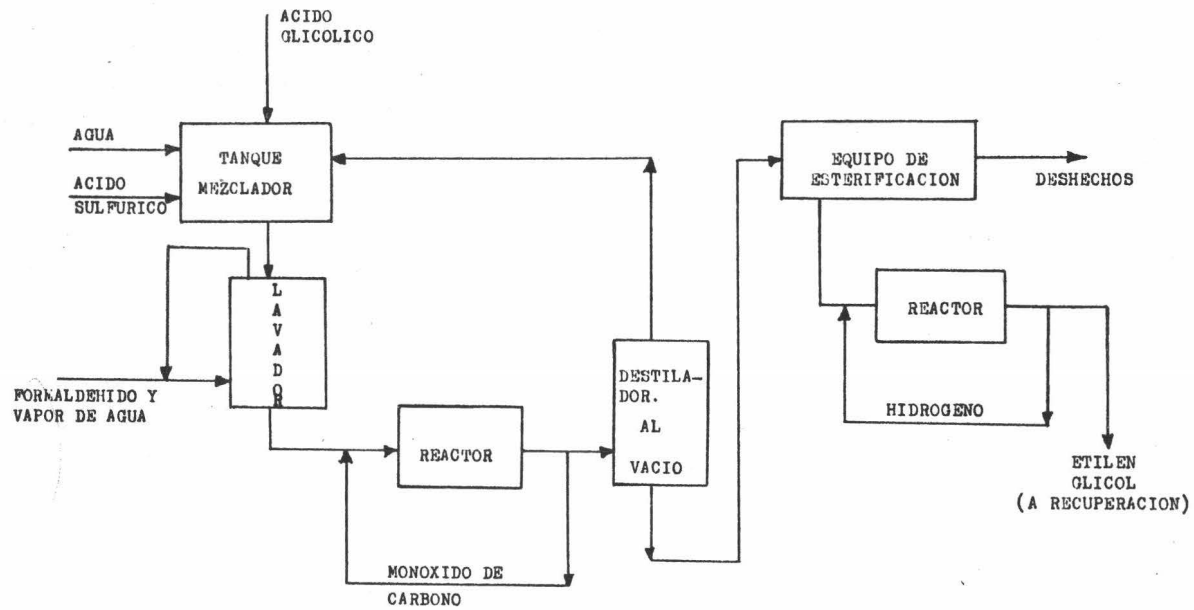


FIG. No. 3 ETILEN GLICOL (A partir de Formaldehido y Monoxido de Carbono).

CAPITULO X

METIL AMINAS

METILAMINAS

Monometilamina.

Dimetil Amina.

Trimetil Amina.

Proceso:

A partir de metanol y amoniaco.

Reacción:



Rendimiento 95% (basado en metanol).

Conversión (basado en amoniaco).

| | |
|-------|----------------------------|
| 13.5% | CH_3NH_2 |
| 7.5% | $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ |
| 10.5% | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ |

Balance de material:

Base 1 Tonelada de metilaminas (mezcla)(Producto - Terminado.)

Metanol 1359 kg.

Amoniaco 385 kg.

Descripción:

Las metilaminas se obtienen haciendo reaccionar metanol y amoniaco en un sistema de flujo continuo en presencia de un catalizador deshidratante, separándose de la mono, di y trimetilamina, las materias primas que no reaccionan. El metanol (1 mol) y el amoniaco (2 moles), son mezclados y bombeados a través de un precalen

tador (o cambiador de calor) a 14 kg/cm^2 y calentados a 350°C .

Los vapores pasan por un reactor que contiene un catalizador de alúmina-gel, donde se lleva a cabo la aminación a una temperatura de 450°C .

En el crudo se obtienen las metilaminas y en la cámara de reacción se tiene el metanol y amoníaco que no reaccionaron, así como pequeñas cantidades de bióxido de carbono y formaldehído.

La mezcla reaccionante pasa a través de un enfriador y de ahí a una columna rectificadora que opera a una presión de 14 kg/cm^2 , y en la que el amoníaco se separa en la parte superior para volver a utilizarse.

La mezcla de aminas libre de amoníaco, se obtiene en el fondo de la columna. La mezcla contiene las tres metilaminas en proporciones que dependen de las condiciones propias de la reacción.

Con las condiciones ya establecidas, la mezcla será como sigue: 50 moles por ciento de monometilamina, 20 moles por ciento de dimetilamina y 30 por ciento de trimetilamina. El punto de ebullición de las tres aminas es muy cercano, de aquí que sea muy difícil separarlas por extracción fraccionada.

Del fondo de la columna de amoníaco, se alimenta a una segunda columna de trimetilamina con agua, la cual se extrae por destilación obteniéndose en la parte superior la trimetilamina, y en una cuarta columna se extrae la dimetilamina del agua y las impurezas por ebullición elevada.

Si se desea obtener en proporciones elevadas la dimetilamina o trimetilamina, la proporción de estos productos puede aumentarse por la recirculación de la monometilamina y reduciendo la proporción de metanol y amoníaco.

Cuando el producto deseado es la monometilamina, cualquiera de los dos, el agua o la trimetilamina, se adiciona a la alimentación para reducir la formación de dimetilamina y trimetilamina.

Usos:

Monometilamina.- Herbicidas y fungicidas - para plantas con hongos o plagas.

En agentes activos de superficie, igualadores, se utiliza como reactivo.

Dimetilamina.- En disolventes para hilaturas textiles - se utiliza como reactivo para fijar color.

En la dimetil hidracina, para su obtención.

En igualadores, agentes activos de superficie, como reactivo.

En Herbicidas y fungicidas, como aditivo de selección de hongos o plagas.

En aceleradores de caucho o gomas elásticas, como reactivo.

Trimetilamina.- En sales de colina, se utiliza como reactivo para su obtención.

Propiedades:

| Aminas | P.M. | Gravedad Especifica | Punto de fusión | Punto de ebullición | Punto de flash °C |
|----------|-------|---------------------|-----------------|---------------------|-------------------|
| Mono ... | 31.06 | 0.699 | -92.5°C | -6.6°C | 0 |
| Di | 45.08 | 0.680 | -96.0°C | 7.4°C | -6°C |
| Tri | 59.11 | 0.662 | -5°C -124°C | 3.5°C | |

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

Tiene permiso para fabricar este producto Catálisis, S.A. que se encuentra localizada en San. Cristóbal Ecatepec, Méx., con una capacidad de 907 ton/año y con una inversión aproximada de 8.9 millones de pesos, según diario oficial del 18 de octubre de 1966.

Celanese Mexicana, S.A. tiene permiso petroquímico para fabricarlas hasta el 10 de Septiembre de 1973, con una capacidad de 3600 ton/año.

Su importación requiere permiso de la Secretaría de Industria y Comercio.

Fracciones con las que se importan.

Monometilamina: (29.22.A.001) el precio oficial es de \$ 7.70 el kilogramo legal, con una cuota de \$ 0.50 más el 10% - ad valorem.

Dimetilamina: (29.22.A.002) el precio oficial es de \$ 9.30 el kilogramo legal, con una cuota de \$ 0.25 más el 7% ad valorem.

Trimetilamina: (29.22.A.003) el precio oficial es de \$ 2.75 el kilogramo legal con una cuota de \$ 0.50 más el 10% - ad valorem.

Cuando estos productos provengan de países de ALALC, estarán exentos de la cuota específica.

MONOMETILAMINA.

| Año | Importaciones en kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 16 182 | 67 794 |
| 1967 | 47 735 | 133 233 |
| 1968 | 30 116 | 105 544 |
| 1969 | 110 951 | 353 374 |
| 1970 | 281 136 | 950 724 |
| 1971 | 192 728 | 701 968 |

Se importa de Alemania, Estados Unidos de América, Japón, Inglaterra y Suiza.

DIMETILAMINA

| Año | Importaciones en Kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1966 | 202 892 | 621 118 |
| 1967 | 276 940 | 692 225 |
| 1968 | 272 002 | 689 535 |
| 1969 | 411 252 | 898 278 |
| 1970 | 445 317 | 1 157 629 |
| 1971 | 427 542 | 1 439 836 |

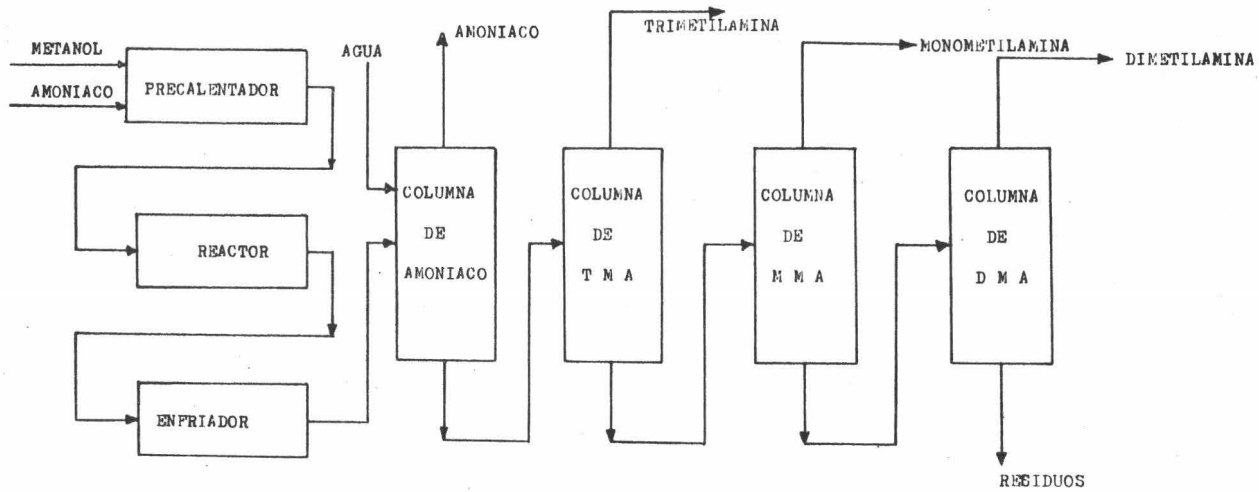
Se importa de Alemania y de los Estados Unidos de América.

TRIMETILAMINA

| Año | Importaciones en kg. | Valor en pesos |
|------|----------------------|----------------|
| 1966 | 57 | 793 |
| 1967 | 74 752 | 245 558 |
| 1968 | 266 440 | 874 951 |
| 1969 | 265 013 | 805 454 |
| 1970 | 435 752 | 1 366 230 |
| 1971 | 507 413 | 1 977 471 |

Se importa de Estados Unidos de América y Bélgica.

No se tiene datos de exportaciones.



METILAMINAS (A partir de Metanol y Amoniaco).

CAPITULO XI

METIL ISOBUTIL CETONA

METIL - ISOBUTIL - CETONA

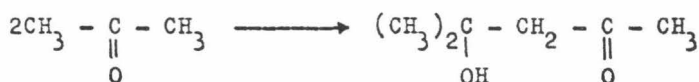
(4 metil-2 pentanona)



Proceso:

De la acetona (pasando por alcohol diacetona y óxido - de mesitilo).

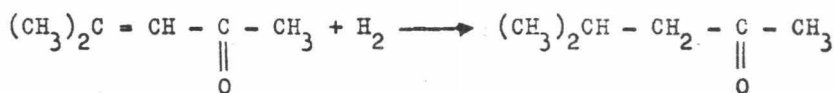
Reacción:



Alcohol Diacetona.



Oxido de mesitilo



Metil isobutil cetona.

Rendimiento de 70 a 80%

Balance de material:

Base 1 Tonelada de metil isobutil cetona (Pro-
ducto Terminado).

| | |
|--------------------------------|-----------------------|
| Acetona | 1050.96 kg. |
| Acido | pequeñas cantidades |
| Alcali | pequeñas cantidades |
| Hidrógeno | 203.47 m ³ |
| Catalizador hidrogenante | poco |

Descripción:

La metil isobutil cetona, se produce por hidrogenación del óxido de mesitilo, en fase líquida o en fase de vapor.

El óxido de mesitilo se obtiene de la acetona, por una serie de reacciones que se describen en seguida:

Se condensan dos moléculas de acetona en fase líquida, pasando acetona líquida, sobre una cama empacada con un catalizador alcalino de 0 a 20°C, obteniéndose alcohol diacetona que se - deshidrata en presencia de un ácido débil de 100 a 120°C para obtenerse el óxido de mesitilo, que se hidrogena suavemente pasándolo en fase de vapor sobre un catalizador de cobre o níquel a temperaturas de 120 a 165°C.

La metil isobutil cetona condensada se purifica por - destilación.

Usos:

En películas y recubrimientos, como disolvente.
Disolvente de nitrocelulosa y resinas vinílicas, en acabados automotrices.

Propiedades:

Líquido incoloro.

| | |
|---------------------------------------------------------------|----------------------|
| Peso molecular | 100.16 |
| Gravedad específica | 0.8024 20°C/20 |
| Punto de fusión | -84°C |
| Punto de ebullición | 116.2°C |
| Punto de flash | 24°C |
| Límites de explosividad (% en volumen de aire) | 1.4 bajo 7.5 alto |
| Concentración máxima permisible (ppm. en volumen) | 100 |

Ligeramente soluble en agua 2 g. por 100 de agua a 20°C

Grados: Técnico 98.5%

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

La metil isobutil cetona es fabricada por Química General, S.A., con el permiso diario oficial del 30 de Diciembre de - 1961 con una capacidad original de 3,500 ton/año, ha sido aumentada a 10,000 ton/año de alcohol diacetona, con una inversión de 45

millones de pesos y que comprende desde la transformación de las - materias primas hasta el producto final, el 40% es inversión nort^a americana (Celanese Co.).

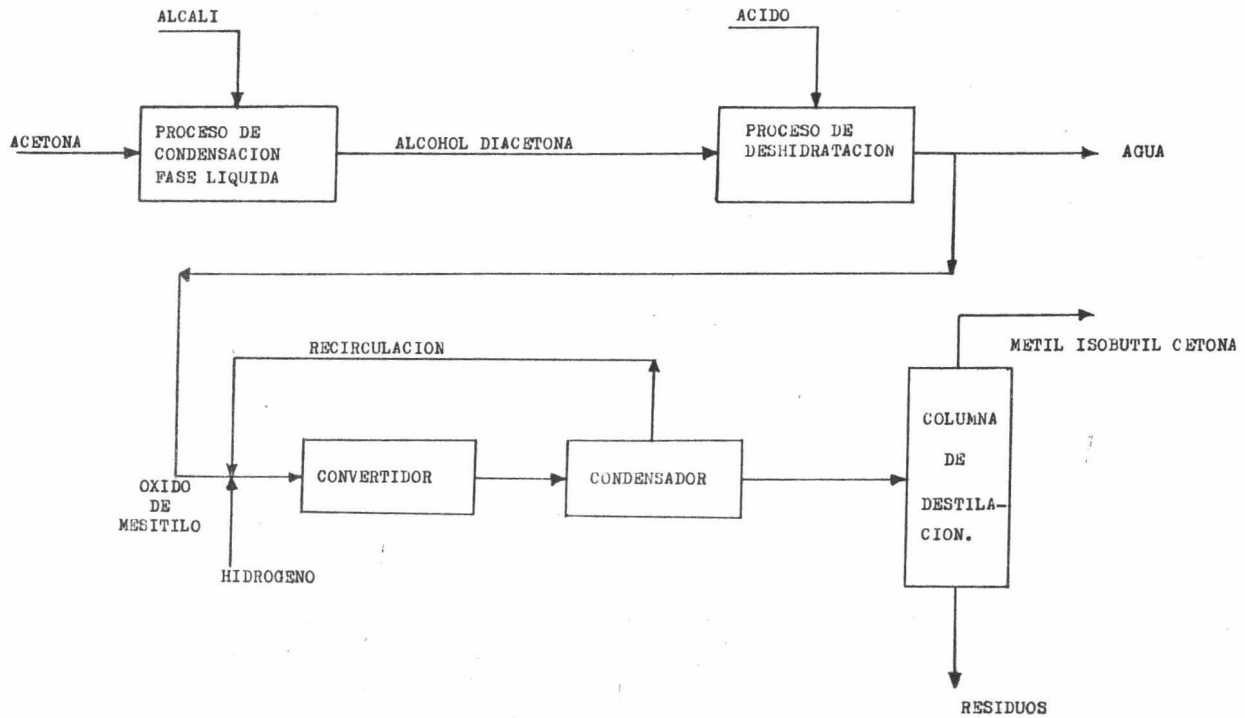
Celanese Mexicana, S.A. la empezó a fabricar con el permiso diario oficial del 31 de Agosto de 1971 con una capacidad de 7,300 ton/año y con una inversión de 7.3 millones de pesos y se - encuentra localizada en Celaya Gto. la fabrican a partir del Óxido de mesitilo.

Para su importación se requiere permiso de la Secretaría de Industria y Comercio. La fracción con que se importa es - - - - (29.13.A.003) y su precio oficial es de \$ 4.40 el Kilogramo legal con una cuota de \$ 0.25 más el 7% ad valorem.

| Año | Importaciones en kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 3 626 861 | 11 244 322 |
| 1967 | 279 | 23 567 |
| 1968 | 104 906 | 377 865 |
| 1969 | 1 | 113 Alemania |
| 1970 | 63 345 | 212 136 |
| 1971 | 21 | 891 |

Las importaciones provienen de Estados Unidos de América.

No se tienen datos de exportaciones, pero se fabrica - en dos países de ALALC, Argentina y Brasil.

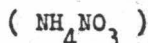


METIL ISOBUTIL CETONA

CAPITULO XII

NITRATO DE AMONIO.

NITRATO DE AMONIO



Proceso:

A partir de amoníaco y ácido nítrico.

Reacción:



Rendimiento 99%

Balance de materiales:

Base 1 Tonelada de nitrato de amonio (98%)
(Producto Terminado.)

| | | |
|---------------------|--------|-----|
| Amoníaco | 199.32 | Kg. |
| Acido nítrico | 738.39 | Kg. |
| Agua | 7494.3 | lt. |

Descripción:

El amoníaco y el ácido nítrico reaccionan para obtener, el nitrato de amonio ya sea en solución o fundido, posteriormente se procesa a forma granular o a cristales.

Las diferencias básicas entre procesos diferentes, radica en la concentración de los reactivos y los métodos utilizados para separar la fase sólida de la solución.

Los tres métodos más comunes se encuentran en el diagrama de flujo.

En el proceso Prilling, los vapores de amoníaco y de ácido nítrico, reaccionan en un recipiente de acero inoxidable neutralizándose en un recipiente con agitación, los materiales al entrar en contacto, aumentan el calor de reacción haciendo que la solución empiece a hervir, la concentración de la solución es del 85% ésta solución se bombea a un evaporador al vacío para obtener una concentración del 95%

La solución caliente (126 a 141°C.) de nitrato, es bombeado a lo alto de una torre pulverizadora, o torre Prilling - de más o menos 0.8 m. de altura, donde se descarga a través de - la tapa pulverizadora.

Haciendo pasar vapor a contracorriente, el producto - que cae se solidifica, formando pequeñas esferitas del tamaño de una posta.

Las partículas son tamizadas, secadas y mezcladas con arcilla o tierra diatomáceas, para reducir la tendencia a endurecerse. Las partículas de menor tamaño, son separadas en un residuo final, redisueltas y se regresan al reactor.

Otro proceso para la obtención del nitrato de amonio - sólido es por cristalización continua al vacío. La solución de nitrato de amonio (cerca del 60%) formada en el reactor, es concentrada por evaporación (a 66°C.) hasta obtener del 75 - 80% de - substancias secas. Después se descarga dentro de un cristalizador al vacío de acero inoxidable, parecido al que se utiliza para el sulfato de amonio, pero que está modificado para dar una agitación fuerte, la cual hace aumentar el tamaño de los cristales, a un - tamaño intermedio.

Porque el proceso es a una temperatura de 36°C. y a - una presión absoluta de 0.034 kg/cm² y la concentración de nitrato de amonio es de 75 a 79%, el tamaño de los cristales, la forma y el grado de concentración para ser usado como fertilizante, se obtiene continuamente a un precio elevado.

El producto se separa en el fondo del cristalizador, - este lodo contiene cerca de 40% en peso de cristales, los que son llevados a una centrífuga. El licor madre se regresa al sistema, entre tanto los cristales que tienen cerca del 1% de agua, se llevan a un secador rotatorio donde a una temperatura de 82°C el contenido de humedad se reduce a un 0.1%, más tarde los cristales - son empacados en sacos.

Otro proceso diferente es el proceso Stengel, en donde los vapores de amoníaco (144°C) y el ácido nítrico al 60% y a -

una temperatura de 166°C se alimentan a un reactor de acero inoxidable.

La concentración de los reactivos es tal que el calor de reacción vaporiza el agua presente.

La mezcla de nitrato y agua (205°C) se lleva a un separador tipo ciclón, en donde el vapor se separa en la parte superior y el nitrato de amonio fundido en la parte inferior.

Se hace pasar aire a través del nitrato fundido, para reducir la cantidad de humedad hasta el 0.2%. La masa fundida se solidifica por enfriamiento con agua, en una banda continua de acero inoxidable. Las láminas sólidas de nitrato de amonio son transportadas hasta el final de la banda, separadas y molidas hasta forma granular. Los gránulos son acondicionados con una capa de revestimiento de arcilla y empacados para embarque.

El antiguo proceso de evaporación ya no se utiliza.

En este proceso la solución se lleva a un evaporador abierto para obtener una concentración de 98 a 98.5% a una temperatura de 152°C a 154°C. La cristalización se lleva a cabo en un tanque en el cual la solución, se agita lentamente con un agitador de acero inoxidable, hasta que el nitrato cristalizado, es secado hasta obtener 0.1% de humedad.

El proceso es costoso y peligroso. Mas tarde los granos más pequeños se prefieren para el uso de fertilizantes, aunque son apropiados para la producción de municiones.

Usos:

| | |
|---------------------|-------------------|
| Fertilizantes | 90% como aditivo |
| Explosivos | 10% como reactivo |

Propiedades:

Cristales blancos higroscópicos, que son relativamente inestables formando mezclas explosivas con materiales combustibles, o con varios compuestos orgánicos.

| | |
|------------------------------|------------------------------------|
| Peso molecular | 80.05 |
| Gravedad específica | 1.66 25°C/4 |
| Punto de fusión | 169.6°C c/descomposición lenta. |
| Punto de ebullición | 210°C. |
| Contenido de nitrógeno | 35% |

El nitrato de amonio puede encontrarse de 5 a 6 formas cristalinas, dependiendo de la temperatura y presión.

Es muy soluble en agua (55% a 0°C y 90% a 100°C) - -
(de 3.7% a 20°C en alcohol) en alcohol metílico (14.6% a 20°C),

Grados.

Refinado (cristalino y granular), técnico (granular - 98 a 100%), fertilizante (gránulo o píldora, de 96% conteniendo como mínimo 33.5% de nitrógeno), con dolomita 20.5% de nitrógeno en solución (50% a 83%).

IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES.

Es fabricado en Monclova y Minatitlán por Guanos y Fertilizantes de México, S.A., con una capacidad instalada de - - - 178,000 ton/ año.

El capital social de Guanos y Fertilizantes de México es de 1,000 millones de pesos y los accionistas son Nacional Financiera y las empresas fundadas desde 1965 son Fertilizantes de Monclova, S.A., Fertilizantes del Bajío, S.A., Fertilizantes - Delta, S.A., Fertilizantes del Istmo, S.A., Fertilizantes de Occidente, S.A., e Industria Petroquímica Nacional, S.A. de C.V.

El nitrato de amonio es fabricado a partir de amoníaco anhidro y ácido nítrico.

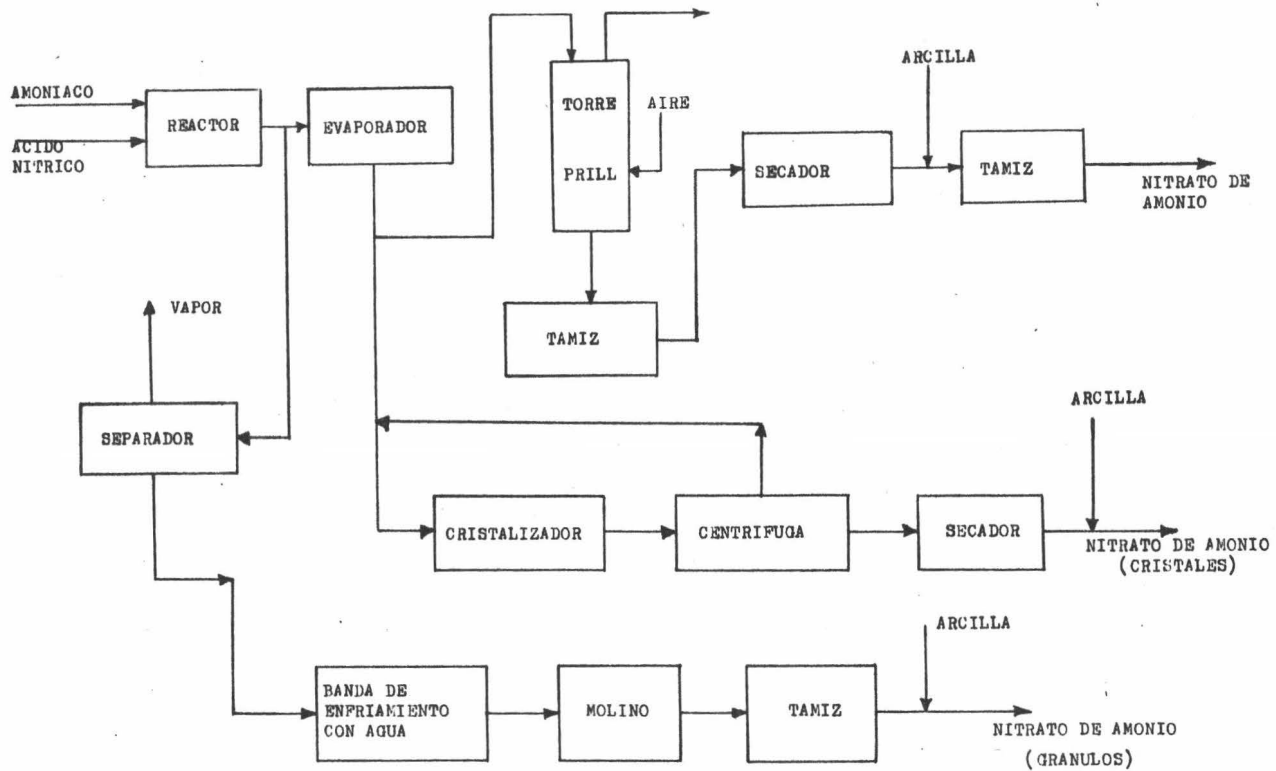
El nitrato de amonio requiere para su importación permiso de la Secretaría de Industria y Comercio, importándose con la fracción (31.02.A.001) que tiene un precio oficial de \$ 1.10 el kilogramo bruto con una cuota de \$ 0.01 más el 2% ad valorem.

| Año | Importaciones en kg. | Valor en pesos. |
|------|----------------------|-----------------|
| 1966 | 24 779 629 | 23 154 538 |
| 1967 | 4 261 456 | 4 099 232 |
| 1968 | 15 448 191 | 13 816 674 |
| 1969 | 13 468 670 | 9 259 522 |
| 1970 | 8 506 749 | 6 452 323 |
| 1971 | 20 248 842 | 16 231 559 |

Las importaciones provienen de Costa Rica (principalmente) Estados Unidos de América, Nicaragua, Alemania y del Reino Unido.

Se fabrica en algunos países de ALALC ejem. Argentina, Brasil, Venezuela, Perú y Colombia.

No se tiene datos de exportaciones hasta 1971.



NITRATO DE AMONIO

CAPITULO XIII

CONCLUSIONES

COMENTARIOS

En estos últimos años se ha notado un aumento progresivo en la industria química, por lo que se han incrementado las inversiones, no obstante dicho aumento de productividad el mercado nacional no está abastecido en su totalidad y se están haciendo elevadas importaciones para poder hacerlo, teniendo una fuga de divisas bastante elevada.

Es de notarse que las principales importaciones de estos productos es de los Estados Unidos de América y que estos empezarán a disminuir sus exportaciones, porque también ellos tienen problemas con sus importaciones de petróleo y esto afectará a México debido a que las importaciones que realiza son para abastecer al mercado nacional y al no poder ser abastecido la fabricación de algunos de estos productos que ya se fabrican en México se verán disminuidos con la acción inmediata del aumento del precio de estos productos.

Para poder invertir actualmente en la industria química o en un próximo futuro y fabricar cualquiera de los productos descritos, sería necesario que se tuviera la certeza de que al recibir el permiso petroquímico, se pudiera contar con la materia prima suficiente para poder fabricarlos y crear nuevas fuentes de trabajo y poder fabricar las cantidades necesarias para abastecer la Industria Nacional, evitando así que cuando se tiene el conocimiento de que en México se empezó a fabricar, el precio de las importaciones aumenta y aun con éste aumento de precio es necesario importarlos para abastecer el consumo nacional.

De estos productos que se han descrito en los capítulos anteriores se utilizan productos y subproductos del petróleo para poderlos fabricar y únicamente Petroleos Mexicanos los pueden fabricar, por lo que solo ellos pueden abastecer el mercado nacional o haciendo importaciones con el debido permiso de Industria y Comercio a países que los fabrican.

Ahora analizando esto y viendo el problema que se tiene con la obtención de los energéticos, el problema a resolver es bastante difícil ya que se tenía industrias que los estaban empezando

a fabricar y otras en proyecto, que ya habían obtenido el permiso oficial de Petroleos Mexicanos y ahora al ver que no les es surtida la materia prima para su fabricación o que ésta disminuye en cantidades elevadas, las inversiones y la producción disminuirán.

Ahora que se espera que se tengan buenos resultados en las nuevas perforaciones en Tabasco, Chiapas y Tamaulipas, vendrán a favorecer el aumento en la fabricación de estos productos, pudiendo así abastecer el mercado nacional y poder competir con los precios internacionales, aunque hasta 1972 no se tienen datos que las exportaciones de algunos de estos productos, haya dado a México una fuerte suma de divisas ya que las fábricas que se tienen no trabajan a toda su capacidad, debido al problema que se tiene con el abastecimiento de materia prima.

De todos estos productos descritos en los capítulos anteriores no se tiene comercio con ningún país de ALALC, aunque en algunos países se fabriquen.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

ANUARIOS ESTADISTICOS DE COMERCIO EXTERIOR.

Secretaría de Industria y Comercio.

DIARIOS OFICIALES DE LA FEDERACION.

DICCIONARIOS DE QUIMICA Y PRODUCTOS QUIMICOS.

Arthur y Elizabeth Rose.

Ediciones Omega, S.A. 1959

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY.

Second Edition.

Interscience Publishers.

John Wiley & Sons Inc.

FAITH, KEYES & CLARK.

"Industrial Chemicals" Tercera edición.

John Wiley & Sons, Inc New York.

FIESER & FIESER.

"Organic Chemistry".

Reinhold Publishing Co. Londres 1956

LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA EN 1972.

Asociación Nacional de la Industria Química, A.C.

PERRY, JOHN H.

"Perry s Chemical Engineers Handbook" 4a. Edición.

Mc. Graw Hill. New York, 1964.