



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Escuela Nacional de Estudios Profesionales  
"ZARAGOZA"

ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE  
SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO

## TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N

ISMAEL BAUTISTA LOPEZ

ENRIQUE CAMPUZANO ARCEO

LEOPOLDO RICARDO GONZALEZ MORA

### J U R A D O

PRESIDENTE: ING. REYNALDO SANDOVAL G.

VOCAL: ING. HUGO N. CICERI S.

SECRETARIO: ING. ALEJANDRO ROGEL R.

SUPLENTE: ING. JOSE BERMUDEZ M.

SUPLENTE: ING. ROBERTO BOSCATO L.

Director de Tesis: Hugo Norberto Ciceri Silvenses





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

	Pag.
Introducción .....	7
Cap. 1.- Panorama general de las especialidades químicas .....	10
1.1.- Definición y clasificación de las especialidades químicas ....	14
1.1.1.- Especialidades químicas funcionales .....	14
1.1.2.- Especialidades químicas dirigidas a un mercado específico .....	15
1.2.- Características de las empresas productoras de especialidades químicas ...	16
1.3.- Panorama de las especialidades químicas en México. ....	20
Cap. 2.- Propiedades físicas y químicas del -- sulfoxilato formaldehído de sodio ....	25
2.1.- Propiedades físicas .....	26
2.2.- Propiedades químicas .....	28
2.2.1.- Efecto farmacológico .....	31
2.2.2.- Efectos sobre otros compuestos ...	35
2.2.3.- Efecto polar . ....	42
2.3.- Reacciones características de identificación .....	43
Cap. 3.- Analisis de los usos del sulfoxilato formaldehído de sodio .....	48
3.1.- Principales países poseedores de patentes de uso .....	49

	Pag.
3.2.- Clasificación y análisis de los usos ...	53
3.2.1.- Polimerización .....	53
3.2.1.1.- Hule sintético (butadieno-estireno) .....	55
3.2.1.2.- Polímeros de acrilonitrilo ....	57
3.2.1.3.- Polímeros de vinilo .....	59
3.2.2.- Teñido de fibras .....	61
3.2.3.- Blanqueado .....	63
3.2.4.- Farmacia .....	65
3.2.5.- Impresión .....	67
3.2.6.- Estabilización .....	69
3.2.7.- Fotografía .....	71
3.2.8.- Soluciones electrolíticas .....	71
Cap. 4.- Procesos de fabricación del sulfoxilato formaldehído de sodio .....	76
4.1.- Procesos de fabricación a nivel laboratorio .....	77
4.2.- Procesos de producción a nivel industrial .....	84
4.2.1.- Patente Nº 887,050 (EU) .....	84
4.2.2.- Patente Nº 276,984 (Alemania) .....	86
4.2.3.- Patente Nº 256,460 (Alemania) .....	88
4.2.4.- Patente Nº 1,269,363 (EU) .....	90
4.2.5.- Patente Nº 34,598 (Japón) .....	90
4.2.6.- Patente Nº 88,226 (Japón) .....	93
4.2.7.- Patente Nº 25,600 (URSS) .....	93
4.2.8.- Patente Nº 2,046,507 (EU) .....	96

	Pag.
4.2.9.- Patente Nº 66,413 (URSS) .....	98
4.2.10. Patente Nº 9063(57) (Japón) .....	98
4.2.11. Patente Nº 646,096 (Bélgica) .....	101
4.2.12. Patente Nº 303,317 (URSS) .....	103
4.2.13. Patente Nº 7,601,419 (Japón) .....	103
4.2.14. Patente Nº 941,356 (URSS) .....	106
4.3.- Análisis y comparación de los diferen- tes procesos de producción patentados ..	106
Cap. 5.- Análisis de mercado del sulfoxilato -- formaldehido de sodio .....	112
5.1.- Análisis de la demanda .....	113
5.2.- Análisis de la oferta .....	136
5.2.1.- Oferta interna .....	136
5.2.2.- Oferta externa .....	137
5.3.- Análisis de los precios .....	143
5.4.- Posibles sustitutos .....	145
Cap. 6.- Selección de la tecnología más apropiada	148
6.1.- Descripción de los procesos de produc- ción .....	149
6.1.1.- Proceso alemán .....	149
6.1.2.- Proceso norteamericano .....	153
6.1.3.- Proceso belga .....	162
6.1.4.- Proceso soviético .....	169
6.2.- Comparación entre las patentes de pro- ducción del sulfoxilato formaldehido de sodio .....	178

	Pag.
6.3.- Cálculo del costo de la planta y del -- capital fijo directo para los procesos belga y soviético .....	187
Conclusiones .....	195
Anexo 1.-Clasificación de los usos más importan- tes y números de patentes por año .....	200
Anexo 2. Listado de patentes de uso del sulfoxi- lato formaldehido de sodio como catali- zador en reacciones de polimerización..	201
Anexo 3. Relación de patentes de uso del sulfo- xilato formaldehido de sodio .....	206
Anexo 4. Propiedades de las materias primas ....	219
Anexo 5. Memoria de cálculo .....	234
Proceso belga .....	234
Proceso soviético .....	257
Bibliografía .....	271

## INTRODUCCION

El presente trabajo es un estudio técnico para la producción de sulfoxilato formaldehído de sodio. Este tipo de estudio no solamente ha de demostrar la viabilidad técnica del proyecto sino también debe justificar cual es la alternativa técnica que mejor se ajusta a los criterios de optimización que corresponde aplicar a un proyecto.

Las decisiones que se adopten como resultado del estudio técnico determinarán las necesidades de capital y de mano de obra que tendrá que atenderse para ejecutar el proyecto y ponerlo en operación.

El tamaño de un proyecto se mide por su capacidad de producción de bienes o de prestación de servicios, definidos en términos técnicos en relación con la unidad de tiempo y de funcionamiento normal de la empresa. Los factores que condicionan el tamaño de un proyecto suelen ser: el mercado, la capacidad financiera y empresarial de la entidad responsable del proyecto, la disponibilidad de insumos, las restricciones de los procesos y los factores institucionales. La selección de los procesos de producción está condicionado por: las características del producto, su rentabilidad, la disponibilidad de los insumos, el nivel o capacidad tecnológica de la empresa y el medio donde se establecerá el proyecto, las normas institucionales, la flexibilidad de su adaptación el grado de madurez en su desarrollo tecnológico y por la disponibilidad y costo de su tecnología. La localización a -

su vez, depende de: los costos de transporte tanto de insumos como de productos, la facilidad de acceso físico al mercado, la disponibilidad y precio de los reactivos, las economías externas, la ubicación del mercado y también de factores institucionales.

Las correlaciones entre estos tipos de problemas - tamaño del proyecto, selección del proceso de producción y localización - hacen que en su solución, ciertos aspectos deban tratarse en forma conjunta, como es el problema de las economías de escala, la elección y disponibilidad de insumos, la consideración de efectos ambientales desfavorables y el impacto socioeconómico sobre el lugar.

En el esquema siguiente se resumen los elementos esenciales de un proceso de transformación y su secuencia natural que lleva de un estado inicial, en cuyo contexto de incluye la existencia de los insumos necesarios, a un estado final configurado por los productos y efectos del proyecto.

#### Proceso de Transformación

Situación o estado inicial	Proceso técnico	Situación o estado final
- Insumos físicos	- Instalaciones - Equipos - Personal - Tecnología	- Productos - Subproductos - Residuos



Para llevar a cabo el estudio técnico del sulfoxilato - formaldehído de sodio se realizó primeramente una investigación sobre lo que es un químico fino ya que nuestro producto se encuentra englobado en el contexto de los químicos finos (Cap. 1), posteriormente se exponen las características físicas y químicas del mismo (Cap 2), para luego pasar en el - Capítulo 3 al análisis de los usos que este producto tiene - así como las patentes que en este aspecto existen. En el Capítulo 4 se exponen los procesos de producción a nivel laboratorio y a nivel industrial para el sulfoxilato formaldehído de sodio con sus respectivos diagramas de flujo. En el siguiente capítulo (Cap. 5) se presenta el análisis de mercado realizado para nuestro producto, y en el último capítulo -- (Cap. 6) se describen y analizan los principales procesos -- de producción de una manera más detallada para elegir entre ellos el más conveniente.

## CAPITULO 1

## PANORAMA GENERAL DE LAS ESPECIALIDADES QUIMICAS

En más de una vez, el mundo de la industria química se ha encontrado en una encrucijada en los últimos años. Ha habido cinco grandes cambios en la misma que merecen tomarse en cuenta:

- La madurez que presenta la industria en los últimos años.
- La necesidad de nuevas fuentes de materias primas.
- La mayor atención que se le está dando a las especialidades químicas y a los químicos finos.
- La naturaleza cambiante de la investigación y desarrollo.
- La ingeniería genética (creación de nuevas y complicadas moléculas, por ejemplo el interferón).

La producción de la industria química es de aproximadamente 85% de orgánicos y 15% de inorgánicos, donde los petroquímicos forman casi las tres cuartas partes del total de químicos orgánicos. Por lo tanto, la descripción "industria química" a menudo es sinónimo de petroquímicos.

De 1950 a 1973, la industria química creció en el mundo

a una tasa anual de dos dígitos. Sólo los petroquímicos crecieron 15% anualmente. Esta razón de crecimiento estuvo estimada por dos factores principales:

- 1.- La estabilidad de los precios de las materias primas.
- 2.- El incremento del tamaño de las plantas, hecho posible por el mejoramiento de la tecnología.

Esos factores combinados produjeron un índice de precios en los productos químicos en constante declive en términos reales de 1950 a 1973. Esta feliz situación combinada con una notoria tendencia de la industria química a la sobrecapacidad, necesitaba también un mercado en constante crecimiento. Esto dió como resultado la sustitución en el mercado de la madera, el papel y el vidrio por productos químicos.

Sin embargo, los problemas empezaron al principio de la década de los setentas cuando se incrementó el precio del petróleo, agudizándose en 1979 cuando se incrementaron por segunda ocasión los precios del crudo.

Hasta esta fecha nadie sabía con exactitud que tan sensibles eran los volúmenes de ventas de los productos químicos - especialmente los petroquímicos - a las variaciones de los precios del crudo.

El índice de precios de los petroquímicos se mantuvo esencialmente constante entre 1956 y 1973, pero empezó a aumentar aproximadamente 20% cada año en el período que va de 1973 a 1982. Como resultado de esto, la razón de crecimiento de la industria declinó aproximadamente de 13% a 5% anual. -

Muchos observadores opinan que es poco probable que en el futuro el crecimiento de la industria vuelva a ser de dos dígitos.

Esta declinación no sólo intensificó la competencia entre las industrias sino que también causó un fenómeno nunca antes visto, llamado cierre de la sobrecapacidad. La situación fué particularmente mala en Europa, donde la tendencia a la sobrecapacidad era exacerbada por el nacionalismo.

Viendo esta situación desde el punto de vista positivo, la disminución de los costos de las materias primas debería traer como consecuencia una estabilidad en los precios y mejores ganancias para los productos petroquímicos. Además, debido a que es poco probable que los precios aumenten en la década de los ochentas a la misma razón de lo que lo hicieron en la década de los setentas, la demanda podría ser un poco más alta de lo que la mayoría de la gente espera.

Por el lado negativo, sin embargo, fuentes alternativas de materias primas más baratas podrían entrar al mercado petroquímico internacional a mediados de la década de los ochentas. Esto provocaría que los precios de ciertos productos químicos disminuyeran y se intensificaría la competencia entre las industrias. Esto podría dar como resultado una guerra de precios para mantener cada una su posición en el mercado. Además no se puede saber si continuará la tendencia a la sobrecapacidad de las empresas, la cual ha existido durante los últimos 35 años. Esto haría que las ganancias de las industrias disminuyeran de manera importante en compara-

ción con años anteriores.

Según la opinión de algunos expertos, para evitar esto se debe dar mayor atención a cinco áreas importantes:

- Es necesario llevar a cabo una mejor planeación tomando en cuenta el efecto del incremento de la capacidad de las industrias.
- Darle más atención a la toma de decisiones para evitar la parálisis de las industrias.
- Se le debe dar mayor atención a la producción de químicos finos, ya que éstos dan mejores ganancias que otros productos químicos.
- La capacidad de racionalización es a menudo el único camino para evitar la sobreoferta en el mercado. Esta es, sin embargo, la decisión más traumática y menos deseada por los administradores de las industrias.
- Mejorar la política de precios, dándole menor énfasis a la orientación hacia el volumen que tiene la mayoría de la gente de mercado.

En vista que el futuro se esperan razones de crecimiento menores para la industria química, así como un incremento en la competencia en el área de productos químicos que se producen en grandes volúmenes, no es extraordinario que la mayoría, sino es que todas las compañías químicas están intentando incrementar su participación en el área de las especialidades químicas.

## 1.1.- DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LAS ESPECIALIDADES QUÍMICAS.

Hay muchas definiciones de las especialidades químicas, una de las cuales es: "Las especialidades químicas son aquellos productos que son vendidos y utilizados en base a su función en lugar de tomar como base su composición"<sup>1/</sup>. Otro criterio es que el producto debe tener una característica claramente identificable que lo distinga ostensiblemente de otros productos que se encuentran en el mercado y que pudieran tener el mismo uso final.

Hay varias subdivisiones en el área de la especialidades químicas, de las que sobresalen principalmente dos:

- 1.1.1.- Especialidades químicas funcionales (Químicos finos).- Los químicos finos generalmente se consideran que son químicos que están manufacturados con estándares de pureza altos y bien definidos, en comparación con otros químicos que se producen en grandes volúmenes los cuales se manufacturan con niveles técnicos de pureza. Los químicos finos son productos que llevan a cabo funciones específicas y son producidos en pequeñas cantidades. Como ejemplo de los químicos finos tenemos a los antioxidantes y retardantes de flama.

<sup>1/</sup> Stewart, R.D. CHEMTECH, Julio, 1981.

1.1.2.- Especialidades químicas dirigidas a un mercado específico.- Son aquellos productos químicos que van a tener un uso final en un mercado específico, tales como los aditivos plásticos, los químicos de papel y los aditivos de petróleo.

Hay que hacer notar aquí, que muchas veces no se puede delimitar con exactitud a cuál de las dos subdivisiones pertenece un cierto producto químico, por lo que algunos quedan comprendidos dentro del contexto de especialidades químicas en general.

Se darán a continuación otros criterios adicionales que ayudan a identificar las especialidades químicas:

- a). Las especialidades químicas son de gran utilidad, muchas de ellas no son productos novedosos y son difíciles de reemplazar.
- b). Presentan una razón beneficio/costo muy grande. El costo de su contribución en el producto final es pequeño comparado con la importancia de su función para la producción de aquél.
- c). Cada consumidor adquiere solamente una pequeña porción del mercado total del producto, por lo tanto, hay muy pocas presiones sobre los precios y éstos pueden mantenerse estables, esto puede explicar parcialmente porqué las especialidades químicas producen mejores ganancias que los químicos que se producen en grandes volúmenes y tienen un amplio mercado.
- d). Su uso final está creciendo muy rápidamente, por lo

que el crecimiento de su demanda es mayor comparado con otras áreas de la industria.

- e). En su manufactura es necesario llevar un control estricto y una adecuada definición del producto, su producción por lo general no es a gran escala. El control estricto del proceso/producto y su definición está orientada hacia un uso individual, lo que produce diferentes variantes del producto, cada una diseñada para un cliente o consumidor individual.
- f). Los consumidores muchas veces necesitan asistencia técnica ya que su conocimiento sobre las especialidades químicas por lo general es menor, por lo tanto, el productor puede aplicar su tecnología para dar soluciones a los problemas del consumidor.

#### 1.2.- CARACTERISTICAS DE LAS EMPRESAS PRODUCTORAS DE ESPECIALIDADES QUIMICAS.

El estilo empresarial de una compañía productora de especialidades químicas es diferente a las compañías productoras de químicos en grandes volúmenes.

Los productos, por sí mismos tienden a ser diferenciados, son usualmente el resultado de la química aplicada, y en ocasiones no pueden ser definidos por una sola fórmula molecular. Las características que diferencian a las especialidades químicas deben ser mejoradas constantemente para mantener su competitividad en el mercado.

Las empresas que producen las especialidades químicas, por lo general tienen clientes que están geográficamente dis



persos, quienes siempre están en contacto directo con la empresa.

Las principales características de las empresas productoras de especialidades químicas son:

- Poca inversión de capital.
- Costos de producción bajos.
- Instalaciones muy flexibles y multifuncionales de manera que permiten la fabricación de otros químicos, ya que los procesos utilizados por lo general son del tipo batch.
- Concentración en un solo tipo de producto o mercado - lo cual permite a los administradores tener conocimientos profundos de su negocio.
- Al estar en contacto directo y constante con la clientela y sus necesidades, les permite actualizarse constantemente.
- Pueden llegar a dominar el mercado en su especialidad sin necesidad de ser una gran compañía.
- Debido al reducido número de personas dentro de la compañía existe mayor comunicación entre las mismas.

Las empresas productoras de especialidades químicas - tienden a ser extrovertidas y tratan de resolver la pregunta ¿Qué es lo que nuestros clientes necesitan y que nosotros podemos proveerles?.

Esas compañías tienen que pensar en pequeño para obtener grandes ganancias, ya que sus productos forman un porcen

taje pequeño del sistema o producto en que son utilizados, pero son necesarios para el éxito del producto final.

Los objetivos de estas compañías generalmente representan las aspiraciones y los valores de sus fundadores y sus empresarios los cuales son los que llevan la dirección y la operación de todo el negocio. Si es una firma pública, los accionistas generalmente tienen pocas oportunidades de opinar y ejercen poca presión sobre los asuntos de la corporación.

En contraste, las compañías que producen químicos en grandes volúmenes, tienen muchos accionistas los cuales están interesados en los dividendos que puedan obtener y tratan de que cada vez sean mayores. Los objetivos a largo plazo a menudo están subordinados a los objetivos a corto plazo y los administradores tienen que operar según los deseos de los accionistas y tratan de minimizar los riesgos.

Esta dicotomía de objetivos sugiere que la adquisición de compañías que producen especialidades químicas por empresas mayores puede causar problemas debido a la diferencia de objetivos.

Las empresas de especialidades químicas están organizadas de manera que las líneas de comunicación son cortas y la toma de decisiones se hace rápidamente, se trata de evitar la lentitud y la parálisis.

Existen cuatro elementos organizacionales importantes: la tecnología, la manufactura, los mercados y las finanzas. Para las organizaciones que producen especialidades químicas,

la aplicación de la tecnología es un punto crítico, ya que - la competencia científica y tecnológica al resolver los problemas y necesidades de los clientes es la clave para construir y sostener un mercado fuerte. El máximo éxito tecnológico en la investigación y desarrollo proviene de la concentración en ciertas áreas y no tratando de extender los esfuerzos sobre muchos proyectos de investigación.

Existen también variables fuera del control de la firma que deben valorarse. Sin una evaluación sistemática de cada una de ellas, pueden convertirse en barreras para el progreso de la compañía, entre esas variables se encuentran:

- El mercado al que se desea entrar y su segmentación.- Esto implica la selección de objetivos de mercado, ya que se han dado casos en que el éxito final de un producto estaba - en el mercado que se había ignorado o que se consideraba no viable.

- El mercado potencial y la demanda.- La segmentación - muy estrecha del mercado puede limitar severamente el potencial de mercado y la demanda. Un producto altamente diferenciado como las especialidades químicas, puede tener riesgos pequeños en un mercado específico pero pueden ser inapropiados en otro.

- Competencia.- Los competidores están esperando siempre una oportunidad y los clientes realizan sus compras en - base a la confianza que les infunda una cierta compañía.

- La tecnología.- Las compañías más exitosas en la década de los ochentas serán aquellas que sean capaces de iden

tificar y tomar ventaja de las nuevas oportunidades que ofrece el mercado y la explotación tecnológica. Aquellas que - sean vulnerables o incapaces de ajustarse a los cambios no - sobrevivirán, por lo tanto, el monitoreo del desarrollo tecnológico puede ayudar a evitar sorpresas y a saber hacia dón de se tendrán que dirigir los esfuerzos en la investigación y desarrollo.

- Sociedad y gobierno.- Es imposible en estos días, lanzar un nuevo producto sin una adecuada consideración del impacto social del mismo, así como de la aprobación de los reglamentos gubernamentales.

- Economía.- El fuerte crecimiento de la economía mundial en las décadas de los cincuentas y sesentas propició - el desarrollo de nuevos productos. Pero ese crecimiento decayó en las décadas de los setentas y ochentas, por lo que un gran número de personas han cuestionado el concepto de - crecimiento de "más es mejor". Aunque las especialidades químicas se ven menos afectadas por las tendencias de la economía nacional que los químicos que se producen en grandes volúmenes, no son del todo inmunes. Sin embargo, la razón beneficio/costo que presentará seguirá siendo grande y será válida para cualquier nueva especialidad que aparezca en el ciclo económico.

### 1.3.- PANORAMA DE LAS ESPECIALIDADES QUIMICAS EN MEXICO

En los últimos años, en México, se han empezado a fabricar diferentes productos químicos que caen dentro de la cate

gorfa de especialidades químicas o químicos finos, y puede decirse que cada vez más compañías se interesan en la fabricación de estos productos.

Entre los principales productos que se manufacturan en México se encuentran: aditivos, lubricantes terminados, pepetizantes, plastificantes, aceleradores, antioxidantes y otros productos que intervienen en diferentes procesos con lo que se logra una mayor eficiencia en la elaboración de diversos productos finales.

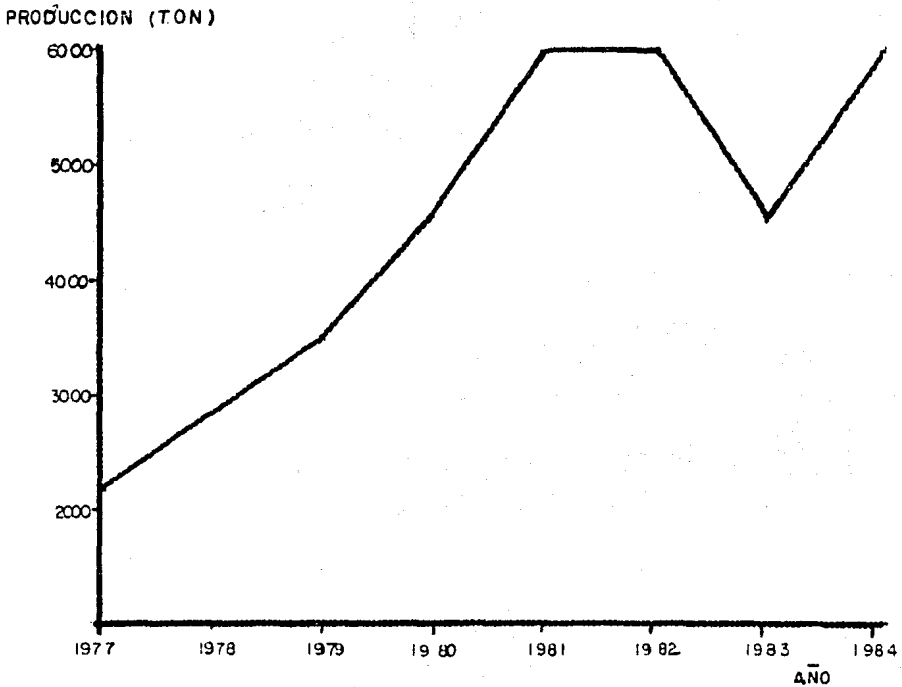
Para fabricar muchas especialidades químicas, las empresas consumen diferentes químicos y aceites básicos que produce Petróleos Mexicanos, y muchos de los cuales son fabricados o importados únicamente por esa empresa. Sin embargo, PEMEX también produce diferentes especialidades químicas, especialmente petroquímicas.

Tabla 1.1.- Cantidad de especialidades petroquímicas producidas por PEMEX.(período 1977-1984)

Año	1977	1978	1979	1980	1981
Tons.	2196	3186	3547	4561	5995
Año	1982	1983	1984		
Tons	5969	4559	5987		

Los datos anteriores están graficados en la gráfica 1.1 donde puede observarse la tendencia que ha seguido la producción de especialidades petroquímicas, y se nota que en el periodo 1982-83 tuvo un decremento importante, debido en gran

# gráfica 1.1 producción de especialidades petroquímicas (PEMEX)



fuentes: ANIO.

medida a los problemas económicos del país.

En la tabla 1.2 se da una lista de las empresas fabricantes de especialidades químicas que existen en México y el tipo de especialidad que fabrican.

Tabla 1.2.- Empresas fabricantes de especialidades químicas en México.

Empresas	Producto
Bardial de México, S.A. Comercial Euzkadi, S.A. Comercial Importadora, S.A. Comercial Roshfran, S.A. Compañía General de Lubricantes, S.A. Ingeniería Salas, S.A. Llantas y Vehículo, S.A. Lubrimex, S.A. de C.V. Mextra, S.A. Mobil Oil de México, S.A de C.V. Texaco Mexicana, S.A. de C.V.	Aditivos para lubricantes
Aditivos Mexicanos, S.A. Ciba-Geigy Mexicana, S.A. de C.V. Industrias Lubrizol, S.A.	otros aditivos

Tabla 1.2 (continuación)

Empresa	Producto
Comisionistas Químicos, S.A. Manufacturera de Especialidades Industriales, S.A. Parafinas y Aceites, S.A. Químicos y Derivados, S.A. Micro, S.A.	Diversas especialidades como aceleradores, peptizantes, retardadores y plastificantes.

Fuente: Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ).



## CAPITULO 2

### PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO.

Es importante, en la realización de un estudio técnico conocer las propiedades del compuesto que se estudia para - saber como se comportaría ante ciertas condiciones de operación y ante diferentes compuestos.

En este capítulo se presentan las propiedades físicas y químicas del sulfoxilato-formaldehido de sodio, su comportamiento y la forma como influye en otros compuestos, así como sus reacciones características.

Además, debido a su uso en la síntesis de fármacos, en la preparación de mezclas poliméricas y en la reducción de - colorantes, es imprescindible conocer un poco más a fondo - sus propiedades.

El sulfoxilato-formaldehido de sodio se conoce comercialmente como "Formopón" o "Hidrolita", aunque el nombre más común es "Rongalita", por lo que a lo largo del presente trabajo se le nombrará también de este modo.

## 2.1.- PROPIEDADES FISICAS.

El sulfoxilato formaldehido de sodio es un sólido de color blanco, cuyo punto de fusión es de  $131^{\circ}\text{C}$ ; se encuentra generalmente mezclado con un sulfito, se descompone a elevadas temperaturas, solubiliza los carótenos y degrada el rayón.

La determinación de su capacidad calorífica la realizó Brudanov Luyuskin en 1972, encontrando que para el producto anhidro le corresponde  $0.202 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$  y para el dihidratado es de  $0.351 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$ .

Su equilibrio en la fase sólida es  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y se encontró que el calor de cristalización de un producto comercial que contiene 96% de sulfoxilato-formaldehido de sodio dihidratado y 3.9% de bisulfito formaldehido de sodio ( $\text{NaHSO}_3\cdot\text{CH}_2\text{O}$ ) es de  $30.42 \text{ cal/g}$ .

El estudio de los compuestos de rongalita con un contenido de  $\text{NaHSO}_3\cdot\text{CH}_2\text{O}$  como impureza, demuestra que el fenómeno de sobre-enfriamiento fué más notable cuando se tienen mayores cantidades de la impureza. De este modo, para efectos de granulación, es deseable un fundido con un contenido mínimo de bisulfito-formaldehido de sodio.

La presencia de esta impureza en fundidos de rongalita inhibe su cristalización debido a la disminución en la velocidad de nucleación, por la absorción de bisulfito formaldehido de sodio sobre la superficie de los cristales. La adición de  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  acelera sensiblemente la cris

lización de la rongalita.

Una de las propiedades más importantes de esta sustancia es su solubilidad en compuestos polares, como lo demostró el experimento realizado por T.S. Kazas y V.V. Budanov en 1983, en donde se determinó la solubilidad del sulfoxilato formaldehído de sodio en diferentes concentraciones de EtOH.

A raíz de la determinación real de la estructura química de la rongalita, en la cual se determinó la estructura de una sal de metanesulfinato dihidratado (otro de los nombres de la rongalita), se comenzaron a estudiar sus propiedades termodinámicas. Fué así como Mary R. Truter en 1955 estableció que las longitudes de enlace en el anión  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2^-$  son:

Enlace	Longitud ( $\text{A}^\circ$ )
S-C	1.838
S-O	1.495 y 1.511
C-O	1.409
H-H	2.630

con una exactitud de  $\pm 0.01 \text{ A}^\circ$ .

Las propiedades termodinámicas de la rongalita se manifestaron en las reacciones en que interviene con otras sustancias. Este es el caso estudiado por Budanov y Terskaya en 1984 por medio de experimentos espectrofotométricos de la reacción de cobalto II dimetilgloximato (preparado de -

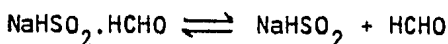
CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O y dimetilglioxima) con rongalita, en esta reacción se muestra una aparente energía de activación de la reacción inicial de  $66.0 \pm 0.4$  KJ/mol y una entropía de activación de  $-4.4 \pm 0.4$  J/mol-K. La proporción de las constantes para la etapa inicial fué independiente de la concentración de rongalita, el pH (en el rango de 4.0-6.0) y la adición de HCHO. En la segunda porción lineal de la curva cinética la proporción de la constante decrece con el incremento de la concentración de rongalita, con el incremento del pH y bajo la adición de HCHO.

## 2.2.- PROPIEDADES QUIMICAS.

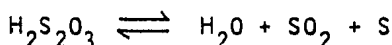
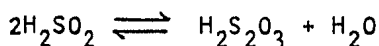
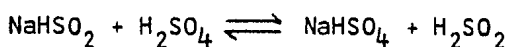
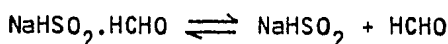
En 1930, Alfred E. Jurist y Walter G. Christiansen experimentaron con este compuesto. El sulfoxilato formaldehído de sodio estuvo sujeto a la acción de ácidos y álcalis en concentraciones conocidas por espacio de tiempo variables. En álcalis es estable, únicamente el 2.86% de su poder reductor original disminuyó. En solución ácida el compuesto no es estable, la pérdida en el poder reductor se incrementa con el tiempo; en este medio las pérdidas fueron de 75.2% y 68.7% en dos pruebas. Al menos dos y probablemente tres formas tautoméricas del sulfoxilato formaldehído de sodio existen para estimar los productos descompuestos.

A partir de los años cuarenta se realizaron estudios de la descomposición térmica del compuesto. De este modo, en 1948, T.I. Kunin y Z. Prikland experimentaron con la descomposición de la rongalita en solución acuosa, determinado me-

diante un análisis yodométrico completo en base a datos analíticos; el proceso completo de descomposición a 30°C y a 100°C, en una corriente de nitrógeno, se llevó a cabo durante 4-10 horas. La descomposición es acompañada por un aumento en el pH y la reacción es la siguiente:

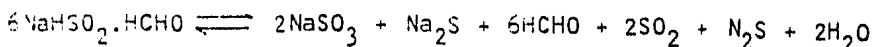


En presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la descomposición es considerablemente rápida y es acompañada por liberación de azufre, - en este caso las reacciones son:

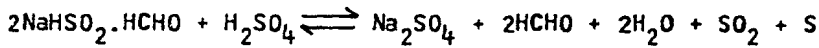


Mientras que en 1949, estos mismos investigadores descubrieron que, en contraste a la descomposición a 100°C y temperaturas mayores, donde la formación de NaOH aumenta al incrementarse el pH, la descomposición a 80°C y menores temperaturas es acompañada por un incremento en la acidez. El pH inicial de algunas soluciones al 15, 30 y 60% fueron de 6.15-6.45; 6.95-7.55; y 8.60-8.65 respectivamente a 80°C, - el pH cae considerablemente durante la primera hora de descomposición, algo similar, pero con incremento inicial del pH se observa a 100°C.

La reacción total de descomposición de rongalita es:



En presencia de  $H_2SO_4$ , la reacción total puede ser escrita de la siguiente manera:



De acuerdo con el primer esquema, la razón de descomposición a  $80^\circ C$  y menos, decrece con un incremento en la concentración, por ejemplo, a  $70^\circ C$  el grado de descomposición en 6 horas es de 7 y 5% para soluciones al 15 y 60%, y a  $80^\circ C$  es de 8-7.7% respectivamente. Lo contrario sucede a  $100^\circ C$  donde, en 6 horas, el grado de descomposición de las soluciones al 15 y 60% son de 30 y 42%, y a  $110^\circ C$ , para soluciones al 30 y 60%, la descomposición es de 53 y 71% respectivamente.

Para el rango de temperaturas de  $80^\circ C$  y menores la velocidad de descomposición se puede representar como:

$$- dC/dt = kC/(pH)$$

donde: C = concentración de rongalita

t = tiempo

Para soluciones al 15, 30 y 60% las constantes de primer orden son: a  $70^\circ C$  tienen los valores de  $k=0.043$ ;  $0.043$  y  $0.044 \text{ hr}^{-1}$  respectivamente y a  $80^\circ C$  son  $K=0.6$ ;  $0.057$  y  $0.062 \text{ hr}^{-1}$  respectivamente.

El esquema de reacción para  $100^\circ C$  es:

$$- dC/dt = kC(pH)$$

con  $k=0.0067$ ;  $0.0065$  y  $0.0064 \text{ hr}^{-1}$  respectivamente para las concentraciones arriba mencionadas. A  $110^\circ C$  la constante k de primer orden es constante únicamente para una solución al

30% ( $k=0.12$ ). Pero automáticamente conforme progresa la reacción en soluciones más concentradas, se pueden obtener valores para las constantes a otras temperaturas mediante:

$$k' = k/(pH) \quad \text{para } 80^{\circ}\text{C y menos}$$

$$k' = k(pH) \quad \text{para } 100^{\circ}\text{C y mayores}$$

En 1983 la descomposición térmica de la rongalita fué estudiada por Makarov y Kolesnik; esta descomposición fué seguida mediante métodos de rayos X, espectro de masas y espectros de infrarrojo y se comprobó que dos moles de  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$  producen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; S;  $\text{H}_2\text{O}$  y 2 moles de  $\text{HCHO}$ .

Además se estudió la descomposición de la rongalita que ocurre cuando esta se encuentra en almacenamiento. Nuevamente Budanov comprobó durante 15 días de prueba a  $25^{\circ}\text{C}$ , que la rongalita dihidratada fué más estable que la anhídrida; en condiciones atmosféricas. También se observó que la descomposición se ve acelerada con el incremento de humedad en el aire.

2.2.1.- Efecto farmacológico.- El sulfoxilato formaldehído de sodio se ha utilizado en el tratamiento por envenenamiento agudo de  $\text{HgCl}_2$  aprovechando su efecto reductor; los estudios que se han realizado en este aspecto sirven para determinar la dosis, la toxicidad y la vía de administración más adecuada de este compuesto. Así tenemos que H. Brown y J. A. Kolmer en 1934 descubrieron que la rongalita muestra un definitivo incremento (2 veces aprox.) en su toxicidad cuando es administrado en conejos previamente envenenados con  $\text{HgCl}_2$ . Dosis de 0.7 g/kg son toleradas por conejos normales pero son tóxicas para conejos que recibieron 2mg/kg de  $\text{HgCl}_2$ .

Sin embargo no tiene acción curativa directa sobre los riñones que hayan sido dañados por el mercurio. Se puede concluir que la rongalita es de mayor valor cuando se administra tempranamente por la boca en dosis suficiente.

Mientras que J.M. Muñoz en 1935 demostró que el sulfoxilato formaldehído de sodio reduce sales de Hg a Hg metálico in vitro. Si se administra por la boca  $HgCl_2$  a ratas y a cerdos de Guinea y también se administra por la boca rongalita, en un tiempo menor de 15 minutos después del envenenamiento, los animales usualmente sobreviven. Pero las inyecciones intravenosas fueron de poco o nulo efecto en las ratas, aunque fueron efectivas en los cerdos de Guinea. Cuando se administra por vía oral, la dosis deberá ser de entre 5-10 gramos de rongalita por cada kilogramo de peso corporal.

En ese mismo año, W.E. Robertson y V.L. Tuck concluyeron, después de una revisión de la literatura clínica y la presentación de dos casos, que la rongalita es más estable en el cuerpo que el  $Na_2S_2O_3$  o  $Na_2S_2O_4$ .

En casos severos de envenenamiento con mercurio, se administraron a pacientes inyecciones intravenosas de 10 g de solución de rongalita al 10%, acompañado con un lavado gástrico con solución al 5-10%, suministrando 100-200 cc por el estómago y una solución al 5% mediante enema. El tratamiento puede ser repetido después de 4-6 horas. Una de las pacientes estaba encinta, tomó 120 g de calomel y se le administró intravenosamente sulfoxilato formaldehído de sodio durante 4 días, y los síntomas de envenenamiento desaparecieron.



En 1938 Enrique Hug reportó que la rongalita reacciona con las sales de mercurio formando directamente productos insolubles, pero no tiene influencia sobre las lesiones producidas. El tratamiento oral consisten en la ingestión de 200 cc de una solución al 5%, la cual automáticamente causa lavado gástrico por vómito, esto se repite cinco veces, posteriormente se administran 100 cc de una solución al 10% por vía intravenosa, este tratamiento se repite durante lapsos de 5 horas. Este método salvó la vida a 67 de los 72 casos de envenenamiento agudo causado por  $\text{HgCl}_2$ .

Este mismo investigador realizó estudios sobre la eliminación de la rongalita del organismo, primero realizó experimentos con perros, en los cuales el 50-70% de la cantidad inyectada fué eliminada por la orina en 5 horas. El compuesto tiene efecto diurético. Así mismo, descubrió que cuando el compuesto fué inyectado intravenosamente la mayoría de éste desapareció en 5 horas.

Otro de los efectos del sulfoxilato formaldehido de sodio es el de atacar a determinado tipo de bacterias. Como lo demuestran los estudios realizados por Sandford M. Rosenthal en 1934, en los que se inyectó la rongalita por vía subcutánea a ratones, en cantidad de 2.5g/kg de peso del animal (solución al 10%). Los resultados indican un alto grado de protección para los ratones que habían sido inoculados con virulent pneumococci utilizando sulfoxilato aplicado por vía subcutánea. Experimentos in vitro muestran una significativa acción antibacterial del sulfoxilato cuando se adicio-

na al caldo de cultivo del pneumococcus.

J.C. Krantz y Ruth Musser en 1935, efectuaron inyecciones subcutáneas de sulfoxilato formaldehido de sodio en dosis de 0.5 cc de una solución al 10%, al tercer día no se -- tuvieron resultados significativos en ratas inoculadas con Walker rat sarcoma 319, pero inyecciones frecuentes en el tumor tienden a incrementar las dimensiones del neoplasma.

El efecto farmacológico de la rongalita se ha diversificado, esto se observa en los estudio llevados a cabo por C. Krants y J. Carr en 1936. El sulfoxilato formaldehido de sodio es utilizado como preservativo al 0.01% de la adrenalina, al 0.2% de la phisostigmina salicilato, al 0.2% de la phisostigmina-HCl, al 1% del sulfato de morfina.

Como se ha dicho, el sulfoxilato formaldehido de sodio es utilizado como estabilizador de medicamentos, este es el caso del analgin. S.A. Minima y R Lukaseviciene en 1977 determinaron la efectividad de la rongalita como estabilizador en comparación con soluciones al 0.1% de metabisulfito de sodio. Midieron el pH, el color, la sensibilidad a la luz ultravioleta y el contenido del ingrediente activo en soluciones inyectables al 50% de analgin almacenado por espacio de 3 años, estabilizado con rongalita al 0.5%.

También es estabilizador del p-salicilato de sodio, como muestran los estudios realizados por Rybachuk y Konev. Ellos compararon estabilizadores como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contra una mezcla de 0.2% de ácido ascórbico, 0.002% de trilón B y 0.5% de rongalita, los compuestos de descomposición de esta

última mezcla fueron diferentes y en menor cantidad que si se utilizan los otros sulfitos.

La rongalita también da estabilidad a las soluciones neutrales y alcalinas de ascorbato de sodio, esto fué estudiado por J. Sylvio Cimino en 1949. Observándose que las soluciones, tanto de ácido ascórbico como de la sal de sodio correspondiente, a concentraciones de 100 g/lit, y con un pH de 7.8 perdieron alrededor de 10.5 g/lit de ácido ascórbico durante un almacenamiento de 3 años en presencia de rongalita a una concentración de 5 g/lit; además, la rongalita previene la coloración de estas soluciones.

2.2.2.- Efectos del sulfoxilato formaldehído de sodio sobre otros compuestos.- En el ambiente textil el uso de la rongalita consiste en ayudar a la fijación del colorante en el estampado, utilizándose como técnica la tintura en cubas. La sustitución del 50% del hiposulfito de sodio por rongalita vuelve más económico el proceso permitiendo el estampado a 90-95°C sin una ebullición preliminar.

Las propiedades de estampado de muchos colorantes pueden ser mejoradas mediante el incremento en la concentración de sulfoxilato formaldehído de sodio en la pasta del estampado, ya que es un fuerte agente reductor. La cuantificación del efecto reductor la realizó A.B. Meggy y J. Rogers en 1943, concluyendo que el potencial de reducción de la pasta de estampado varía con la concentración de rongalita, y existe un potencial mínimo necesario para cada uno de los colorantes, para causar una reducción completa. En ausencia de

aire, utilizando 4-12% de rongalita, el potencial cae a 30 mv. Bajo condiciones en las cuales existe aire el potencial tiende a desplegarse y el valor es más positivo. La relación entre el potencial de oxidación-reducción y la cantidad de reducción para un sistema quinona-hidroquinona estará dado - por la ecuación:

$$E = E_o - (RT/2F) \log(\text{reductor/oxidante})$$

donde:

R = Constante de los gases ideales.

T = Temperatura absoluta.

F = 96 500 coulombs = 1 faraday

E = Potencial de reducción-oxidación del sistema

$E_o$  = Constante que depende de la constitución de la quinona.

Reductor/oxidante = La concentración mol de la hidroquinona y la quinona.

Una solución que contenga hidroquinona y quinona, estará saturada por quinona, la cual estará presente al final como sólido. La ecuación es entonces:

$$E = E_o - (RT/2F) \log(\text{reductor}) + (RT/2F) \log(\text{oxidante})$$

El último término será constante y combinado con  $E_o$  dará una nueva constante  $E_q$ .

$$E = E_q - (RT/2F) \log(\text{reductor})$$

Esta ecuación da la relación entre el potencial de oxidación-reducción y la concentración de los compuestos "leuco" de un colorante en una solución, en la presencia de sólidos

de quinona. El potencial en el cual ambos compuestos sólidos "leuco" y sólidos de quinona están en equilibrio en la solución, se determina por el C.R.P. (Potencial de Reducción Crítico) de la quinona. Para realizar un mejor estampado, el potencial de reducción sobre la impresión deberá ser más negativo que el C.R.P. del colorante. La proporción de reducción será independiente de la proporción de absorción del colorante por la fibra. Si el potencial de reducción es más positivo que el CRP, la quinona sólida estará presente y únicamente será reducida en proporción a la concentración de los compuestos "leuco" en la pasta según la última ecuación. Las pastas que contienen de 4 a 16% de sulfoxilato formaldehído de sodio dan variaciones de potenciales de -630 a -670 mv sobre la escala del electrodo de hidrógeno.

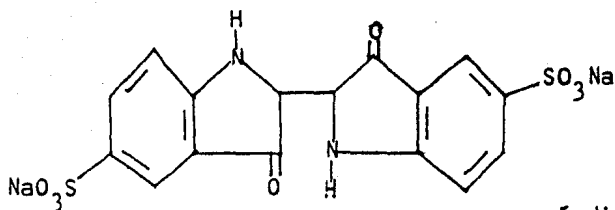
En contraste, la rongalita actúa también como un blanqueador de papel, esto fué demostrado por August Noll en 1944, él desintegró las muestras de papel coloreado, calentando con NaOH al 1%, las fibras fueron drenadas, lavadas y suspendidas en 5-10 cc de agua y tratadas con muy pequeñas cantidades de alguno de los compuestos de sulfoxilato formaldehído que a continuación se mencionan:  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{HCHO}$ ;  $\text{HOZnSO}_2$  HCHO (en presencia de AcOH);  $\text{Zn}(\text{SO}_2\text{H})_2 \cdot 2\text{HCHO}$ ;  $\text{HOZnSO}_2\text{HAcH}$  (en presencia de AcOH). Sobre la mezcla que se encuentra en agitación, se suspende la fibra que se va a decolorizar y después de una filtración y lavado de la muestra se lleva a cabo un estudio microscópico. Se puede realizar una decoloración adecuada sin temor de obtener resultados cuestiona--

bles. La acción decolorante de los sulfoxilatos puede ser - acelerada por la acción de catalizadores como la Na-antraqui nona-2-sulfonato y el cloruro de dimetilfenil-bencilamonio.

Así mismo, el desarrollo de nuevos materiales resistentes a los álcalis, llevó a Milton Harris y Alfred E. Brown en - 1947 a revisar un trabajo previo de reducción de enlaces de disulfito en la madera con ácido tioglicólico y la reconstitución de enlaces transversales por la reacción con dihalu-- ros de alqueno y a establecer un nuevo método más económico en el cual la reducción y la reconstitución se llevan a cabo simultáneamente. En este nuevo método es utilizado  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  o rongalita para reducir los enlaces transversales y  $\text{CH}_2\text{O}$  o di haluros de alqueno para reconstituir la estructura, en un - proceso de un sólo paso, la madera reconstituida es resistente a álcalis, a agentes de reducción y oxidación.

En 1983 Terskaya muestra la cinética de reducción del - índigo carmin por rongalita en una solución acuosa, en pre-- sencia del complejo de dioxima de cobalto. La proporción de-- terminada fotométricamente, de la reducción de índigo carmin por rongalita en la presencia de complejos de cobalto con - glioxima fué directamente proporcional a la concentración - del agente reductor, y decrece con la adición de HCHO concentrado.

Sobre este particular se ha demostrado que la reacción del índigo carmin cuya fórmula se presenta a continuación, con  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$  a  $40-70^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 4-6$  es de primer orden e indeu



pendiente de la concentración del índigo carmin (es de primer orden respecto a la rongalita). La adición de HCHO inhibe la reacción. El mecanismo de reducción implica: 1) equilibrio de protonación del  $\text{HOCH}_2\text{SO}_2^-$ ; 2) eliminación del HCHO para dar  $\text{H}_2\text{SO}_2$ , y 3) reducción del índigo carmin por el  $\text{H}_2\text{SO}_2$  dando  $\text{SO}_2$ .

En el año de 1955, un nuevo método de tintura en cubas fué practicado por Robert D. Blum Jr.

Muchas fibras presentan una penetración del colorante, lo que es debido al rápido consumo del colorante y a la construcción característica de los tejidos. Para el control de la velocidad de consumo y de difusión de la tintura en cubas y para eliminar el rápido consumo de colorante, se experimentaron tres métodos con el uso de rongalita como agente reductor primario, sin  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  y también en conjunción con pequeñas cantidades de éste último. Un registrador portátil Foxboro Dynalog Redox y un laboratorio de medición de pH Macbeth modelo A fueron utilizados en la determinación de los potenciales de reducción y pH. Los colorantes se llevaron a un baño con solución de la mezcla reductora con una proporción de 20:1 a temperaturas controladas. Los métodos de tinción uti-

lizando sulfoxilato han sido particularmente apropiados para obtener un excelente teñido sobre todo con los tonos pastel.

La utilización del método de tintura en cubas presenta las siguientes ventajas específicas:

- a). Velocidad controlada de consumo del colorante.
- b). Se incrementa la estabilidad de la tintura en cubas a temperaturas elevadas.
- c). Incrementa la estabilidad del agente de reducción.
- d). Posibilidades promisorias en el coloreado de fibras a bajas temperaturas,  $212^{\circ}\text{F}$ , por medio del control del factor pH.

La reducción de tintura en cubas, utilizando rongalita e hidrosulfito de sodio no involucra moles o átomos de hidrógeno. Esto se descubrió cuando se calentaron a  $62-102^{\circ}\text{C}$  los colorantes con soluciones reductoras al 1-30% y con un pH de 0.3-10, no detectándose la presencia de hidrógeno.

En 1970 se realizaron en la URSS estudios concernientes a los problemas existentes en el estampado de textiles, de este modo es objeto de estudio la composición de la descarga del estampado de textiles de triacetato con colorantes dispersos de antraquinona. Se descubrió que adicionando una mezcla que contenía 0.1-0.5 g de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  como acelerador de la reducción para una composición de descarga de 30-80 g de rongalita, 4.0-6.0 g de sulfato de amonio y 1 kg de agente espesante por kilogramo de fibra seca producía una excelente calidad en el teñido.



Sobre este mismo tema se descubrió la utilización de una mezcla de sales de cobalto con dimetilgloxima como aceleradores. Una mezcla de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y dimetilgloxima adicionada a colorante usados en la impresión del algodón, incrementa la velocidad de descomposición de la rongalita (agente de reducción) e incrementa el grado de fijación del colorante en un proceso de impresión de 2 etapas. Se obtuvo un doble incremento en la fijación del colorante como consecuencia de la adición del compuesto de cobalto a la mezcla colorante y dimetilgloxima a la solución de rongalita, y un subsecuente tratamiento con vapor saturado a  $100^\circ\text{C}$ . La máxima fijación del colorante fué obtenido en 25-30 seg. (96-97%). La proporción de fijación del colorante se incrementa con la temperatura.

El efecto reductor del sulfoxilato formaldehído de sodio se ve plasmado en otras áreas, como lo demuestra el efecto que causa en el pulpeado con antraquinona, estudiado por Simard G. y Genco J .

Se llevó a cabo la cocción de astillas pulidas con NaOH en presencia de antraquinona,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  y rongalita, a  $340^\circ\text{F}$ , y se pudo comprobar que la formación de pulpa se lleva a cabo más rápidamente utilizando rongalita.

En el ámbito de la polimerización es muy importante el uso del sulfoxilato formaldehído de sodio como agente de reducción el cual reacciona con los grupos peroxi. 16 g de peróxido de ciclohexano se mezclaron con 41 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 31% y

76 g de solución de ácido nítrico al 15% a 15°C. Se utilizan 0.8 g de la mezcla antes mencionada, 100 g de metacrilato, - 220 g de agua, 4 g de dodecil sulfocinato de sodio y 0.7 g de rongalita fuero agitados durante 105 minutos a 40°C; más tarde se adicionaron 100 g de estireno y se calentó la mezcla por espacio de 75 minutos a 70°C para dar un polímero - con un 98,6% de eficiencia conteniendo 58.7% de copolímeros en bloque.

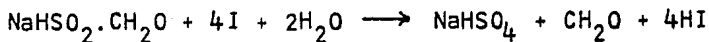
2.2.3.- Efecto polar.- Debido a la estructura química - de la rongalita, se puede solubilizar en compuestos comple-- jos, y aún en ocasiones integrarse a la molécula del compuesto complejo. Su solubilidad en el agua se debe a los grupos polares como  $-\text{HSO}_2\cdot\text{CH}_2\text{O}$  o  $-\text{HSO}_2$ . Su propiedad de solubili-- zarse en compuestos complejos fué demostrada en 1946 por Otto Albrecht, quien la utilizó para formar agentes de dispersión y lavado utilizando también sulfonamidas y compuestos de - arilclorometil. De este modo, el p-cimeno es tratado con -  $\text{ClSO}_3\text{H}$  y  $\text{NH}_3$  para dar una mezcla de cimenosulfonamidas, 53 - partes de las cuales son tratadas con 50 partes de sulfoxilato formaldehido de sodio y 2.5 partes de diamilamina por espacio de 20 minutos a 160-165°C; 7 partes del producto se disiuelven en agua (14 partes) y 3.2 partes de 6-(clorometil) -1,2,3,4-tetrahidronaftaleno y 2.9 partes de NaOH al 30% se calienta la mezcla durante 1 hora. La mezcla es agitada, el - exceso de NaOH se neutraliza y por evaporación se seca el - producto esperado

### 2.3.- REACCIONES CARACTERISTICAS DE IDENTIFICACION DEL SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO.

Las reacciones características son debidas a su carácter de agente reductor, ya que transforma ciertas sustancias en otras, provocando la decoloración de soluciones con lo cual-- es fácilmente identificable.

Edward Helwig en 1920 desarrolló un método para la identificación de rongalita el cual se detalla a continuación: - Se disuelven 5 g de rongalita en agua y se diluye, se pipetea 10 cc a un matraz erlenmeyer de 150 cc y se introduce una corriente moderada de CO<sub>2</sub>. Se adiciona la solución estándar de cobre desde una bureta, hasta decolorar. Se puede regular el análisis también, calentando la solución sobre una flama libre y continúa, adicionando la solución estándar de cobre, hasta que tome un color azul claro, dejándola ebulir 10 seg. 1 g de cobre equivale a 1.2 g de rongalita.

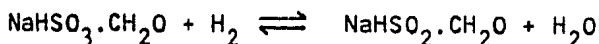
En contraste al método anterior, B. Salkin en 1923 introduce el llamado método de titración, que es un método de valoración analítica empleando I<sub>2</sub>, y la reacción puede escribirse como sigue:



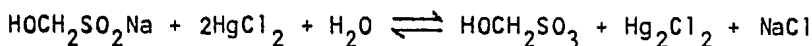
mediante este método se puede conocer la cantidad de rongalita que contenga cualquier solución.

El sulfoxilato formaldehido de sodio reacciona también con hidrógeno y níckel, así lo indica August Feldman en 1925. En un autoclave se mezclan 80 g de dinitrofenol y 500 cc de agua; se adicionan a 20 g de catalizador de Ni, se agita y -

en presencia de hidrógeno a 8 atm. La temperatura se eleva a 40°C y permanece en este punto hasta que la absorción del hidrógeno cese. La reducción de la rongalita aparentemente toma lugar como sigue:



Siguiendo con el método de titración para identificar la rongalita, Ladislaus Spitzer en 1938, determinó iodométricamente la cantidad de rongalita, haciendo primero reaccionar a ésta con  $\text{HgCl}_2$ . La reacción es:



El  $\text{HgCl}_2$  formado es filtrado, disuelto en una solución de  $\text{I}_2\text{-KI}$  y se determina el exceso de  $\text{I}_2$ .

Por otra parte, la rongalita también se ha identificado por espectrometría infrarroja, esto fué realizado por J.M. Preston en 1943. Las principales aplicaciones de la luz infrarroja en este caso son:

- a). Para saber cuales son los colores del espectro en infrarrojo de la rongalita.
- b). Diferenciar otros colores que pudieran ser parecidos.
- c). Localización de materia extraña bajo la visualización de colores oscuros, los cuales son transparentes en el infrarrojo.

Otro método adicional de identificación es el estudio polarográfico del sulfoxilato formaldehído de sodio, llevado

a cabo por I.M. Kolthoff en 1958, quien analizó el hidrosulfito de sodio y la rongalita. Estableciendo la constante de difusión promedio de la onda anódica, correspondiente a la oxidación del hidrosulfito a sulfito, como de 3.82 a 25°C.

La rongalita produjo ondas anódicas bien definidas en soluciones alcalinas. La constante de difusión corriente fué de 3.84 a 25°C. El potencial medio de onda fué dependiente del pH, más negativo conforme se incrementaba por unidad el pH.

Estudios similares por medio de polarogramas a 20-60°C y pH = 5-6.8 demostraron la probabilidad de formación de  $\text{HSO}_2^-$  en soluciones de rongalita.

Siguiendo con la identificación y cuantificación del sulfoxilato formaldehído de sodio. F. Feigl y L. Hainberger en 1955, descubrieron que el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  y  $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en presencia de NaOH y EtOH reducen el o- y p-dinitrobenceno a solución acuosa violeta y compuestos de color naranja, los cuales son sales alcalinas de ácidos N quinodal. A temperatura ambiente y bajo enfriamiento, únicamente el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  reacciona permitiendo así identificar la rongalita de una mezcla en que se tengan ambos compuestos.

Con respecto a la estructura química del sulfoxilato formaldehído de sodio, Soel Sato y Yukio Ohno en 1982, por medio de espectrometría infrarroja, Raman y C-NMR lograron identificar a la rongalita. De este estudio se concluyó que la rongalita tiene una forma de sulfinato, mas no la forma -

de sulfoxilato. Una importante muestra de rongalita fué iden  
tificada como  $(\text{HOCH}_2\text{SO}_2)_2\text{Zn}$ . En la figura 2.1 se muestra el  
espectro en infrarrojo de la rongalita.

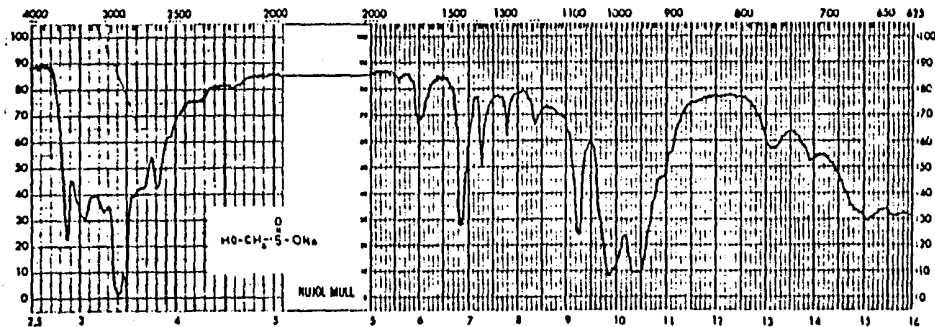


FIGURA 2.1  
 ESPECTRO EN INFRA-  
 ROJO DE LA RONGALITA



UNAM

ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

### CAPITULO 3

#### ANALISIS DE LOS USOS DEL SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO.

En los años recientes, en general se observa que el sulfoxilato formaldehido de sodio es utilizado cada vez más en diferentes procesos industriales, sus aplicaciones principales son en las siguientes ramas: manufactura de polímeros, teñido de fibras, estabilización de diversos productos, blanqueado de fibras, fotografía, industria farmacéutica y algunas otras ramas industriales.

Su principal función radica en que actúa como agente reductor, resultando además un buen estabilizador de diferentes productos. Año con año se descubren nuevas aplicaciones de este producto, uno de estos casos es el desarrollo de solventes, así como las impresiones sobre componentes de óxidos metálicos.

En las ramas industriales donde se utiliza más ampliamente la rongalita son la de manufactura de polímeros y el teñido de textiles. En años futuros se espera que la elaboración de patentes de uso aumente debido al extenso uso que -



puede dársele a este producto principalmente por su característica de agente reductor.

### 3.1.- PRINCIPALES PAISES POSEEDORES DE PATENTES DE USO.

En la elaboración de patentes de uso, como se puede observar en la fig. 3.1, los Estados Unidos están a la cabeza, ya que tienen el 28.38% del total, seguido por Japón con el 21.89% y de Alemania Federal con 17.91%, Inglaterra con 9.45% y la URSS con 8.45%. Estos son los principales países poseedores de las patentes de uso de la rongalita pero existen también algunos otros como Francia, Bélgica, Los Países Bajos, Suiza, Rumania, Alemania Democrática y Polonia, además hay algunas otras patentes registradas como Europeas sin especificar a que país pertenecen. En la tabla 3.1 se enlistan todos los países antes mencionados así como el número de patentes registradas en cada uno de ellos por período.

Otro dato importante que debemos hacer notar, es que las patentes de uso de la rongalita empezaron a aparecer en el año de 1948, aunque este compuesto ya se producía desde 1908 y era utilizado en Alemania para el teñido de fibras.

En lo referente a los usos específicos en cada rama industrial por países, tenemos que las patentes que se han desarrollado utilizando la rongalita como catalizador en la manufactura de polímeros por países son los siguientes: Estados Unidos con 12 patentes, Inglaterra 4 y Japón 4; para el blanqueado de telas: Estados Unidos ha desarrollado

distribucion porcentual de  
países propietarios de  
patentes de uso

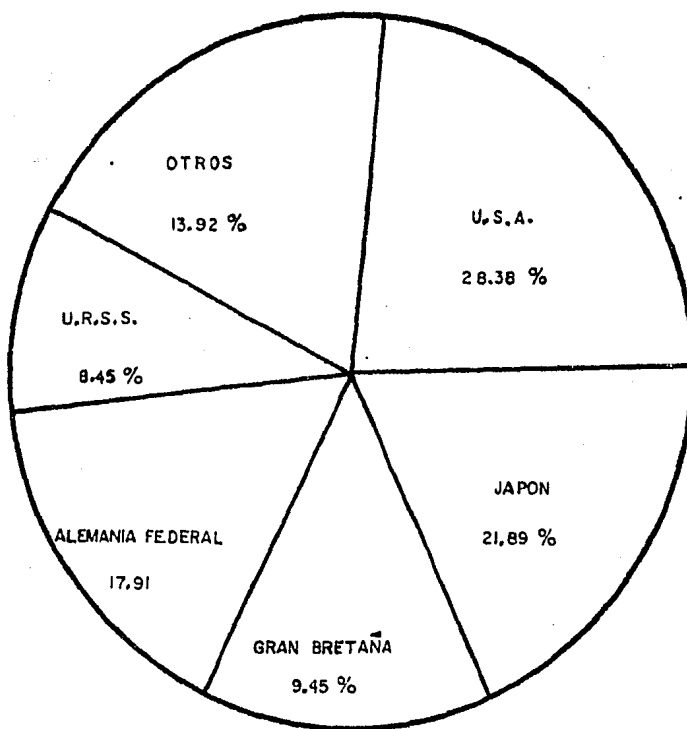


figura 3.1



ESTUDIO TECNICO PARA  
LA PRODUCCION DE  
FORMALDEHIDO  
SULFOXILATO DE SODIO

patentes, Japón 5 y Alemania Federal 4; en cuanto al uso de la rongalita como agente reductor de colorantes para el teñido de fibras, Estados Unidos ha registrado 8 patentes, Japón 7 y la URSS 3; en el campo de la impresión, Japón tiene 3 Alemania Federal 2 y la URSS 1 sola patente. Se han mencionado aquí únicamente los tres principales países que han desarrollado patentes de uso en cada una de las áreas más importantes donde se aplica la rongalita, pero hay otros países que también han desarrollado y patentado procesos en los que interviene dicho compuesto (ver Anexo 3).

Hay que indicar que los dueños de las patentes son por lo general empresas privadas, y entre las principales tenemos a Basf (Alemania Federal), Mitsubishi Paper Mill Ltd. -- (Japón), Mitsubishi Rayon Ltd. (Japón), Ciba-Geigy (Alemania Federal) y Pfizer Inc. (Alemania Federal). Mientras que en otros países como la URSS, Rumania y Checoslovaquia las patentes son de propiedad estatal.

Como puede observarse, los países poseedores de las patentes de uso del sulfoxilato formaldehído de sodio son los países occidentales industrializados, principalmente Estados Unidos, Japón, Alemania Federal e Inglaterra, en los cuales se han registrado el 77.63% del total de las mismas.

Se ha estimado que hasta 1972 dos países, Estados Unidos e Inglaterra eran los más importantes en el desarrollo de patentes de uso del sulfoxilato formaldehído de sodio con 29 y 13 respectivamente, pero a partir de ese año se deja ver un cambio donde Japón, Alemania Federal y la URSS pasan

a ser los países más importantes en este aspecto, como se -- puede observar en la tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Total de patentes de uso por país y por --- período.

PAIS	PERIODOS			Total
	1948-1960	1961-1970	1971-1985	
Estados Unidos	13	13	21	47
Japón	-	3	41	44
Alemania Fed.	1	6	29	36
Inglaterra	8	7	4	19
URSS	1	2	14	17
Francia	-	5	4	9
Patente Europea	-	-	7	7
Bélgica	-	5	1	6
Países Bajos	-	2	2	4
Rumania	1	1	2	4
Alemania Dem.	-	-	3	3
Checoslovaquia	-	-	2	2
Polonia	-	-	1	1
Total	<u>23</u>	<u>45</u>	<u>132</u>	<u>201</u>

Fuente: Elaboración propia (a partir de Chemical Abstracts)

### 3.2.- CLASIFICACION Y ANALISIS DE LOS USOS DEL SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO.

En esta parte se presentarán y analizarán los usos más importantes que se le dan al sulfoxilato formaldehido de sodio. Como se puede observar en la fig. 3.2 donde se muestran los porcentajes de dichos usos, la rongalita se utiliza en mayor proporción (37.97%) como catalizador en la polimerización, en segundo lugar se aplica a la industria textil donde se utiliza en el teñido de diversas fibras y en el blanqueado de tela cuyo porcentaje es de 10.13%. Después de estas aplicaciones que son las más importantes, lo tenemos como estabilizador (7.48%), como blanqueador (7.96%), en la industria fotográfica (6.47%). Estos son las principales aplicaciones del sulfoxilato formaldehido de sodio, pero también tiene diversos usos en la industria farmacéutica, la industria maderera, la industria eléctrica, la preparación de herbicidas, etc.

La contribución de la rongalita en las mezclas reaccionantes, ya sea, en polimerización, teñido, blanqueado, estabilización, etc., varía de 1 a 5% del total de la mezcla. La característica que se utiliza de la rongalita es su poder como agente reductor.

A continuación se darán más detalles de los usos que tiene este compuesto en cada una de las áreas arriba mencionadas:

#### 3.2.1.- Polimerización.

La principal aplicación de la rongalita radica en que -

## distribucion porcentual de los usos de la rongalita

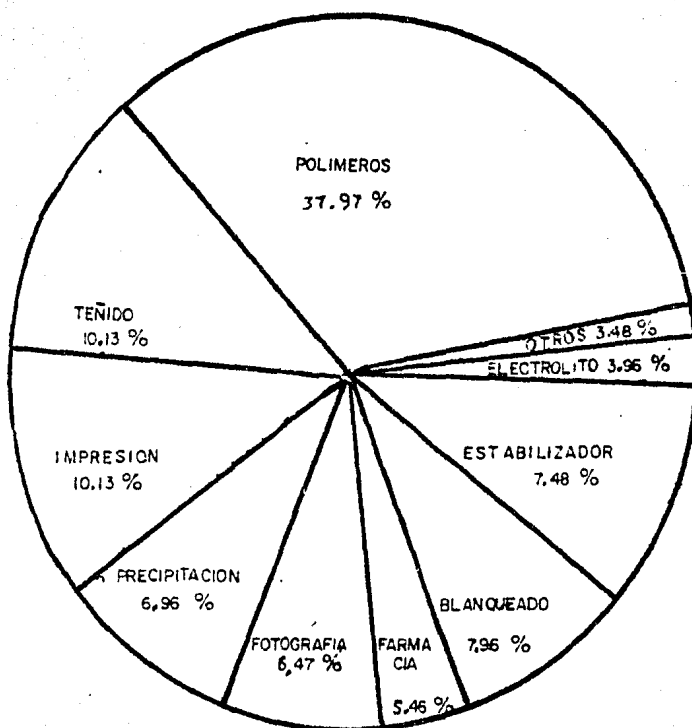


figura 3.2



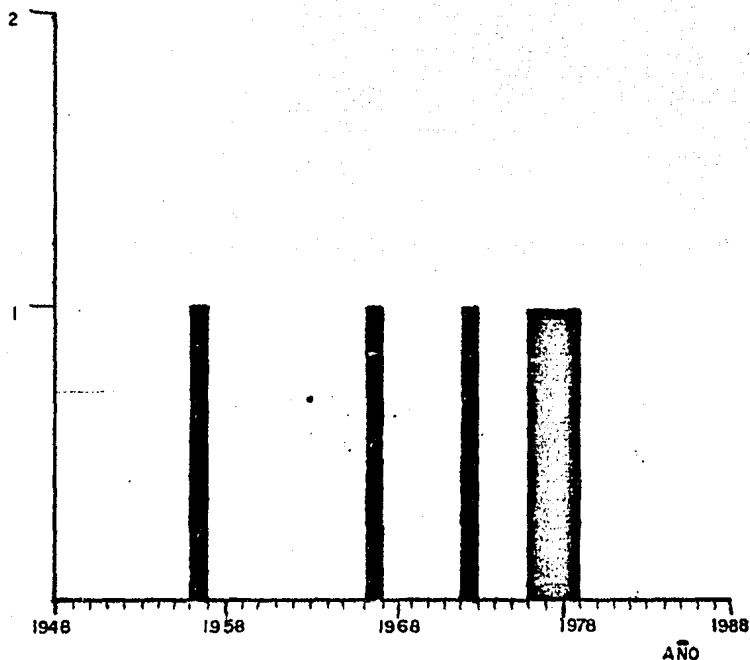
ESTUDIO TECNICO PARA  
LA PRODUCCION DE  
FORMALDEHIDO  
SULFOXILATO DE SODIO

actúa como catalizador de la polimerización, especialmente - para la producción de hules sintéticos: polímeros de butadieno-estireno, compuestos de acrilonitrilo y compuestos de vinilo como policloruro de vinilo.

3.2.1.1.- Polímeros de butadieno-estireno.- La producción de este polímero empezó a desarrollarse a partir de la segunda guerra mundial, debido a la escasez de hule natural y a la necesidad de sustituirlo. La mayoría del presente conocimiento sobre los polímeros, está basado en las investigaciones realizadas principalmente en los años que van de 1940 a 1950, en los que se desarrolló el proceso de polimerización llamado "proceso en caliente" que se realizaba a  $50^{\circ}\text{C}$  y la conversión del polímero se llevaba a cabo de 5 a 6% cada hora, dando un rendimiento de 70 a 75%, a razones de conversión más altas se obtenían polímeros con propiedades físicas inferiores a las deseadas por lo que se trataron de hacer mejoras a los procedimientos mediante la adición de nuevas sustancias para mejorar las propiedades del producto final. Una de las mejoras más importantes que se realizaron aproximadamente en 1947 fué la utilización de sistemas iniciadores de la polimerización con radicales más activos, lo que permitió realizar la polimerización a temperaturas mucho más bajas -- ( $5^{\circ}\text{C}$ ) con altas razones de conversión, al describirse este nuevo procedimiento muchas plantas fueron remodeladas para producir el hule sintético mediante "el proceso en frío", - este nuevo proceso difiere del anterior, principalmente, en la

# gráfica 3.1 catalizador en la polimeriza cion de compuestos de bu- tadieno

No. DE PUBLICACIONES



fuente: chemical abstract (1907-1984)

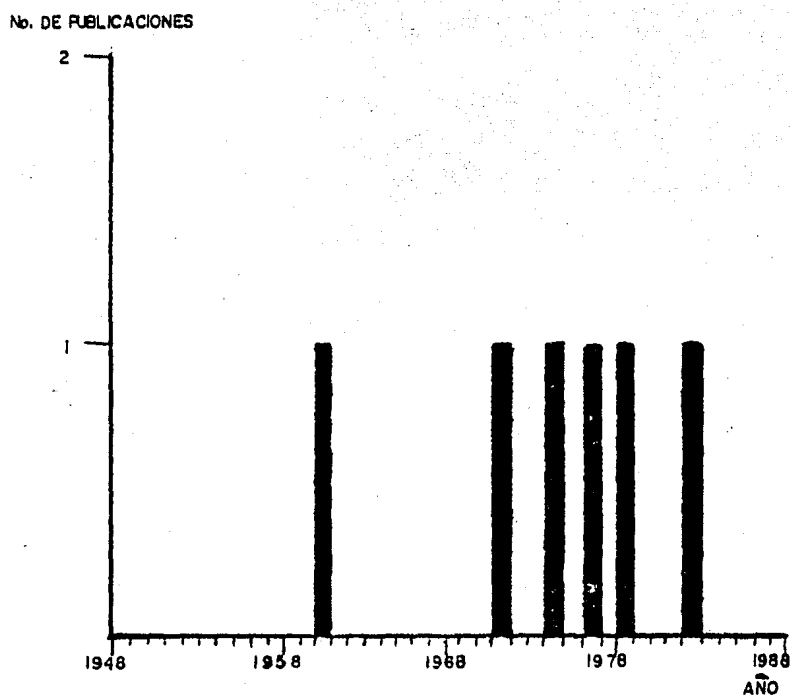


composición de la solución que se utiliza como iniciadora - de la polimerización, la cual está formada fundamentalmente por una sal de ácido etilendiamintetracético y sulfoxilato - formaldehído de sodio, éste último se utiliza en cantidades no mayores de 5% en peso con respecto a la solución total - del polímero. En la gráfica 3.1 podemos observar la cantidad de patentes que se han publicado referentes a la utilización del sulfoxilato formaldehído de sodio como catalizador en la polimerización de compuestos de butadieno (hule sintético). En el Anexo 2 se encuentran listadas las patentes elaboradas para la producción de polímeros utilizando rongalita como ca talizador.

3.2.1.2.- Polímeros de acrílonitrilo.- Los monómeros de acrílico son polimerizados en un sistema que contiene sulfoxilato formaldehído de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  y peróxidos. Por ejemplo, a una solución acuosa que contiene 10% de ácido acrílico de la oxidación catalítica de propileno se le hizo burbujear nitrógeno y se calentó a  $45^\circ\text{C}$ . Cuando se agregaron 0.08 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 0.04 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y 0.008 g de sulfoxilato - formaldehído de sodio, la polimerización empezó en 4 horas y se obtuvo un polímero con un peso molecular de 14 000 en 6 - horas con un 94% de rendimiento, sin utilizar el sulfoxilato se obtenía un polímero con un peso molecular de 15 000 con - un 90% de rendimiento (había menos control en la obtención - de un polímero con peso molecular menor).

Las mezclas de persulfatos y formaldehído sulfoxilato - de sodio se usan como catalizadores en las soluciones de po-

### gráfica 3.2 catalizador en la polimerización de compuestos de acrilonitrilo



fuelle: chemical abstract (1907-1984)

limerización de acrilonitrilo que se realiza en dos pasos pa  
ra dar polímero de gran blancura y útiles para preparar fi--  
bras con 83% de reflectancia a 480 m $\mu$ , fuerza tensil de 3.3  
g/cm<sup>2</sup> y un alargamiento de 33% antes de romperse.

En la gráfica 3.2 se presentan las patentes de uso pu--  
blicadas para la polimerización de compuestos de acrilonitri  
lo utilizando como catalizador la rongalita.

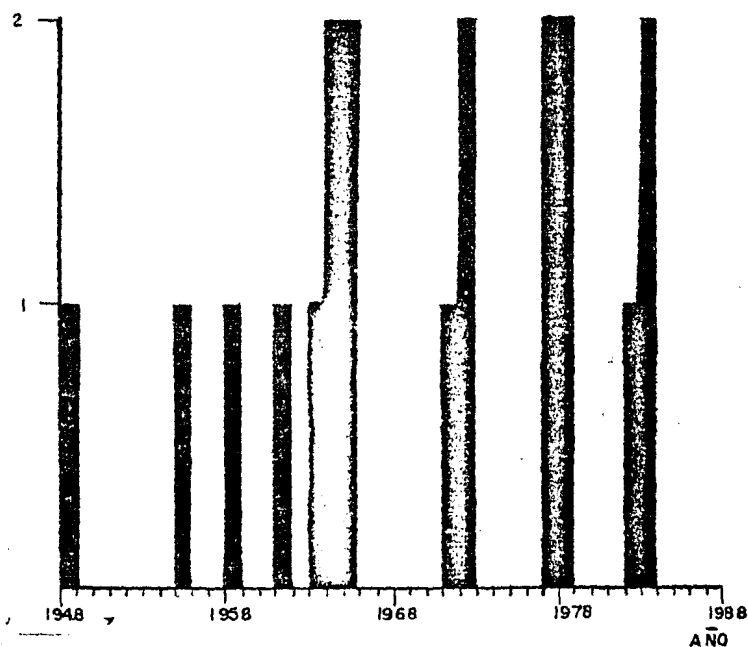
También se han logrado producir hules resistentes a los  
aceites y solventes, los cuales contienen 50-55% de acriloni  
trilo con un peso molecular promedio de 380 000 y con una -  
fuerza tensil de 210 kg/cm<sup>2</sup>; se manufacturan utilizando como  
catalizadores peróxido, rongalita y sulfato ferroso para ob-  
tener una conversión del 90-95% sin ramificación de cadena.

3.2.1.3.- Polímeros de vinilo.- La polimerización de -  
muchos compuestos de vinilo procede relativamente lenta y a  
menudo da como resultado polímeros inestables a la luz. Au--  
mentando la temperatura, se incrementa la producción pero da  
ña la calidad del producto. Estas desventajas pueden evitar-  
se si la polimerización se lleva a cabo utilizando (0.05-5%)  
de azo-compuestos que forman radicales libres en presencia -  
de 0.1-5% de agentes reductores tales como rongalita. Por -  
ejemplo, se recomienda un sistema iniciador cuaternario for-  
mado por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-ácido ascórbico-sulfoxilato formaldehido de so  
dio-CuSO<sub>4</sub> para obtener una rápida polimerización de cloruro  
de vinilo.

Si se requiere preparar policloruro de vinilo para la -  
manufactura de fibras resistentes al fuego, se utiliza clo--

### gráfica 3.3 catalizador en la polimerización de compuestos de vinilo

No. DE PUBLICACIONES.



fuelle: chemical abstract (1907-1984)

ruro de vinilo a  $25^{\circ}\text{C}$  y pH menor de 7 en presencia de iniciadores redox que contienen peróxido de hidrógeno, cobre, EDTA cloruro de litio y sulfoxilato formaldehído de sodio.

En la gráfica 3.3 se presentan las patentes que han sido publicadas con respecto a la polimerización de compuestos de vinilo utilizando como catalizador rongalita.

### 3.2.2.- Teñido de fibras sintéticas y naturales.

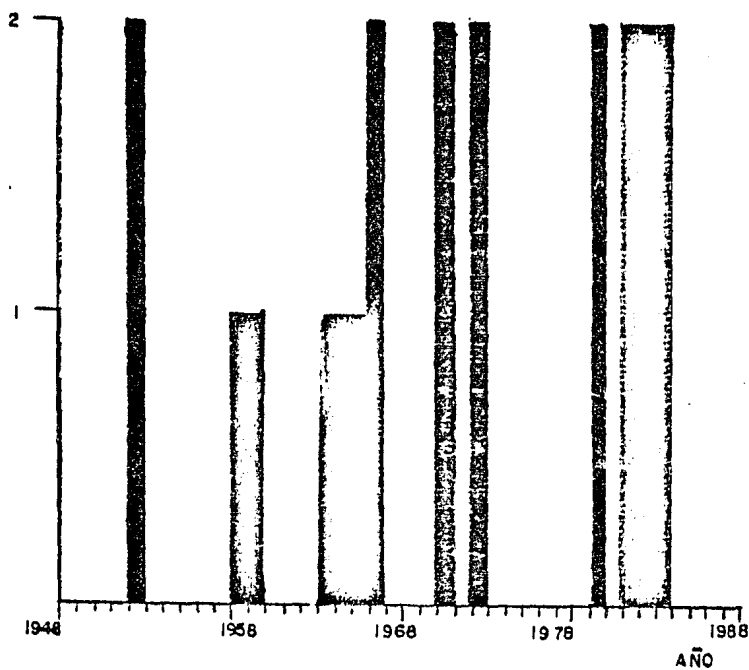
En el proceso de teñido de fibras se utiliza la rongalita como agente reductor de los colorantes, especialmente de los llamados colorantes de tina.

Por ejemplo, 100 partes de tejido de polivinilo-celulosa fué remojado en una mezcla de C.I. violeta de tina 90.9, C.I. azul de tina 40.1 y 99 partes de agua a  $85^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos, después se le agregó una solución de NaOH 10 partes, - glucosa 2 partes y 1 parte de agente reductor formado por - 80 partes de  $\text{HOCH}_2\text{Na}$ , 15 partes de sulfoxilato formaldehído de sodio y 5 partes de hexametiltetramina, y 73 partes de - agua se calienta la mezcla y el tejido a  $85^{\circ}\text{C}$  durante 45 minutos y se obtiene un excelente teñido.

También como ejemplo pondremos un proceso de teñido para fibras de polipropileno. Antes del teñido, las fibras de polipropileno se tratan con una solución acuosa que contiene un agente reductor de colorantes de tina bastante efectivo tanto en soluciones ácidas como neutras. Las fibras fueron teñidas en un baño de colorante a un pH ácido de 4-6. El teñido se llevó a cabo en el punto de ebullición, y subsecuentemente la fibra fué oxidada en un baño separado para de

## gráfica 3.4 teñido

No. DE PUBLICACIONES



fuente: chemical abstrac (1907 - 1984)

sarrollar la forma oxidizada del colorante. El agente reductor utilizado en el tratamiento fué sulfoxilato formaldehido de sodio. Este fué utilizado en el baño de teñido, pero también otros agentes puede utilizarse como el sulfoxilato formaldehido de zinc o el dióxido de tiourea. Los colorantes -- utilizados eran derivados quinoides. Las fibras teñidas presentaban excelente resistencia al lavado en seco y buena estabilidad del color.

El la gráfica 3.4 se presenta el número de patentes de uso publicadas en el teñido de fibras utilizando rongalita - como agente reductor.

### 3.2.3.- Blanqueado.

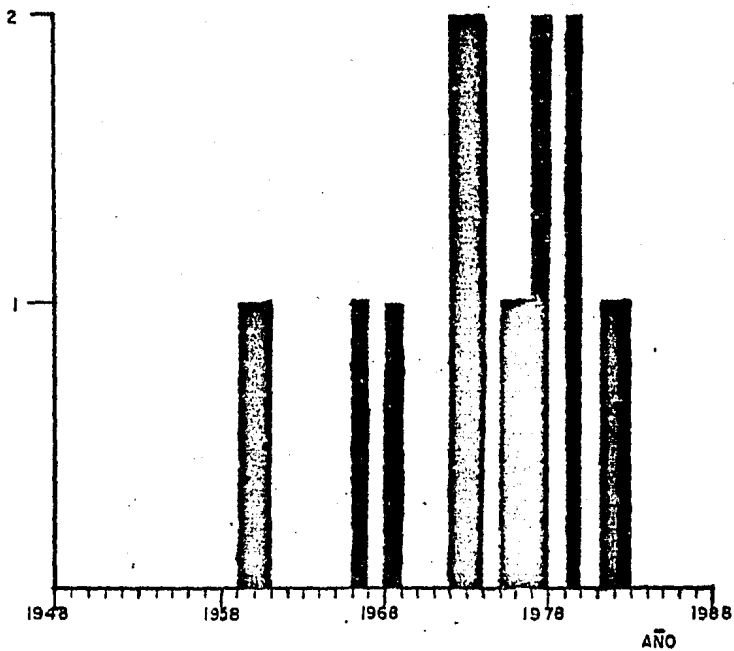
La rongalita se utiliza en el blanqueado de la pulpa - de madera o de las fibras de celulosa así como de diversas fibras textiles.

La pulpa de madera se calienta de 20 a 40 minutos con - agentes blanqueadores de 70-80°C a 3-10% de pulpa concentra- da y se utilizan como agentes reductores trilon B 0.5-1.5% y rongalita 0.5-1.5% con respecto a la fibra seca, (% en peso).

Existe también un método de blanqueo del algodón donde simultáneamente se limpia y se blanquea mediante los siguientes pasos: El algodón se limpia con una solución acuosa que contiene hidróxido de sodio 20 g/l, formaldehido sulfoxilato de sodio 6 g/l, tripolifosfato de sodio 8 g/l y un surfactante a 110°C por 30 min. se obtiene así un excelente - blanqueado. Si se compara con algodón blanqueado sólo con - NaOH sin utilizar rongalita y dándole a este blanqueado un -

# grafica 3.5 blanqueado

No. DE PUBLICACIONES



fuelle: chemical abstract (1907-1984)



valor de 100, el que se obtiene al utilizar la mezcla arriba señalada tendrá un valor de 163-165.

En la gráfica 3.5 se presentan el número de patentes de uso publicadas para el blanqueado utilizando rongalita.

#### 3.2.4.- Farmacia.

En el área de farmacia tenemos a la rongalita formando parte de mezclas antituberculosas y en antibióticos.

El sulfoxilato formaldehído de sodio se utiliza en la preparación de medicamentos que sirven para evitar el crecimiento de los bacilos de Koch y Hensen, se utiliza en todas las formas de tuberculosis y lepra en forma de tabletas que contienen 50 mg, supositorios que contienen 300 mg o inyecciones de 3. cc que contienen 150 mg de rongalita.

Las mezclas antituberculosas contienen:

15 g de Na-p-aminosalicilato

500 mg de  $\text{NaHCO}_3$

300 mg de sulfoxilato formaldehído de sodio (antioxidante)

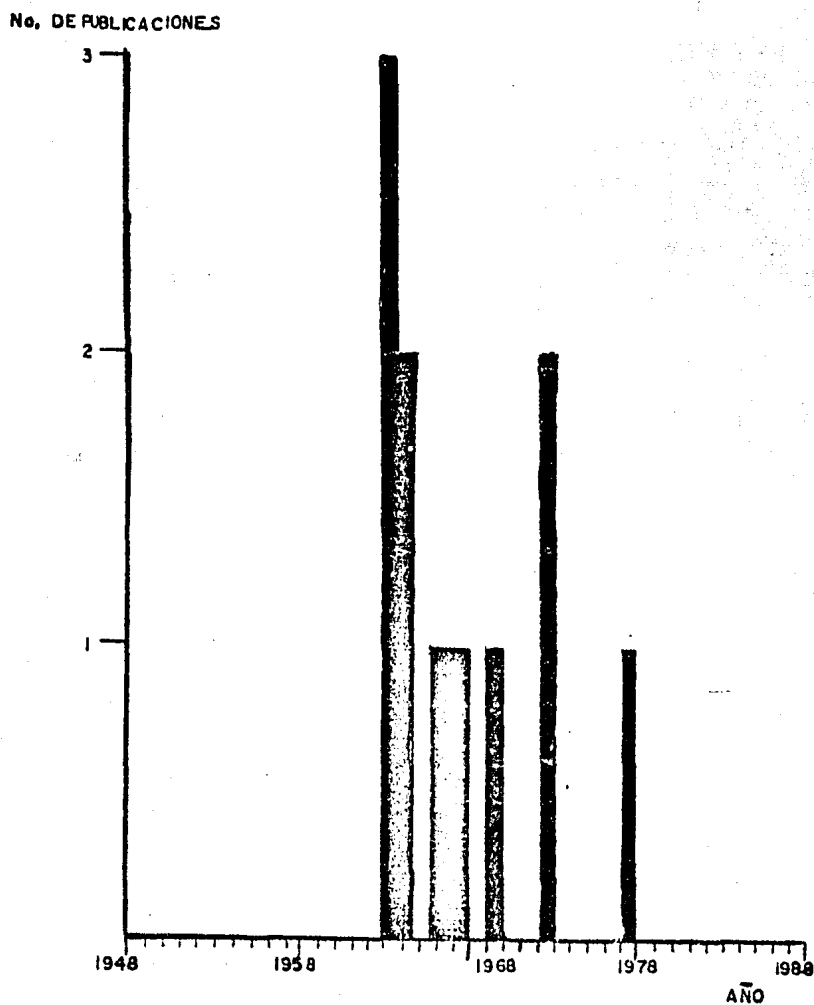
500 mg de vinilpirrolidona

sales de etionamida

el pH de la mezcla es de  $6.9 \pm 0.05$

Otro de los compuestos que pueden prepararse utilizando el sulfoxilato formaldehído de sodio es el  $\text{N}^2$ -(Sulfinometil)isoniazid que se lleva a cabo disolviendo 13.7 g de isoniazid en etanol y adicionando 12 g de una solución acuosa de rongalita y refluendo durante 1 hora a  $70^\circ\text{C}$ . Después de precipitado obtenemos  $\text{N}^2$ -(Sulfinometil)isoniazid en forma de microcristales amarillos que descomponen a  $245^\circ\text{C}$ . Este com--

## gráfica 3.6 farmacia



fuelle: chemical abstrac (1907-1984)

puesto farmacéutico es un antituberculoso muy efectivo, tiene baja toxicidad y no hidroliza en la sangre después de la absorción intestinal inhibiendo el crecimiento de los bacilos de Koch y Hensen.

En la gráfica 3.6 se presenta el número de patentes de uso publicadas con respecto al uso farmacéutico de la rongalita.

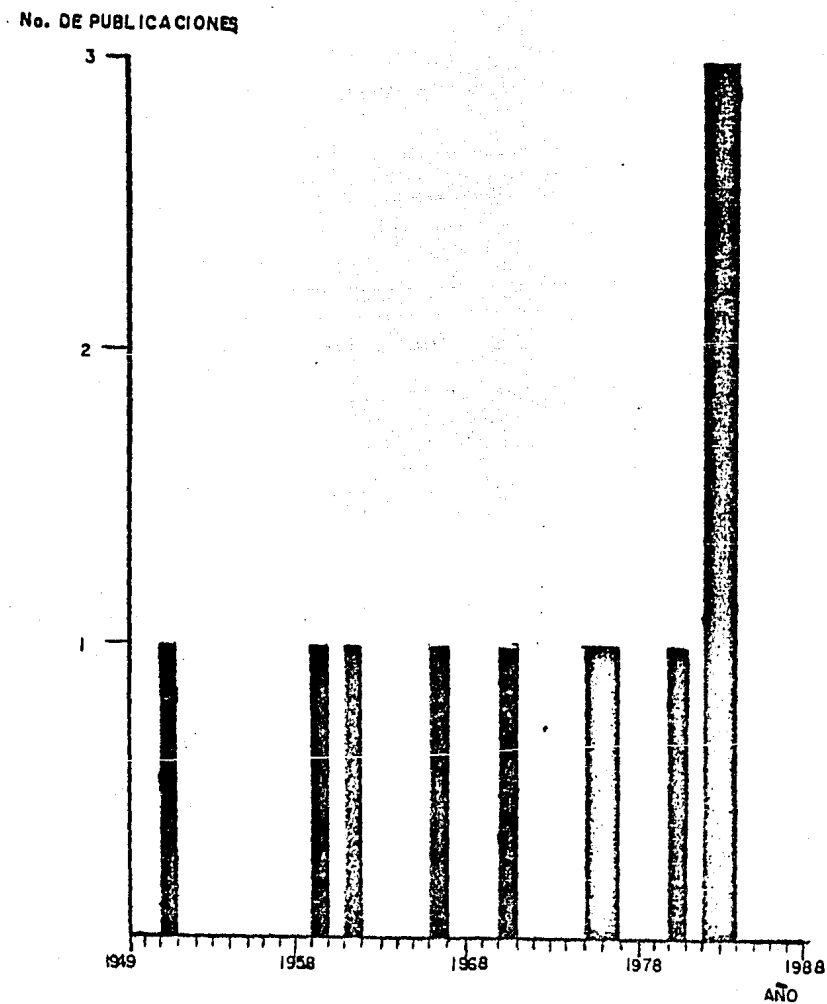
### 3.2.5.- Impresión.

Imprimir es estampar en un papel u otra materia las letras o las formas. Como ejemplo podemos poner la impresión de fibras sintéticas donde se utiliza la rongalita:

Compuestos conteniendo sulfoxilato formaldehído de sodio o nitrilo-metanesulfinato 5 partes, hexametilén-tetramina y antraquinona 0-20 partes en peso son utilizados como agentes descargantes en la impresión del acetato, poliamidas y fibras poliéster.

La rongalita a menudo es utilizada junto con un álcali para la impresión de mezclas poliéster-rayón con colores patrones. De este modo, mezclas 50:50 poliéster-rayón se tiñeron con colores patrones, esto es, con un licor conteniendo Diamira amarillo GR 1.5%, Diamira roja BB 1.0%, y Diamira negra B 7.0% con respecto al peso de la fibra, por 60 min. a una temperatura de 50°C. Para llevar a cabo una impresión de excelente calidad sobre las fibras, éstas se tratan con 0.2-1.0 gramos de cobalto o nitrato de cobalto por kg de fibra y una mezcla de sulfoxilato formaldehído de sodio y dimetil-glioxima (0.24-1.0 g/kg de fibra seca).

## gráfica 3.7 impresión



fuelle: chemical abstract (1907 - 1984)

En la gráfica 3.7 se puede observar la cantidad de patentes de uso publicadas en diferentes años con respecto al proceso de impresión en diferentes materiales.

### 3.2.6.- Estabilización.

La rongalita se utiliza para estabilizar diversas sustancias como el piretro, los colores de los polímeros de acrilonitrilo, los antibióticos como la tetraciclina o soluciones de índigo-carmin, y soluciones parenterales de vitamina B<sub>1</sub> y B<sub>6</sub>.

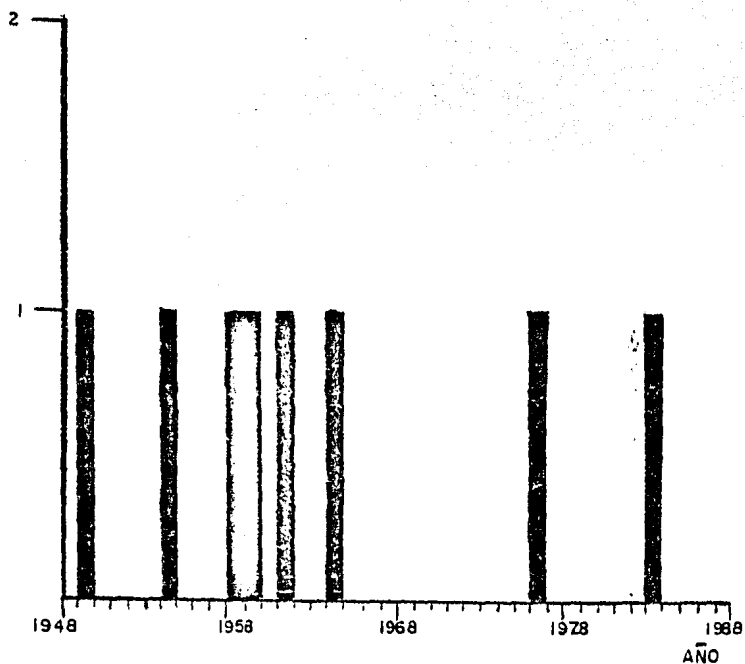
El piretro es estabilizado en contra de la pérdida de sus propiedades como insecticida mediante la adición de una sustancia capaz de liberar el HCHO y una sal de un oxígeno de azufre que tenga propiedades reductoras (la rongalita). Por ejemplo, una mezcla de 700 g de 1:2 trioximetileno y NaHSO<sub>3</sub> se roció en una tonelada de piretro, y menos del 5% del piretro se perdió en varios meses. En lugar del NaHSO<sub>3</sub> se puede utilizar el sulfoxilato formaldehído de sodio para obtener una pérdida aún menor de piretro.

Para estabilizar el color de los polímeros de acrilonitrilo así como de otros polímeros y evitar la formación de colores indeseables en las soluciones poliméricas, se utiliza la presencia de un agente reactivo formado por el sulfoxilato formaldehído de sodio y ácido bencenosulfónico.

Para llevar a cabo la estabilización de la tetraciclina se utiliza una combinación de sulfoxilato formaldehído de sodio y tioglicerol a razón de 5:2.

## grafica 3.8 estabilizador

No. DE PUBLICACIONES



fuente: chemical abstract (1907-1984)

Las sales de índigo carmín son estabilizadas agregando 0.05% en peso de rongalita, y ya que ésta es estable a un -- pH de 6-9, es necesario agregar 0.1% de una solución de ci-- trato de sodio para obtener las condiciones necesarias, las sales de índigo carmín así tratadas pueden durar hasta 1.5 - años almacenadas a temperatura ambiente y 6 meses a 75°C.

En la gráfica 3.8 se indica la cantidad de patentes pu- blicadas en las que la rongalita es utilizadas como agente - estabilizador.

### 3.2.7.- Fotografía.

En la fotografía, se utiliza la rongalita para obtener un revelado con alto contraste, y se utiliza una mezcla que contiene:

Sulfoxilato formaldehído de sodio	69 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	8 g
Carbonato de sodio hidratado	70 g
Hidroquinona	18 g
KBr	3 g
Agua	1 lt.

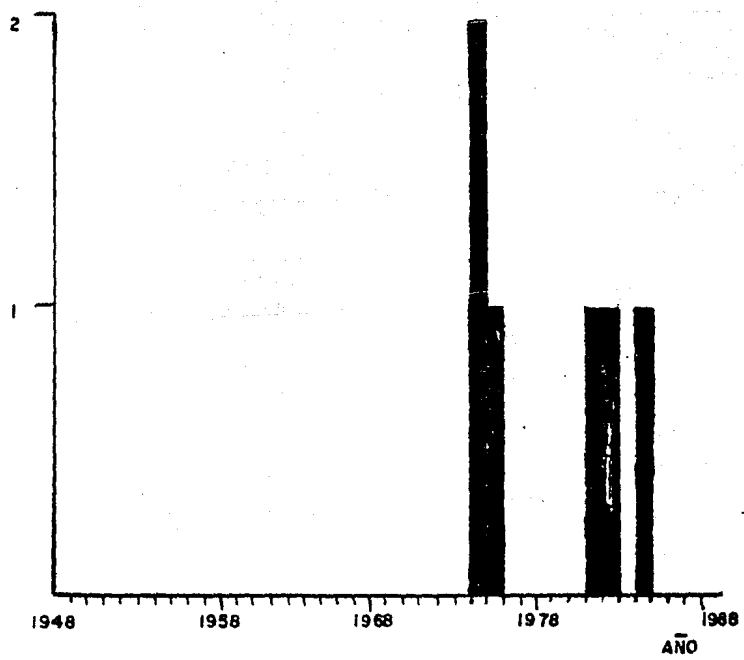
En la gráfica 3.9 se presenta el número de patentes pu- blicadas donde la rongalita es utilizada en el área de foto- grafía.

### 3.2.8.- Soluciones electrolíticas.

Muchas disoluciones acuosas, especialmente las de sus-- tancias orgánicas (azúcar, glicerina, alcohol) son malas con-- ductoras de la electricidad, pero muchas otras conducen muy-

# grafica 3.9 fotografia

No. DE PUBLICACIONES

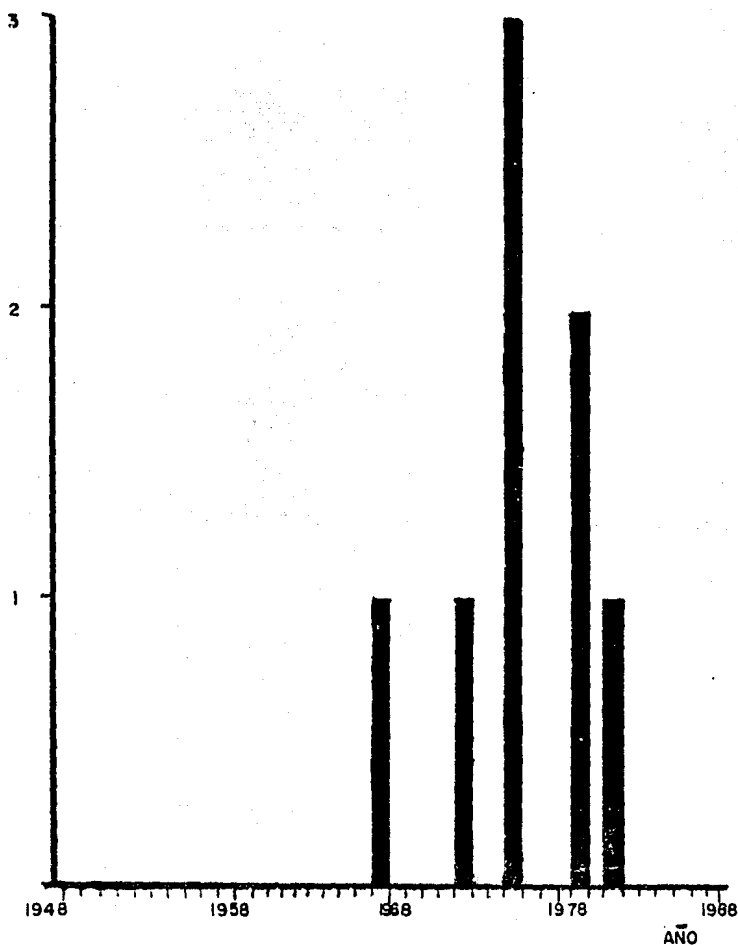


fuelle: chemical abstract (1907-1984)



## gráfica 3.10 investigación electrolítica

Nº DE PUBLICACIONES



fuente: chemical abstract (1907 - 1984)

bien la corriente eléctrica, aquí se incluyen la mayoría de las disoluciones de los ácidos (clorhídrico, acético, etc.) bases (hidróxido sódico, cálcico, etc.) y sales (cloruro sódico, potásico, etc.). La explicación de la gran conductividad eléctrica de estas disoluciones sugiere que una parte o la totalidad del soluto, está presente bajo la forma de iones separados que transportan cargas positivas o negativas, más bien que en forma de moléculas. Se considera que la rongalita presenta estas características, por lo que se le utiliza en la preparación de soluciones electrolíticas para diversos fines, uno de los cuales es la preparación de un medio de registro electrolítico.

El método para la preparación de un medio de registro electrolítico se describe a continuación: El medio es una hoja impregnada que contiene entre 25-50% por peso de una solución conductora electrolítica de una sal de aldehído. La fórmula de la solución electrolítica es:

sulfoxilato formaldehído de sodio	6 g
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	15 g
$\text{NaHCO}_3$	2 g
$\text{H}_2\text{O}$	100 g

El número total de patentes de uso del sulfoxilato formaldehído de sodio (rongalita) que se registraron a partir de 1948 (año en que apareció la primera) hasta 1985 son 201, de las cuales 80 son de polimerización, 16 de blanqueado, 21 de teñido, 16 de impresión, 14 de precipitación, 11 de fotografía, 15 para estabilización, 13 en farmacia, 8 de electro

litos y 7 patentes de diversos usos. En el Anexo 3 se da un listado de las patentes de uso registradas, el año en que -- aparecieron, la compañía, el autor, el país a que pertenecen el número de patente así como el área industrial a la que -- pertenece cada una de ellas.

En conclusión puede decirse que la ronalita por ser -- un químico fino, siempre es utilizado en pequeñas cantidades como se ha podido observar en los ejemplos dados anterior--- mente.

Aunque cada vez se descubren nuevas áreas de aplicación por lo que se espera que en los próximos años su uso aumente apareciendo nuevas patentes de uso sobre todo en los países industrializados.

El país donde se han realizado más patentes de uso son los Estados Unidos (47 patentes) pero en los últimos años -- Japón se a situado a la cabeza de ese aspecto dejando atrás a los Estados Unidos, esto último puede comprobarse al ob-- servar que en el período de 1971-1985 Japón ha registrado 41 patentes mientras que los E.U. sólo 21.

Por otro lado, se pudo saber que los principales susti-- tutos del sulfoxilato formaldehido de sodio son: el hidrosul-- fito de sodio, el formaldehido de zinc, el sulfato de sodio y en menor proporción el dióxido de tiourea. Sin embargo --- muchas veces se prefiere al sulfoxilato formaldehido de so-- dio por las caracterfsticas que le da al producto final.

## CAPITULO 4

## PROCESOS DE FABRICACION DEL SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO

En el presente capítulo se muestran los procesos de producción del sulfoxilato formaldehido de sodio a partir de 1908 - año en que apareció el primero - hasta los que se han desarrollado en los últimos años.

En la investigación llevada a cabo se pudo encontrar que los países que han desarrollado una tecnología para la producción del compuesto que nos ocupa han sido principalmente: Alemania, Japón, La Unión Soviética y Los Estados Unidos.

El país donde se iniciaron los experimentos para producir la rongalita fué Alemania, alrededor del año 1904, sin embargo, la primera patente fué registrada en Los Estados Unidos en 1908 y posteriormente aparecen patentes en Alemania y Japón. A partir de 1932 La Unión Soviética empezó a patentar sus procesos de producción, este país ha realizado estudios muy amplios e importantes sobre la rongalita, en particular en las últimas dos décadas, y como resultado los procesos más actualizados de producción son soviéticos.

En este capítulo se describirán brevemente los procesos

de producción a nivel laboratorio y a nivel industrial y en un capítulo posterior se describirán con más detalle algunos de ellos.

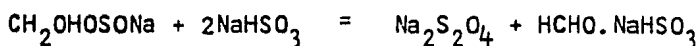
#### 4.1.- PROCESOS DE PRODUCCION A NIVEL LABORATORIO.

Los primeros ensayos que se hicieron para producir el sulfoxilato formaldehído de sodio se remontan a los años 1904-1905 en Alemania, aunque estos eran principalmente para la producción de sulfoxilato formaldehído de zinc, sirvieron como base para la producción del correspondiente compuesto de sodio. La mayoría de los primeros procesos fueron desarrollados por la compañía alemana Badische Anilin & Soda Fabrik y utilizaban como materia prima el sulfito de zinc, el formaldehído y polvo de zinc como agente reductor obteniendo así el sulfoxilato formaldehído de zinc que se utilizaba, principalmente, en la impresión y teñido debido a sus características de reductor del índigo y otros colorantes. Posteriormente se logró producir el sulfoxilato formaldehído de sodio; este compuesto tiene características similares y puede aplicarse también en la industria de los colorantes, como agente reductor, y en muchos otros campos como la industria de los polímeros, la industria farmacéutica, etc.

A continuación se numeran los principales estudios a nivel laboratorio que se han realizado en orden cronológico:

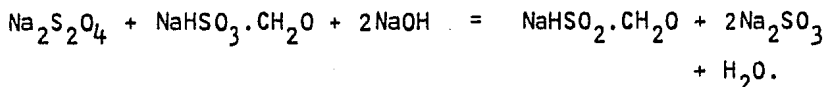
4.1.1.- En 1922, Frederick W. Heyl y Frank E. Greer describieron la preparación y propiedades del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  y pudieron comprobar que así como el hiposulfito sirve como materia

prima para la producción del sulfoxilato, éste también sirve para producir hiposulfito; los autores obtuvieron más satisfactoriamente los productos, primero produciendo sulfoxilato, el cual se purifica mediante cristalización. A partir del sulfoxilato puro se prepara el hiposulfito anhídrido mediante la reacción descubierta por Balzen:



El experimento original, sin embargo, llevó a la formación de cristales altamente inestables de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pero modificando el alcance de la reacción a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  arriba del punto de transición que es de  $52^\circ\text{C}$ , la sal anhidra se precipita, ya que este procedimiento no es tan económico como la producción directa de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  mediante la reducción de bisulfito con zinc, se ha adaptado mejor a la producción en laboratorio ya que el producto no requiere purificación siempre que esté libre de zinc.

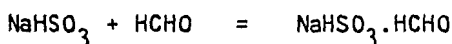
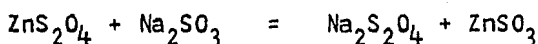
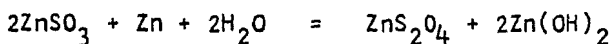
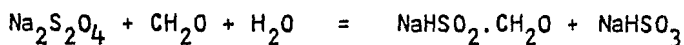
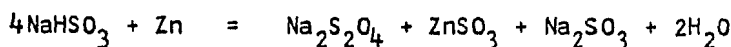
4.1.2.- En 1925, Ch. Sunder y Ch. Trossarelli obtuvieron sulfoxilato formaldehído de sodio mediante la adición del bisulfito formaldehído al hiposulfito en presencia de hidróxido de sodio, la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



en solución concentrada, los cristales de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  se pueden separar. Este proceso es de interés teórico pero no de inte-

rés comercial.

4.1.3.- Los soviéticos V.F. Postnikov y T.I. Kunin en 1940 prepararon la rongalita mediante la acción del polvo de zinc sobre el  $\text{NaHSO}_3$  en presencia de  $\text{CH}_2\text{O}$  acuoso. Se obtuvieron mejores resultados reduciendo el  $\text{NaHSO}_3$  en presencia de 1% de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a  $95^\circ\text{C}$ . Un exceso de bisulfito de sodio acuoso retarda la reacción sin incrementar la producción. Se han propuesto los siguientes mecanismos de reacción:



También se ha tratado de mejorar la calidad del sulfoxilato formaldehído de sodio variando las condiciones de reacción y algunos otros parámetros según se hace notar en los estudios que se realizaron y que a continuación se mencionan

4.1.4.- En 1954, Ciresica Huch, en Bucarest, realizó un estudio del control del proceso de la manufactura del sulfoxilato formaldehído de sodio, el cual reveló que pueden obtenerse conversiones teóricas en 4 horas mediante los siguientes pasos:

1.- El uso de cantidades estequiométricas de  $\text{CH}_2\text{O}$  y -

$\text{NaHSO}_3$  (el exceso de formaldehído retarda la reacción sin incrementar la producción).

2.- Manteniendo el pH durante la reacción a un valor menor de 7.7.

3.- Adicionando  $\text{CH}_2\text{O}$  a una mezcla de  $\text{NaHSO}_3 + \text{Zn}$ , invirtiendo así la secuencia de la reacción, que originalmente se lleva a cabo adicionando Zn a la mezcla ya formada de  $\text{CH}_2\text{O}$  y  $\text{NaHSO}_3$ .

4.- Haciendo más corto el tiempo de contacto entre el polvo de zinc y el  $\text{NaHSO}_3$  a 15-20 segundos.

5.- Aumentando la temperatura de reacción a  $97^\circ\text{C}$ , el pH alto, la adición de metales (Cu, Fe o Zn) y la adición de  $\text{CH}_2\text{O}$  (2-4%) ayuda a estabilizar el producto final.

Algunos de estos pasos han sido implementados en algunos de los procesos patentados.

4.1.5.- En la Unión Soviética se ha tratado de mejorar el proceso de producción haciendo otros cambios.

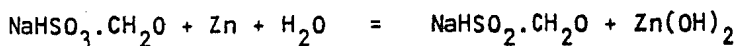
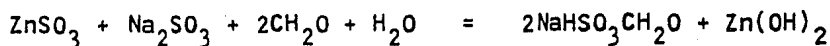
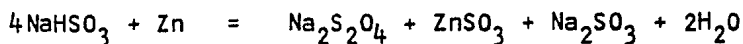
En 1961, T.I. Kunin y M.A. Vlasyuk del Instituto Ivanovo de Tecnología Química utilizaron molinos vibratorios para mejorar la producción de rongalita.

Tomando en cuenta que la dispersión del polvo de zinc juega un papel importante en la obtención del sulfoxilato formaldehído de sodio, y todos los métodos en los que el ZnO es removido de las partículas y en los cuales las partículas de zinc metálico incrementan la razón de producción del proceso y el grado de utilización del zinc. Para determinar el



efecto del Fe metálico en esos procesos, una gran cantidad de hierro y pedazos de acero se agregaron a un recipiente en el cual se lleva a cabo la reducción del  $\text{NaHSO}_3$ . El Fe metálico no afectará la razón de reducción del  $\text{NaHSO}_3$  con polvo de zinc. En la preparación de rongalita, la aplicación de un tipo de molino vibratorio con esferas de zinc da como resultado un incremento en la eficiencia del proceso y el grado de utilización de la materia prima (en comparación con el uso convencional de agitadores).

4.1.6.- Al inicio de la década de los sesentas, se propuso un nuevo mecanismo de síntesis de la rongalita en la Unión Soviética por V.V. Budanov y V.D. Kibenko del Instituto Ivanovo de Tecnología Química (lugar donde se han realizado los estudios más completos sobre la rongalita y sus aplicaciones); para estos investigadores, las principales reacciones en la producción de rongalita mediante el tratamiento de  $\text{NaHSO}_3$  con polvo de zinc a  $20-40^\circ\text{C}$  y subsecuentemente con  $\text{CH}_2\text{O}$  a  $100^\circ\text{C}$  son las siguientes:



El incremento en la razón de síntesis y la producción de rongalita como resultado de la presencia de álcali en el

$\text{NaHSO}_3$  son atribuidos a la prevención de la descomposición de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . La razón de reducción de  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  por el zinc se incrementa con la activación preliminar del zinc con  $\text{HCl}$  al 0.35 N;  $\text{AcOH}$  al 0.6 N o  $\text{NaOH}$  al 10 N.

En la formación de sulfoxilato formaldehído de sodio, la razón de la reacción fué fuertemente dependiente de la razón del área superficial del zinc en relación al volumen de la solución y dependiente en menor medida de la velocidad de mezclado en el rango de 148-655 revoluciones por minuto, en la que la reacción fué cinéticamente controlada. La energía de activación para la reacción fué de 24,500 cal/mol. El  $\text{Zn(OH)}_2$  que se forma tiende a inhibir la reacción al depositarse en la superficie del zinc.

También se ha estudiado el efecto de las impurezas en la razón de síntesis de la rongalita, llegándose a las siguientes conclusiones:

En presencia de cantidades mayores al 0.1% de  $\text{Na}_2\text{S}$  en el  $\text{NaHSO}_3$  utilizado como materia prima para la producción de rongalita, la producción de ésta se reduce de un 90 a un 60-65%, y con 0.1-0.6% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  la producción se reduce a un 70-75%. El efecto del  $\text{Na}_2\text{S}$  se atribuye a la formación de una capa de  $\text{ZnS}$  en el polvo de zinc lo cual interfiere en la acción reductora del zinc. Se piensa que el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  inhibe la producción de rongalita de manera similar, al reaccionar con ésta y producir  $\text{Na}_2\text{S}$ . Se recomienda que el  $\text{NaHSO}_3$  utilizado en la preparación de rongalita contenga menos del 0.01% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Por otro lado, la presencia de 0.005-0.1% de Fe en sus diferentes formas en el agua utilizada para formar la suspensión de zinc inhibe la producción de rongalita. Cuando se utilizan reactivos libres de impurezas, la producción es de 90% o más, mientras que con 0.015-0.1% de Fe como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  la producción es de 82-70%, con 0.01-0.09% de Fe como  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  o  $\text{FeSO}_4$ , la producción es de 82-60%. De manera similar, en presencia de 0.5% de Cu o Pb añadidos como  $\text{CuSO}_4$  o  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , la producción es de sólo 60-62%.

El cadmio no inhibe la producción de rongalita. Otras pruebas indican que la inhibición debida a Fe, Cu o Pb es un resultado de la reducción del área superficial del polvo de zinc debido a la producción de depósitos metálicos. La presencia de 4.7% de NaF o 3.1% de  $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$  en el agua disminuye de alguna manera el efecto inhibitor del Fe, presumiblemente debido a la formación de complejos de Fe en la solución.

Sumado a todo lo anterior, en el Instituto Ivanovo de Tecnología Química, se desarrolló el método electroquímico de obtención de rongalita, primero a nivel laboratorio y después fué patentado (Pat. 303,317) el cual se describe brevemente en la sección 4.2. En este Instituto se desarrolló también, el último de los procesos de producción que fué patentado en 1982 (Pat. 941,356).

Estos han sido los estudios a nivel laboratorio que se han realizado y publicado sobre la producción de sulfoxilato formaldehído de sodio (rongalita), y como se --

ha mencionado, algunos de ellos han servido como base para la obtención de procesos de producción que han sido patentados sobre todo en la Unión Soviética y otros sólo se han que dado como ensayos a nivel laboratorio al comprobarse que no tendrían éxito a nivel comercial.

#### 4.2.- PROCESOS DE PRODUCCION A NIVEL INDUSTRIAL

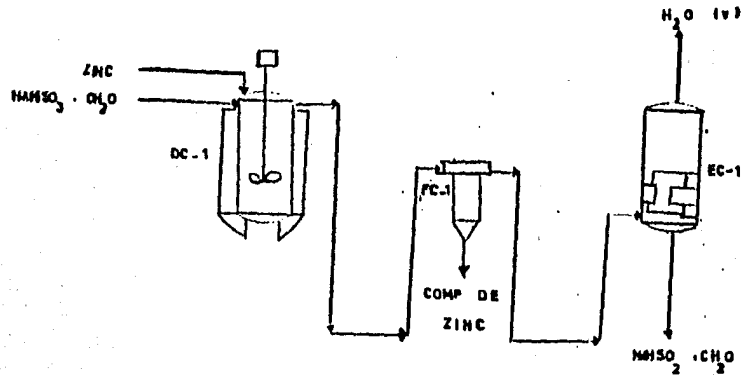
Paralelamente a los estudios de laboratorio realizados para probar nuevos procedimientos y para tratar de mejorar los ya existentes, fueron registradas diversas patentes de producción del sulfoxilato formaldehido de sodio, las cuales se describen a continuación en orden cronológico de aparición.

4.2.1.- Patente Nº 887,050 Estados Unidos 1908

Autores: Bruno R. Seifert y Otto W. Meyes

A pesar de estar registrada en los Estados Unidos, este proceso fué desarrollado en Alemania por la compañía Heyden Chemical Works.

Se obtuvo formaldehido sulfoxilato de sodio a partir de bisulfito formaldehido de sodio o hiposulfito de sodio utilizando como catalizador polvo de zinc que actúa como agente reductor; la solución que se forma se agita vigorosamente durante 3 horas y se calienta, cuando se ha llevado a cabo la reducción del bisulfito formaldehido de sodio, se filtra y después se evapora la solución para obtener así cristales de rongalita, el proceso se muestra en el diagrama 4.1.



- DC-1 REACTOR DE CONVERSION
- FC-1 FILTRO DE ZINC
- EC-1 EVAPORADOR - CRISTALIZADOR DE AONGALITA

DIAGRAMA 4.1  
 PATENTE 87050  
 EU 1908

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 87050 DE EU

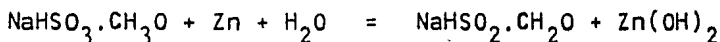


ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

4.2.2.- Patente N° 276,984                      Alemania    1914

Para la Compañía Farbwerke Vormals Meister -  
Lucius & Bruning.

Una solución de sulfito que contiene 38.8-39.4% de  $\text{NaHSO}_3$  y 1.1-0.25% de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y algunas impurezas, por medio de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  coloidal es transformada a una solución que contiene 50-65 g de  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  por cada  $100 \text{ cm}^3$ , por la ebullición de la mezcla durante unos minutos con  $\text{CH}_2\text{O}$ . Más tarde, puede removerse el exceso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por medio de filtración. El filtrado es entonces reducido con zinc esponja, la reacción es la siguiente:

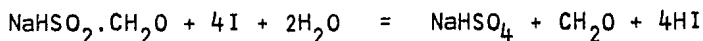


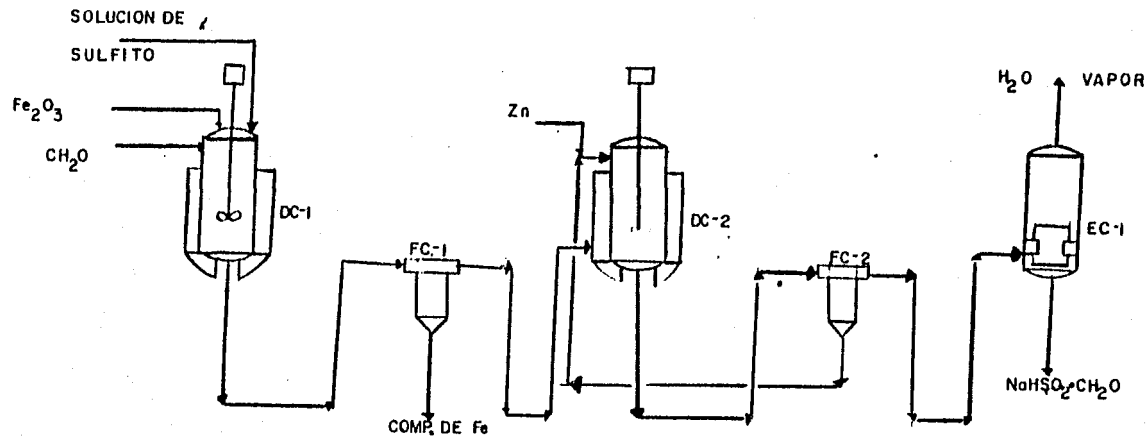
el zinc esponja es preparado mediante electrólisis de un baño alcalino.

El efecto de la reducción es un exceso de esponja en la solución de formalina-bisulfito, contenido en un recipiente para reflujo, la mezcla es vigorosamente hervida y agitada por espacio de 2-3 horas. La presencia de Fe en la esponja disminuye notablemente la capacidad reductora del zinc esponja, pero el Cu parece incrementarla.

Porciones del líquido se remueven ocasionalmente para probar el progreso de la reacción por el método yodométrico.

La rongalita es titulada en solución ácida, y la reacción producida es la siguiente:





DC-1 REACTOR DE BISULFITO FORMALDEHIDO DE SODIO  
 DC-2 REACTOR DE RONGALITA  
 EC-1 EVAPORADOR - CRISTALIZADOR  
 FC-1 FILTRO  
 FC-2 FILTRO

DIAGRAMA 4.2  
 PATENTE 276984  
 ALEMANIA FEDERAL 1914

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 276984 DE ALEMANIA FEDERAL

 LINAM	ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE FORMALDEHIDO SULFOXILATO DE SODIO
-----------	--

Cuando finaliza la reducción del formaldehído-bisulfito el zinc esponja remanente y el  $Zn(OH)_2$  formado se filtran - por succión y pueden usarse para regenerar el zinc esponja.

El filtrado contiene rongalita, la cual se obtiene en - forma de cristales mediante evaporación al vacío. Estos cris- tales después de ser secados con aire, contienen 95-97% de -  $NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot H_2O$ . Por recristalización y secado al vacío se - obtiene un 99% del producto deseado. Este proceso esta repre- sentado en el diagrama 4.2.

4.2.3.- Patente Nº 256,460                      Alemania      1914

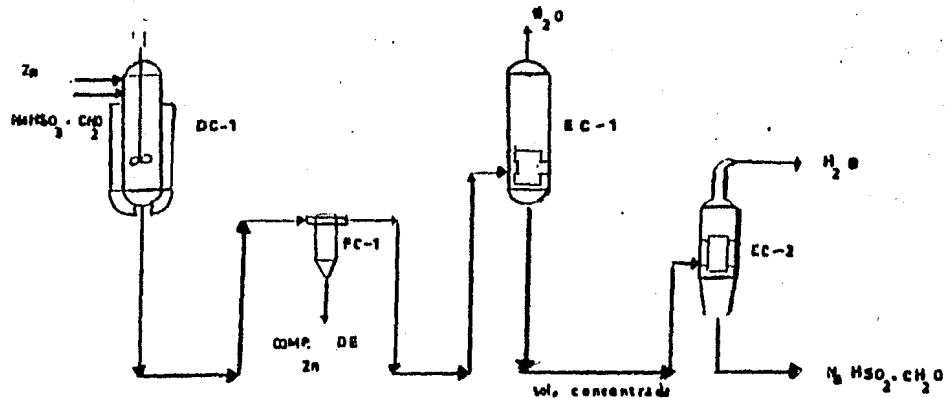
Para la Compañía Badische Anilin & Soda Fabrik  
in Ludwigshafen.

Como antecedentes a esta patente se encuentran las pa- tentes número 165,807 y 224,863, en la cuales se describe - el proceso de producción del sulfoxilato formaldehído de - zinc a partir del ácido formaldehído sulfuroso o ácido for- maldehído hidrosulfuroso o hidrosulfito formaldehído de zinc como los compuestos que mediante reducción producen el sulfo- xilato formaldehído de zinc, y se mezclan en tal cantidad - que la reacción proceda preferentemente con un calentamiento final hasta que se complete la formación del sulfoxilato.

Para la manufactura del sulfoxilato formaldehído de so- dio se toma como base el procedimiento anteriormente descri- to con algunos cambios, de la manera siguiente:

Se utilizan como materias primas el bisulfito formalde- hído de sodio o hidrosulfito de sodio, y como agente reduc--





DC 1 - REACTOR DE  $\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$

FC 1 FILTRO DE COMP. DE ZINC

EC 1 EVAPORADOR

EC 2 CRISTALIZADOR

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
DE LA PATENTE 256460 DE ALEMANIA FEDERAL

DIAGRAMA 4.3

PATENTE 256460

ALEMANIA FEDERAL 1914



ESTUDIO TECNICO PARA  
LA PRODUCCION DE  
FORMALDEHIDO  
SULFOXILATO DE SODIO

tor el polvo de zinc y se opera en presencia de  $ZnO$ ,  $ZnCO_3$  - o  $Zn(OH)_2$ , para obtener una solución que contenga sulfoxilato formaldehído de zinc, se realiza una filtración al vacío y - al sólido se le agrega una solución de hidróxido de sodio o bicarbonato de sodio para obtener sulfoxilato formaldehído de sodio, el cual se separa de la solución realizando primero - una concentración y posteriormente una cristalización para - obtener el producto deseado. En el diagrama 4.3 se muestra - de manera esquemática el proceso.

4.2.4.- Patente Nº 1,269,363 Estados Unidos 1916

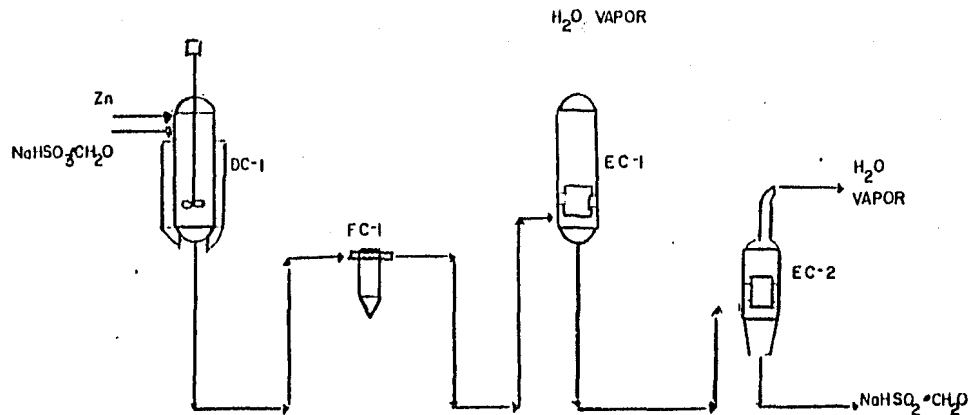
Autores: H. Specketer y E. Marburg

En la preparación del sulfoxilato formaldehído de so--- dio se utilizaron bisulfito formaldehído o hiposulfito for-- maldehído de sodio que son reducidos a sulfoxilatos mediante la acción del zinc esponja que es preparado electrofíticamente, después que se ha llevado a cabo la reducción se procede a separar mediante filtración para obtener una solución que contenga el sulfoxilato, la cual es concentrada y después, - mediante filtración se obtiene el producto deseado. (Diag, - 4.4).

4.2.5.- Patente Nº 34,598 Japón 1919

Autor: S. Kato

Para producir sulfoxilato formaldehído de sodio, se - mezclan 50 partes de formalina ( $CH_2O$  acuoso) al 30% añadien- do gradualmente a 100 partes de  $NaHSO_3$  que se encuentra en -



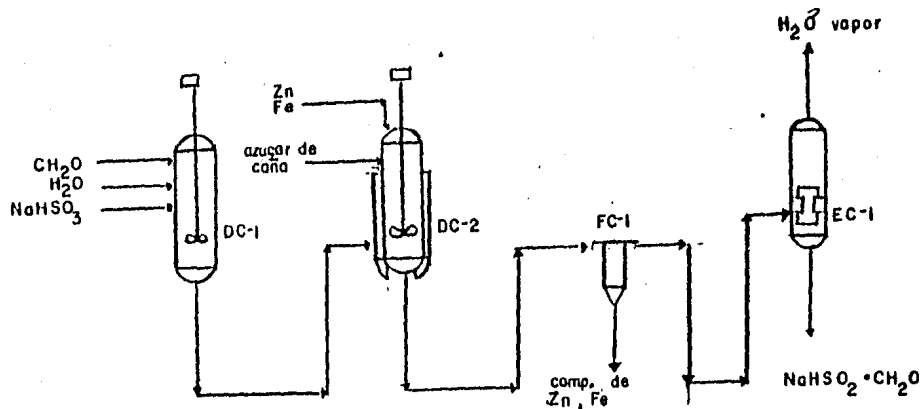
DC-1 REACTOR DE RONGALITA  
 EC-1. EVAPORADOR  
 EC-2 CRISTALIZADOR  
 FC-1 FILTRO

DIAGRAMA 4.4  
 PATENTE 1269363 E  
 EU 1916

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 1269363 E DE EU



ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO



- DC-1 REACTOR DE BISULFITO FORMALDEHIDO DE SODIO  
 DC-2 REACTOR DE RONGALITA  
 EC-1 EVAPORADOR-CRISTALIZADOR  
 FC-1 FILTRO

**DIAGRAMA 4.5**  
**PATENTE 34598**  
**JAPON 1919**

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 34598 DE JAPON



UNAM

ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

solución al 35% bajo agitación constante, se agrega posteriormente una mezcla de polvo de zinc (10 partes) y polvo de fierro (5 partes) y se añade una pequeña cantidad de azúcar de caña, la mezcla se calienta a 60-70°C y se agita durante cinco horas, la solución clara se separa de los precipitados y se evapora para secarla obteniendo así el producto deseado. (Diag. 4.5).

4.2.6.- Patente Nº 88,226 Japón 1921

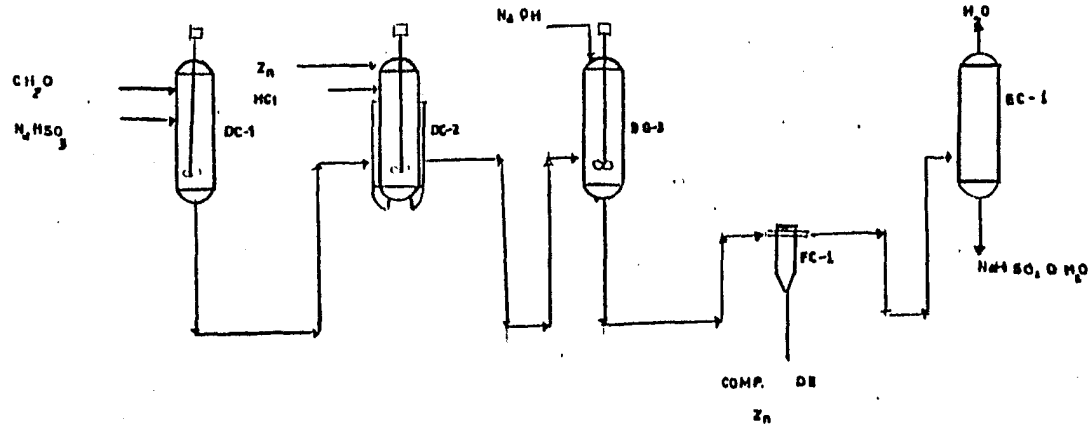
Autor: Bin Uke Otsuka

Para obtener la rongalita, 400 cc de formalina al 40% - son mezclados con 1600 cc de  $\text{NaHSO}_3$ , se deja reposar durante 24 horas y después se calienta a 100°C y se mezcla con 50 - gramos de Fe en polvo y se agregan después 200 gramos de Fe gradualmente durante 3-4 horas. Cuando se completa la reacción de reducción se agregan 60 cc de hidróxido de sodio al-40%, la mezcla se filtra y el filtrado se concentra al vacío. Al enfriarse el producto cristaliza con 1 mol de agua. (Diag. 4.6).

4.2.7.- Patente Nº 25,600 Unión Soviética 1932

Autores: V.K. Matveev y A.I. Trov


Para producir sulfoxilato formaldehído de sodio se utilizó una mezcla que contenía 1 mol de  $\text{CH}_2\text{O}$  y 1 mol de  $\text{NaHSO}_4$  a la cual se le añade 1 mol de polvo de zinc que se utiliza como agente reductor y 0.5 moles de ácido sulfúrico que sirve como activador. La mezcla se agita y se calienta, posteriormente se filtra, se concentra y se cristaliza. (Diag.4.7)

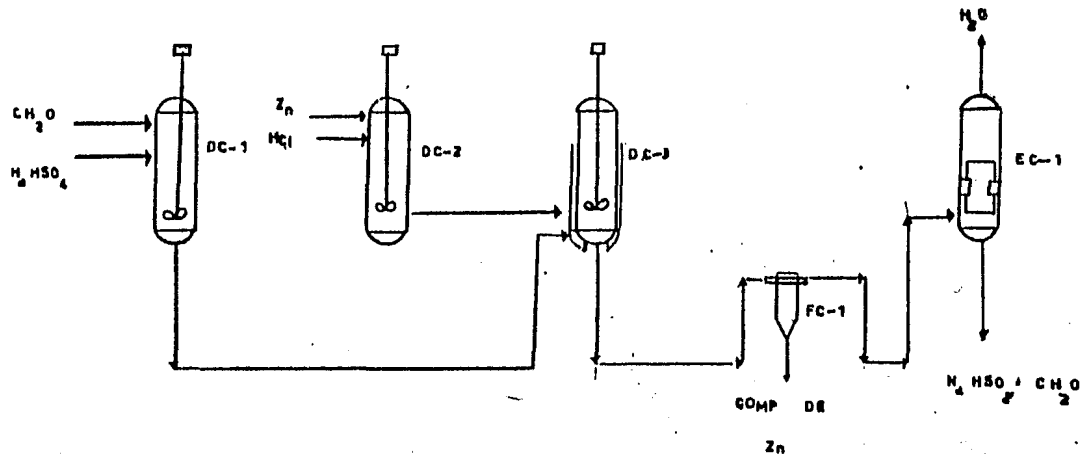


- DC-1 REACTOR DE BISULFITO - FORMALDEHIDO DE SODIO
- DC-2 REACTOR DE BISULFITO - FORMALDEHIDO DE ZINC
- DC-3 REACTOR DE RONCALITA
- FC-1 FILTRO DE COMP. DE ZINC
- EC-1 EVAPORADOR - CRISTALIZADOR

DIAGRAMA 4.6  
 PATENTE 88226  
 JAPON 1921

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 88226 DE JAPON

	<p>ESTUDIO TECNICO PARA          LA PRODUCCION DE          FORMALDEHIDO          SULFOXILATO DE SODIO</p>
---	---



- DC-1 REACTOR DE BISULFITO FORMALDEHIDO DE SODIO  
 DC-2 REACTOR DE BISULFITO FORMALDEHIDO DE ZINC  
 DC-3 REACTOR DE NONALITA  
 FC-1 FILTRO DE COMP DE ZINC  
 EC-1 EVAPORADOR - CRISTALIZADOR

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 85600 DE URSS

DIAGRAMA 4.7

PATENTE 25600

UNION SOVIETICA 1932



ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

4.2.8.- Patente Nº 2,046,507 Estados Unidos 1936

Autor: Louis Freeman

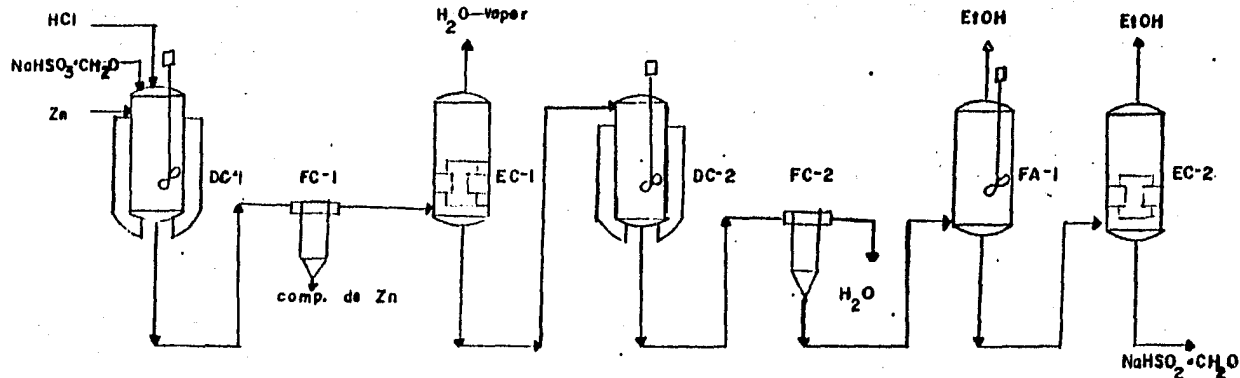
Para Winthrop Chemical Co.

El propósito de esta invención es preparar un producto que no sólo sea estable indefinidamente cuando se empaqueta en ampollitas al vacío, sino que también sea estable al contacto con el aire, la producción del sulfoxilato formaldehído de sodio con estas características tiene como finalidad principal utilizarlo en la industria farmacéutica en preparados para inyecciones intravenosas en el tratamiento para el envenenamiento con mercurio.

Para tal propósito, se utiliza formaldehído sulfoxilato de sodio que ha sido previamente preparado utilizando bisulfito formaldehído de sodio, polvo de zinc y un ácido que puede ser acético o sulfúrico, obteniéndose la rongalita con una pureza técnica y se realiza posteriormente el siguiente procedimiento:

Se forma una solución acuosa de sulfoxilato formaldehído de sodio con pureza técnica a una temperatura no mayor de 80°C junto con una pequeña cantidad de una sal alcalina relativamente no tóxica como puede ser  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se agita para llevar a cabo un mezclado más uniforme y después se le agrega un solvente orgánico como etanol, formándose un precipitado que es miscible en agua, de esta manera se obtiene el compuesto deseado y puede utilizarse en tratamientos médicos. En el diagrama 4.8 se muestra esquemáticamente este proceso.





DC-1 REACTOR DE RONGALITA  
 DC-2 REACTOR ESTABILIZADOR  
 EC-1 EVAPORADOR  
 EC-2 EVAPORADOR / CRISTALIZADOR  
 FA-1 TANQUE MEZCLADOR  
 FC-1 FILTRO  
 FC-2 FILTRO

DIAGRAMA 4.8  
 PATENTE 2046507  
 E U 1936

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION DE LA  
 PATENTE 2046507 DE EU



ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

4.2.9.- Patente Nº 66,413 Unión Soviética 1946

Autor: T.I. Kunin

Para obtener sulfoxilato formaldehído de sodio, se utiliza bisulfito formaldehído de sodio, el cual es reducido utilizando polvo de zinc como agente reductor que es previamente activado tratándolo con ácido clorhídrico diluído al 1%, el polvo de zinc activado de esta manera puede utilizarse de 10 a 15 veces.

El bisulfito formaldehído no se reduce totalmente cuando se utiliza polvo de zinc no activado, pero al utilizar zinc activado, en un tiempo de 1.5-2 horas, el 50-70% del bisulfito formaldehído de sodio se ha transformado a rongalita.

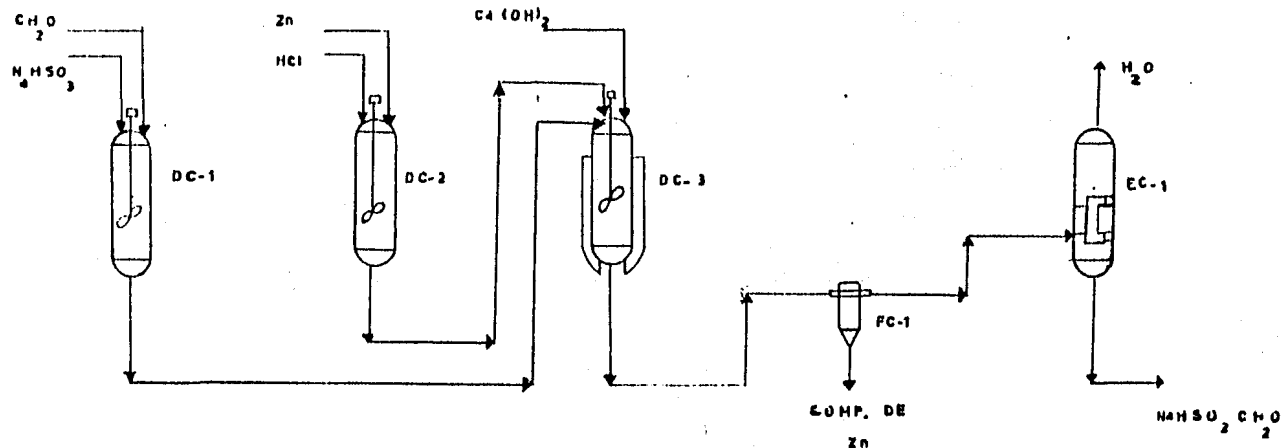
Después que se ha realizado lo anterior, para tener un producto más estable, se lava la solución caliente de sulfoxilato formaldehído de sodio con una pequeña cantidad de  $\text{Ca(OH)}_2$  y finalmente el producto es separado por los medios usuales (filtración), se concentra y después se cristaliza. (Diag. 4.9).

4.2.10.- Patente Nº 9063(57) Japón 1957

Autor: Michiichi Taguchi

Para Nissan Chemical Industries Ltd.

El  $\text{Zn(OH)}_2$  (equivalente a 430 gramos de  $\text{ZnO}$ ) recobrado como producto secundario en la preparación de rongalita se suspende en 5 litros de agua y 740 ml de formalina, se hace pasar  $\text{SO}_2$  para obtener una solución transparente y se agrega  $\text{Zn(OH)}_2$  hasta que no haya olor a  $\text{SO}_2$  para obtener -- --



DC-1 REACTOR DE BISULFITO FORMALDEHIDO DE SODIO

DC-2 REACTOR DE BISULFITO FORMALDEHIDO DE ZINC

DC-3 REACTOR DE BOHALLITA

FC-1 FILTRO DE COMP. DE ZINC

EC-1 EVAPORADOR - CRISTALIZADOR

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
DE LA PATENTE 66413 DE URSS

DIAGRAMA 4.9

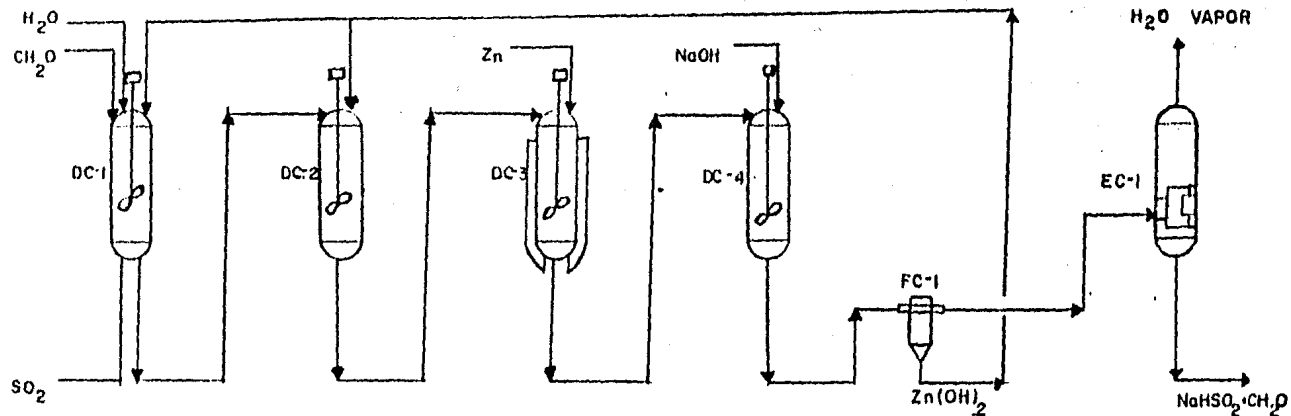
PATENTE 66413

UNION SOVIETICA 1946



UNAM

ESTUDIO TECNICO PARA  
LA PRODUCCION DE  
FORMALDEHIDO  
SULFOXILATO DE SODIO



- DC-1 REACTOR DE BURBUJEO  
 DC-2 REACTOR DE  $Zn(OH)_2$   
 DC-3 REACTOR DE SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE ZINC  
 DC-4 REACTOR DE CONVERSION  
 EC-1 EVAPORADOR-CRISTALIZADOR  
 FC-1 FILTRO

DIAGRAMA 4.10  
 PATENTE 9063(57)  
 JAPON 1957

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 9063(57) DE JAPON



ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

$\text{Zn}(\text{HSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O})_2$  de densidad 1.17 y  $\text{pH} = 5-5.5$ , este compuesto con 765 gramos de zinc es reflujaado durante 2-3 horas a  $95^\circ\text{C}$  para dar  $\text{Zn}(\text{HSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})_2$  y  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . El sulfoxilato formaldehido de zinc ( $\text{Zn}(\text{HSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O})_2$ ) formado es descompuesto con  $\text{NaOH}$ , se separa mediante filtración y precipitado de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  formado y es reciclado, el filtrado es concentrado al vacfo para dar 1260 gramos de sulfoxilato formaldehido de sodio con una pureza del 90%. En el diagrama 4.10 se muestra de manera esquemática este proceso.

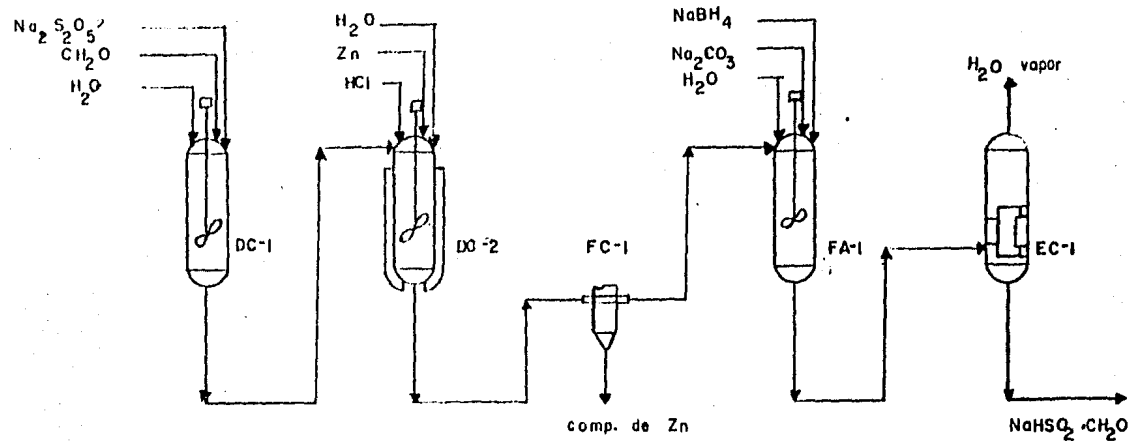
4.2.11.- Patente Nº 646,096                      Bélgica    1964

Para CIBA Societé Anonyme

Se disuelven 500 partes en peso de bisulfito formaldehido de sodio en 1000 partes en peso de agua, en seguida se agregan 500 partes en peso de agua y 170 partes en peso de polvo de zinc y se agitan durante una hora, se calienta a  $40^\circ\text{C}$ . Una solución acuosa de  $\text{HCl}$  al 35% (246 partes) se añade por goteo y se cuida que la temperatura permanezca por debajo de  $60^\circ\text{C}$ .

Se filtra la solución y el filtrado es diluido con 500 partes en peso de agua. Se agregan 300 partes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  seguido por 0.4 partes de  $\text{NaBH}_4$  y la solución es concentrada por evaporación, bajo presión reducida.

El correspondiente sulfoxilato se colecta y es secado a  $40-50^\circ\text{C}$  al vacfo. La solución acuosa es casi incolora y se obtiene un polvo blanco (Diag 4.11).



DC-1 REACTOR DE BISULFITO FORMALDEHIDO DE SODIO  
 DC-2 REACTOR DE RONGALITA  
 EC-1 EVAPORADOR-CRISTALIZADOR  
 FA-1. TANQUE ESTABILIZADOR  
 FC-1 FILTRO

DIAGRAMA 4.11

PATENTE 646096

BELGICA 1964

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 646096 DE BELGICA



ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

4.2.12.- Patente Nº 303,317 Unión Soviética 1971

Autores: V.V. Budanov, V.D. Kibenko, S.M. Bu--  
kin y V.P. Panov

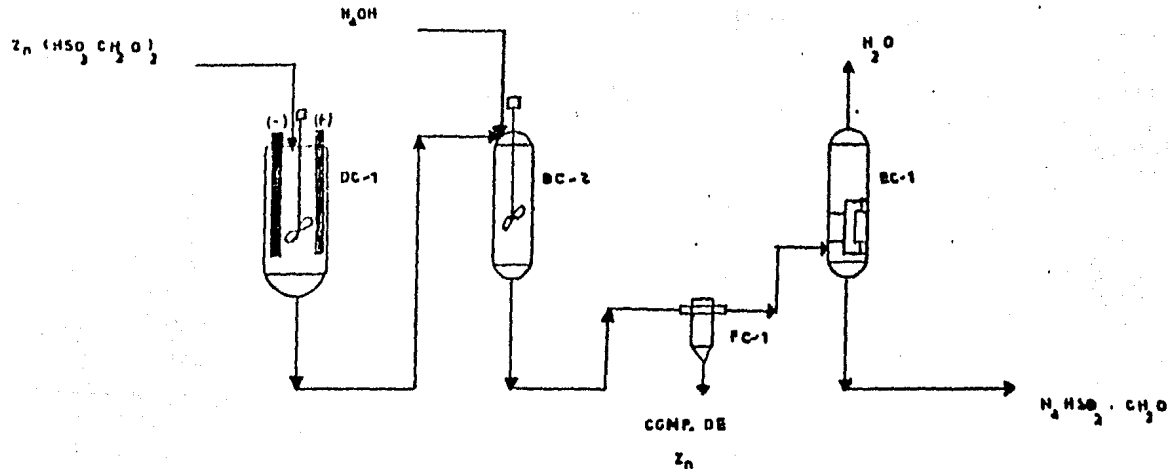
Instituto Ivanovo de Tecnología Química (URSS)

La rongalita ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ) fué preparada por la reduc--  
ción electroquímica del bisulfito formaldehído de zinc ----  
( $\text{Zn}(\text{HSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O})_2$ ) para formar una solución de  $\text{Zn}(\text{OH})\text{HSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$   
el cual es difícilmente soluble, se separa entonces el pro--  
ducto sólido y se convierte en rongalita utilizando una so--  
lución acuosa de NaOH. La reducción se realiza mejor a ----  
 $5 \text{ A/dm}^2$  en una celda de diafragma de copa de alundum con un  
ánodo de grafito central y un cátodo de zinc cilíndrico a -  
 $95^\circ\text{C}$ , utilizando el bisulfito formaldehído de zinc a una con--  
centración de 2.6 M como electrolito a un pH de 5-6. La pro--  
ducción corriente es de 80%, y el 90% del producto está en -  
forma sólida. El  $\text{Zn}(\text{OH})\text{HSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  no se forma directamente en  
la celda pero resulta de una formación intermedia del zinc -  
esponja en el ánodo. Un análisis económico del proceso favo--  
rece el método electroquímico por sobre la producción de ron--  
galita mediante la reducción térmica con un exceso de polvo  
de zinc. (Diag. 4.12).

4.2.13.- Patente Nº 76 01,419 Japón 1976

Autores: M. Toshio, T. Masaaki y A. Masashi  
Para Sakai Chemical Industry Co. Ltd.

El sulfoxilato formaldehído de sodio fué preparado me--  
diante la reacción de reducción de una mezcla de  $\text{NaHSO}_3$  ---



- DC 1 CELDA ELECTROQUIMICA  
 DC 2 REACTOR DE CONVERSION  
 FC 1 FILTRO DE COMP. DE ZINC  
 EC 1 EVAPORADOR CRISTALIZADOR

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 3033/7 DE URSS

DIAGRAMA 4.12

PATENTE 303317

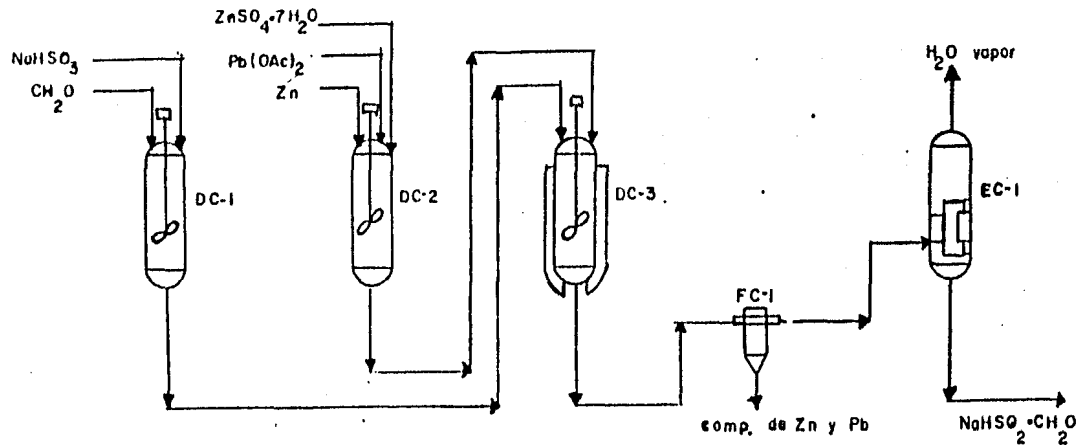
UNION SOVIETICA 1971



UNAM

ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO





DC-1 REACTOR DE BISULFITO FORMALDEHIDO DE SODIO  
 DC-2 REACTOR DE CATALIZADOR  
 DC-3 REACTOR DE RONGALITA  
 EC-1 CRISTALIZADOR  
 FC-1 FILTRO

DIAGRAMA 4.13  
 PATENTE 7601/19  
 JAPON 1976

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 7601/19 DE JAPON



ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

acuoso y  $\text{CH}_2\text{O}$  con polvo de zinc conteniendo Pb (Pb < 0.01% en peso) en presencia de acetato de plomo, cloruro de plomo, carbonato de plomo, óxido de plomo o polvo de plomo.

Así, 50 gramos de polvo de zinc conteniendo 0.003% de plomo, 1 gramo de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$  (0.5% en relación al zinc) se agregaron a 58 ml de  $\text{CH}_2\text{O}$  acuoso al 31% y 135 ml de  $\text{NaHSO}_3$  acuoso al 36% y la mezcla fué agitada con calentamiento para producir el sulfoxilato formaldehído de sodio, el cual se separa mediante filtración. (Diag. 4.13).

4.2.14.- Patente N° 941,356 Unión Soviética 1982

Autores: A.N. Aleksandrova, V.V. Budanov y

B.V. Makarov y Y.V. Polenov

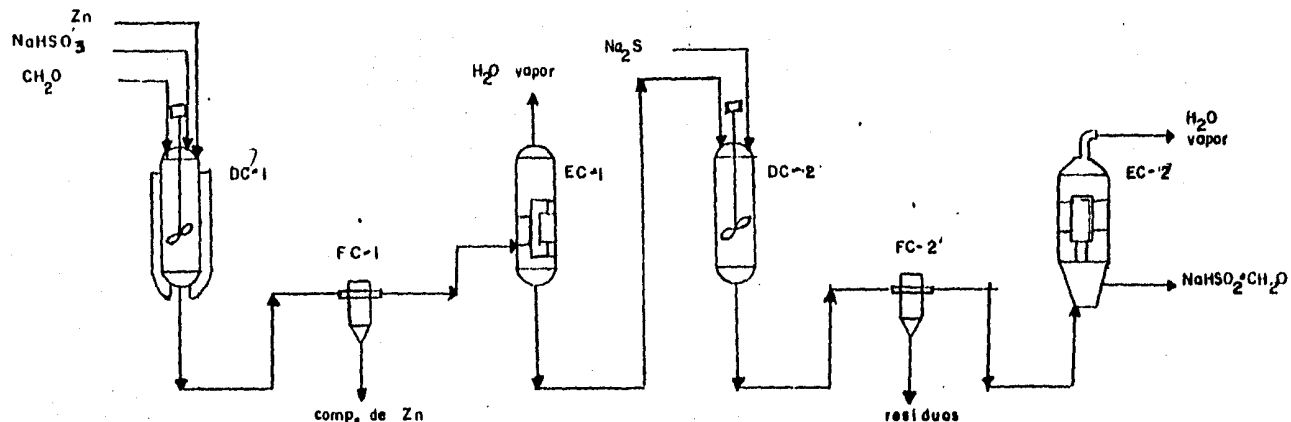
Instituto Ivanovo de Tecnología Química (URSS)

La rongalita fué preparada mediante la reducción de ---  $\text{NaHSO}_3$  con polvo de zinc en presencia de  $\text{CH}_2\text{O}$  con una subsecuente neutralización, filtración, concentración y cristalización.

Después de la concentración, la solución fué tratada con  $\text{Na}_2\text{S}$  (0.6-1.5% en peso basado en la cantidad de rongalita). En el diagrama 4.14 se muestra esquemáticamente el proceso.

#### 4.3.- ANALISIS Y COMPARACION DE LOS DIFERENTES PROCESOS DE PRODUCCION PATENTADOS.

En la investigación realizada se encontraron 13 patentes de producción de sulfoxilato formaldehído de sodio, en -



- DC-1 REACTOR DE BISULFITO FORMALDEHIDO DE ZINC  
 DC-2 REACTOR DE RONGALITA  
 EC-1 EVAPORADOR  
 EC-2 CRISTALIZADOR  
 FC-1 FILTRO  
 FC-2 FILTRO

DIAGRAMA 4.14

PATENTE 941356

UNION SOVIETICA 1982

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION  
 DE LA PATENTE 941356 DE URSS



ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

las que el producto final puede utilizarse directamente como agente reductor en: fabricación de polímeros, teñido, impresión, blanqueo, fotografía, etc. Se encontró también una patente mediante la cual se obtiene un producto más estable y que puede utilizarse directamente en tratamientos médicos. - Dando así un total de 14 patentes sobre procesos de producción, de las cuales 3 pertenecen a los Estados Unidos (21%), 2 a Alemania (14%), 4 a Japón (29%), 1 a Bélgica (7%) y 4 a la Unión Soviética (29%).

Para la producción de sulfoxilato formaldehído de sodio se ha podido observar que existe una tecnología básica sobre la cual se han estado haciendo modificaciones para obtener mayor rendimiento así como una mejor calidad del producto, - sin embargo, la parte fundamental del proceso que involucra una reacción de reducción del bisulfito formaldehído de sodio es constante en todos ellos.

En cuanto a los agentes químicos utilizados, se prefiere al zinc como agente reductor por sobre otros metales como el Fe o Cu (solamente una patente japonesa utiliza Fe en lugar de Zn), y aunque en algunos procesos se utiliza más de uno de los metales mencionados, se ha demostrado en los últimos estudios que se han hecho que la presencia de impurezas disminuye el rendimiento del proceso. Como activador del Zn se utilizan ácidos (HCl o  $H_2SO_4$ ).

Una característica importante de los procesos de producción es que no requieren condiciones extremas de temperatura y presión para llevar a cabo las reacciones en la obtención

de rongalita y como consecuencia, el equipo involucrado no es sofisticado.

Los investigadores soviéticos Budanov y Kibenko clasificaron los métodos de producción en 4 tipos diferentes, de la manera siguiente:

1.- El procedimiento en que se produce primero bisulfito formaldehído de sodio utilizando  $\text{NaHSO}_3$  y  $\text{CH}_2\text{O}$  y posteriormente se lleva a cabo una reducción con zinc en polvo con un incremento de temperatura.

2.- El proceso en que se burbujea  $\text{SO}_2$  a través de una suspensión de  $\text{CH}_2\text{O}$  y polvo de zinc a  $80-95^\circ\text{C}$ .

3.- El método de preparación de  $\text{Zn}(\text{HSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O})_2$  a partir de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{CH}_2\text{O}$  y su posterior reducción con polvo de zinc a una temperatura de  $95^\circ\text{C}$ .

4.- La reducción de  $\text{NaHSO}_3$  con polvo de zinc a  $25-40^\circ\text{C}$  seguido por un tratamiento con  $\text{CH}_2\text{O}$  a  $97^\circ\text{C}$ .

Esta división se ha hecho en base a los grados de conversión, porcentaje de requerimientos estequiométricos de Zn y  $\text{CH}_2\text{O}$ , tiempo y concentración de productos, para condiciones especificadas en la literatura y para las condiciones óptimas determinadas por los autores de los procesos patentados. Los mejores procesos son aquellos en que el paso inicial produce un compuesto intermedio de Zn o Na.

En el presente trabajo se tomó como base la clasificación anterior para diferenciar los procesos de producción que se encontraron y que se muestran en la tabla 4.1.

TABLA 4.1.- TABLA COMPARATIVA DE LAS DIFERENTES PATENTES DE PRODUCCION DEL SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ )

AÑO	Nº DE PATENTE	PAIS	MATERIAS PRIMAS	CLASIF
1908	887,050	Estados Unidos	$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ; Zn	1
1914	276,984	Alemania	$\text{NaHSO}_3$ ; $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; $\text{CH}_2\text{O}$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Zn	1
1914	256,460	Alemania	$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ; Zn; $\text{Zn}(\text{OH})_2$	1
1916	1,269,363	Estados Unidos	$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ; Zn	1
1919	34,598	Japón	$\text{NaHSO}_3$ ; $\text{CH}_2\text{O}$ ; Zn; Fe; caña de azúcar	1
1921	88,226	Japón	$\text{NaHSO}_3$ ; $\text{CH}_2\text{O}$ ; NaOH; Fe	1
1932	25,600	Unión Soviética	$\text{NaHSO}_4$ ; $\text{CH}_2\text{O}$ ; Zn; $\text{H}_2\text{SO}_4$	1
1936	2,046,507	Estados Unidos	$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ; Zn; $\text{H}_2\text{SO}_4$	1
1946	66,413	Unión Soviética	$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ; Zn; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; HCl	1
1957	9063(57)	Japón	$\text{CH}_2\text{O}$ ; $\text{SO}_2$ ; NaOH; $\text{Zn}(\text{OH})_2$	3
1964	646,096	Bélgica	$\text{NaHSO}_3$ ; $\text{CH}_2\text{O}$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Zn; $\text{NaBH}_4$ ; HCl	1
1971	303,317	Unión Soviética	$\text{CH}_2\text{O}$ ; $\text{SO}_2$ ; NaOH; $\text{Zn}(\text{OH})_2$	3
1976	7,601,419	Japón	$\text{NaHSO}_3$ ; $\text{CH}_2\text{O}$ ; Zn; Pb; $\text{Pb}(\text{OAc})_2$	1
1982	941,356	Unión Soviética	$\text{NaHSO}_3$ ; $\text{CH}_2\text{O}$ ; Zn; $\text{Na}_2\text{S}$	4

Fuente: Chemical Abstracts (investigación realizada en los vols. 1-104, años 1907-1985)

Como se puede observar, la cantidad de procesos de producción de sulfoxilato formaldehído de sodio es reducido, comparado con otros productos químicos (14 procesos patentados en el lapso de 1907-1985), esto es debido en gran parte a su naturaleza de químico fino.

Se han tratado de perfeccionar los procedimientos de producción de rongalita mediante la adición de diferentes sustancias como activadores o estabilizadores para obtener un mejor rendimiento, así como para darle características muy específicas según el uso al que se le quiera destinar (por ejemplo la patente norteamericana 2,046,507 cuyo producto se destina especialmente para la industria farmacéutica). Sin embargo la parte medular del proceso es la misma en la mayoría de las diferentes patentes por lo que caen dentro de una misma clasificación. Aunque ha habido en algunos otros procesos, los menos, variaciones importantes en cuanto a materias primas utilizadas (la patente japonesa 9063(57) y la soviética 303,317 en las que se utiliza  $SO_2$  en lugar de  $NaHSO_3$ ), o en cuanto a la secuencia de los pasos a seguir (patente soviética 941,356), todo esto con el fin de hacer más eficiente el proceso y por lo tanto más económico.

En capítulos posteriores entraremos en más detalle sobre algunos métodos de producción, para elegir el más viable a ser utilizado en el país, tomando en cuenta las características particulares de cada uno y el uso que se le quiera dar al producto que se obtenga.

## CAPITULO 5

### ANALISIS DE MERCADO DEL SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO.

En el caso de un proyecto, la finalidad de un estudio de mercado es probar que existe un número suficiente de individuos, empresas u otras entidades económicas que, dadas -- ciertas condiciones, presenten una demanda que justifique la puesta en marcha de un proyecto determinado para la producción de bienes o servicios en un cierto período.

En los proyectos de carácter económico, el objetivo central del estudio de mercado es la estimación de la demanda actual y futura del producto, en su área de influencia y dentro de ciertos niveles de precios. Este dato es uno de los -- enlaces importantes con varios de los demás estudios parciales que se hagan del mismo proyecto. La estimación de la demanda aporta al estudio técnico el primer factor condicionante de la capacidad de producción que se instalará -- tamaño de la nueva unidad --, aunque existen otras restricciones, como la disponibilidad de los insumos, la capacidad técnica, financiera y administrativa principalmente.



Para estudiar la demanda del bien o servicio que el -- proyecto se propone producir o prestar hay que especificar -- rigurosamente las características de los bienes o servicios que se producirán, a fin de preveer con razonable seguridad la reacción del mercado a los precios y cantidades respectivas. Esta especificación es un elemento importante del estudio técnico, toda vez que el proceso de producción no se puede definir sin conocer también exactamente a qué producto se quiere llegar.

#### 5.1.- ANALISIS DE LA DEMANDA.

El análisis de la demanda tiene como objetivo demostrar y cuantificar la existencia de individuos o entidades organizadas que son consumidoras o usuarios actuales o potenciales del bien o servicio que se piensa ofrecer.

En un sentido restringido del término, ese análisis está íntimamente ligado a la capacidad de pago de los consumidores. Pero en un sentido más amplio el análisis debe abarcar el estudio de la cantidad deseable o necesaria de un -- cierto bien o servicio, independientemente de la posibilidad de pago directo por parte de aquellos para quienes será -- producido.

Cualquiera que sea el tipo de bienes o servicios que se analicen, el estudio de la demanda debe abarcar tres grandes temas: el volumen de la demanda prevista; la parte de esa demanda que se espera sea atendida por el proyecto, teniendo -- en cuenta la oferta de otros proveedores; y los supuestos --

que se han utilizado para fundamentar las conclusiones del estudio. En todos estos temas estará presente el problema de los precios.

Definir el mercado de una especialidad química reviste una mayor dificultad que definir el mercado de los químicos que se producen en grandes volúmenes, debido, precisamente a las pequeñas cantidades en que se utilizan las especialidades químicas en la fabricación del producto final, y por lo general, las empresas se muestran reacias a proporcionar información detallada de sus procesos.

El sulfoxilato formaldehído de sodio tiene aplicaciones en diversos campos de la industria química, aunque en el presente trabajo se tomarán en cuenta solamente las principales áreas de la industria en las que se utiliza dicho producto, y que son: la fabricación de polímeros y teñido de fibras.

En la manufactura de polímeros, se utiliza el sulfoxilato formaldehído de sodio (rongalita) para producir principalmente: polibutadieno-estireno (hule sintético); polibutadieno-acrilonitrilo; copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo; acetato de polivinilo (adhesivos); y poliésteres (fibras sintéticas). Todos estos polímeros se producen en México.

A continuación se da un listado de las cantidades de rongalita que se utilizan para producir 100 partes en peso del polímero en cuestión, así como las fuentes (patentes) de donde se obtuvo dicha información:

Tabla 5.1.- Cantidad de rongalita utilizada en la producción de polímeros (partes en peso de rongalita por cada 100 partes en peso de polímero producido).

Polímero	Cantidad de rongalita (partes en peso)	Fuente de referencia (patente)
Polibutadieno-estireno	0.08-0.12	Ger. 2335720
Polibutadieno-acrilonitrilo	0.6	Jap. 7247593
Cloruro de vinilo-acetato de vinilo	0.35	Ger. 2752102
Acetato de polivinilo	0.5	Ger. 2456576
Poliéster	0.1	Jap. 7308349

Fuente: Chemical Abstracts.

Para conocer la cantidad de sulfoxilato formaldehído -- de sodio que se necesitaría para producir los polímeros arriba mencionados, se llevó a cabo un estimado indirecto, suponiendo que para producir cada uno de los polímeros se utilizan las cantidades mencionadas de sulfoxilato y tomando en cuenta la cantidad que se produce de tales polímeros en México, obteniendo los resultados que se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 5.2.- Producción de polibutadieno-estireno y consumo estimado de rongalita (tons).

Año	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Producción de polibutadieno-estireno (tons)	46,545	57,459	60,472	62,936	75,006.4	72,472	90,587	97,901
Consumo estimado de rongalita (tons)	37.27	45.16	48.37	50.34	60.00	57.97	72.47	78.42

Tabla 5.3.- Producción de polibutadieno-acrilonitrilo y consumo estimado de rongalita.

Año	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Producción de polibutadieno-acrilonitrilo (tons)	1,072	1,036	1,036	1,462.1	1,969	1,659	2,400	2,501
Consumo estimado de rongalita (tons)	6.42	6.21	7.83	8.77	11.81	9.95	14.40	15.00

Fuente: Asociación Nacional de la Industria Química

Tabla 5.4.- Producción de copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo y consumo estimado de rongalita (tons).

Año	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Producción de copolímeros (tons)	8,659	9,451	11,804	11,966	10,652	12,152	10,401	11,700
Consumo estimado de rongalita (tons)	30.30	33.07	41.31	41.88	37.28	42.53	36.40	40.95

Tabla 5.5.- Producción de acetato de polivinilo y consumo estimado de rongalita (tons).

Año	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Producción de acetato de polivinilo (tons)	7,330	8,880	9,550	10,500	10,235	9,140	9,282	9,400
Consumo estimado de rongalita (tons)	36.35	44.40	47.75	52.50	51.17	45.70	46.41	47.00

Fuente: Asociación Nacional de la Industria Química.

Tabla 5.6.- Producción de poliéster y consumo estimado de rongalita (tons).

Año	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Producción de poliéster (tons)	82,462	81,646	93,470	86,415	78,573	73,296	81,000	93,821
Consumo estimado de rongalita (tons)	82.46	81.64	93.42	86.41	78.57	73.29	81.00	93.821

Tabla 5.7.- Consumo estimado de rongalita en la fabricación de polímeros (tons).

Año	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Consumo estimado de rongalita (tons)	192.8	210.48	238.68	239.90	238.83	229.44	250.68	275.19

Fuente: Los datos correspondientes a la producción de polímeros fueron obtenidos de la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ).

Tabla 5.8.- Producción de colorantes de tina y azufre y consumo estimado de rongalita

Año	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Producción de colorantes (tons)	312.0	235.0	267.5	276.4	306.0	629.4	550.0	1305.7
Consumo estimado de rongalita (tons)	22.77	17.15	19.49	20.17	22.33	45.94	40.15	95.35

Tabla 5.9.- Demanda total estimada de rongalita (en la industria de polímeros y teñido)

Año	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984
Demanda estimada de rongalita (tons)	215.57	227.63	258.17	260.07	261.16	275.38	290.83	370.54

Fuente: Los datos de producción de colorantes se obtuvieron de la ANIQ.

En la gráfica 5.6 se muestra el comportamiento del consumo estimado del sulfoxilato formaldehído de sodio en el área de producción de polímeros. Es interesante hacer notar que en 1982 se puede ver un ligero descenso, esto podría interpretarse como una consecuencia de la desaceleración económica que sufrió México en ese año lo cual provocó una disminución en la producción de polímeros (ver gráficas 5.1-5.5) así como de otros productos y por consiguiente una baja en el consumo estimado de rongalita.

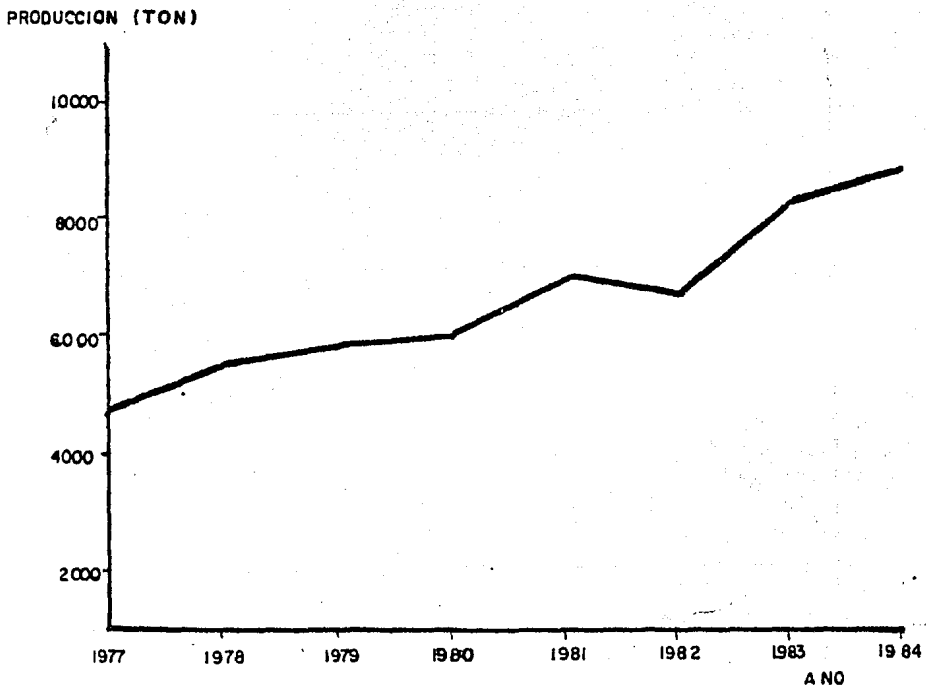
Debido a la estrecha relación existente entre el consumo de rongalita y la producción de polímeros, el comportamiento de la demanda de aquella estará determinada por el comportamiento en la producción de polímeros, y esto no puede predecirse con exactitud ya que depende de las condiciones económicas del país sujeta a muchos factores que la mayoría de las veces no pueden describirse con una simple función matemática.

Por otro lado, existen otros polímeros que pueden fabricarse utilizando el sulfoxilato formaldehído de sodio como el poliestireno, cloroprenos y polimetacrilato de metilo y algunos otros que se producen en México, sin embargo, las compañías productoras utilizan el bisulfito de sodio como agente reductor sustituyendo así al sulfoxilato, ya que este está considerado como un compuesto "sofisticado" por algunas compañías<sup>2/</sup>.

<sup>2/</sup>Según versión del Ing. Carlos Villagómez de la división de PVC de Resistol.



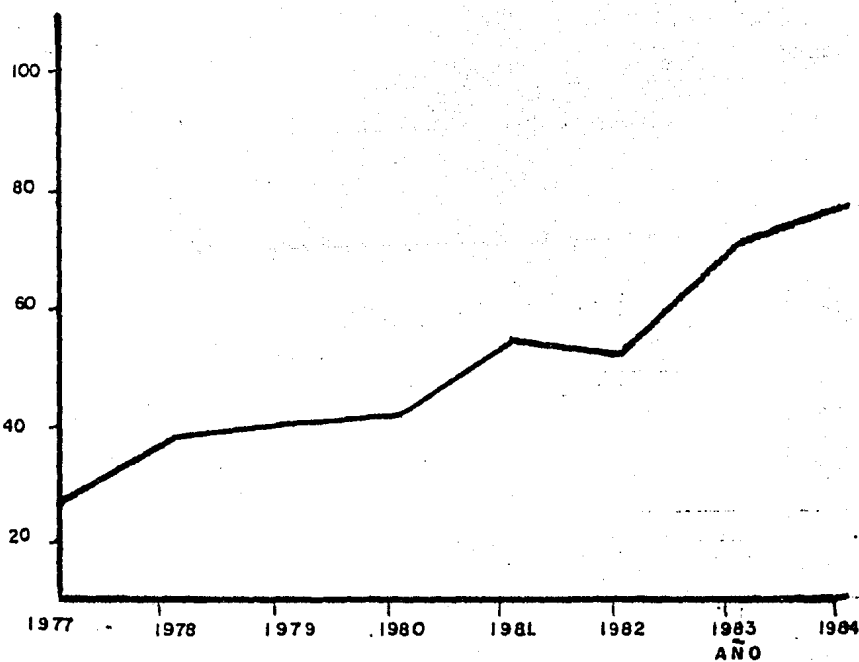
# gráfica 5.1a producción de polibutadieno-estireno



fuelle: ANIQ

# grafica 5.1b consumo estimado de rongalita

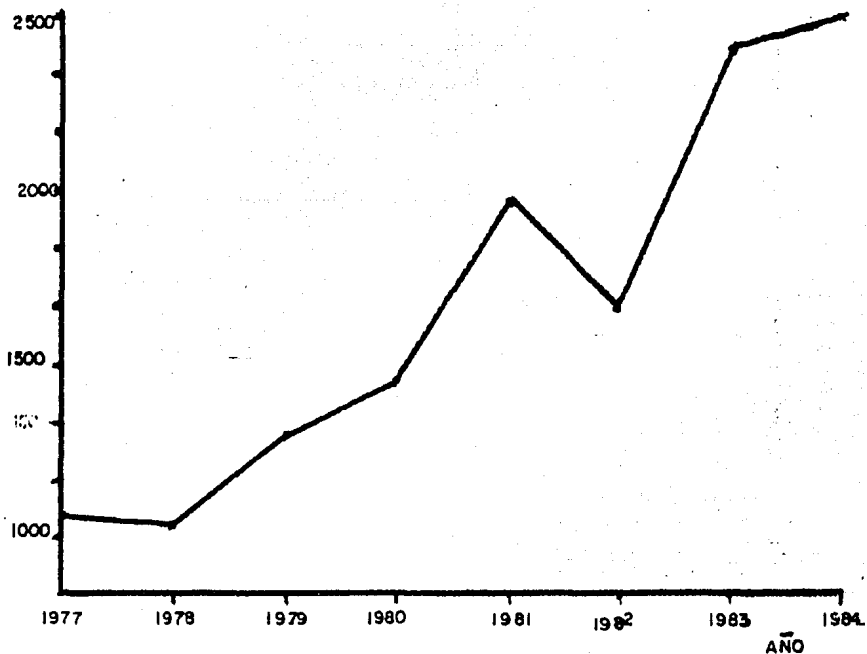
CONSUMO ESTIMADO (TON)



fente: estimado indirecto

## grafica 5.2a produccion de polibutadieno-acrilonitrilo

PRODUCCION (TON)



fuelle: ANIO.

## gráfica 5.2b consumo estimado de ronalita

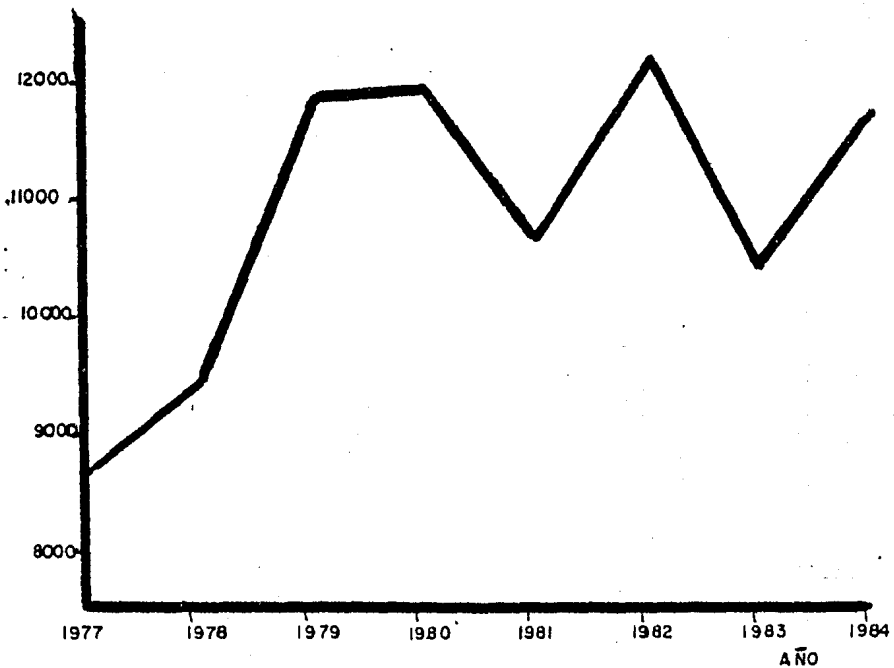
CONSUMO ESTIMADO ( TON)



fuelle: estimado indirecto

gráfica 5.3a producción de copolímeros  
de cloruro de vinilo-acetato  
de vinilo

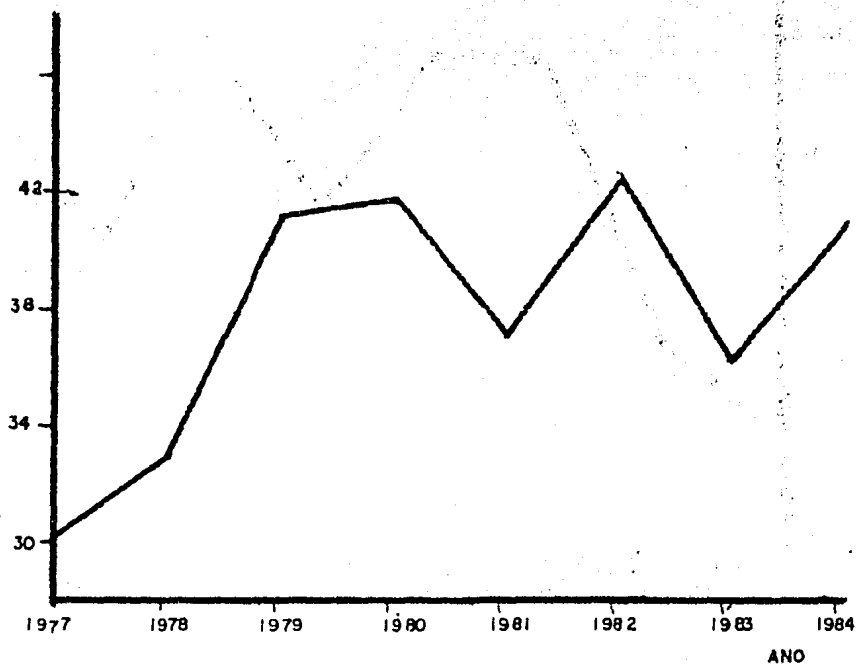
PRODUCCION (TON)



fuentes ANIQ

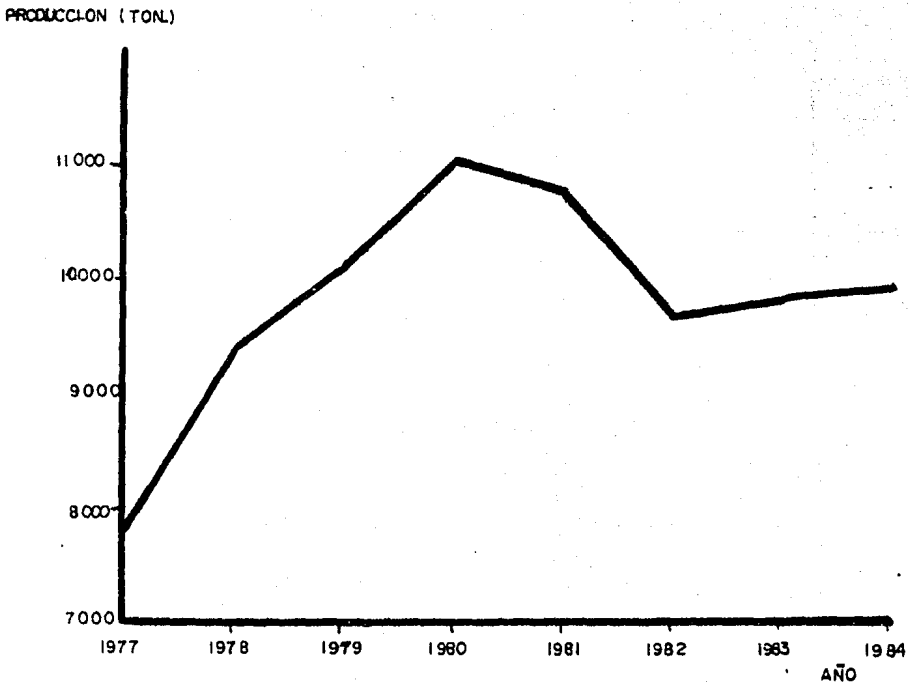
## gráfica 5.3b consumo estimado de ronalita

CONSUMO ESTIMADO (TON)



fuentes: estimado indirecto

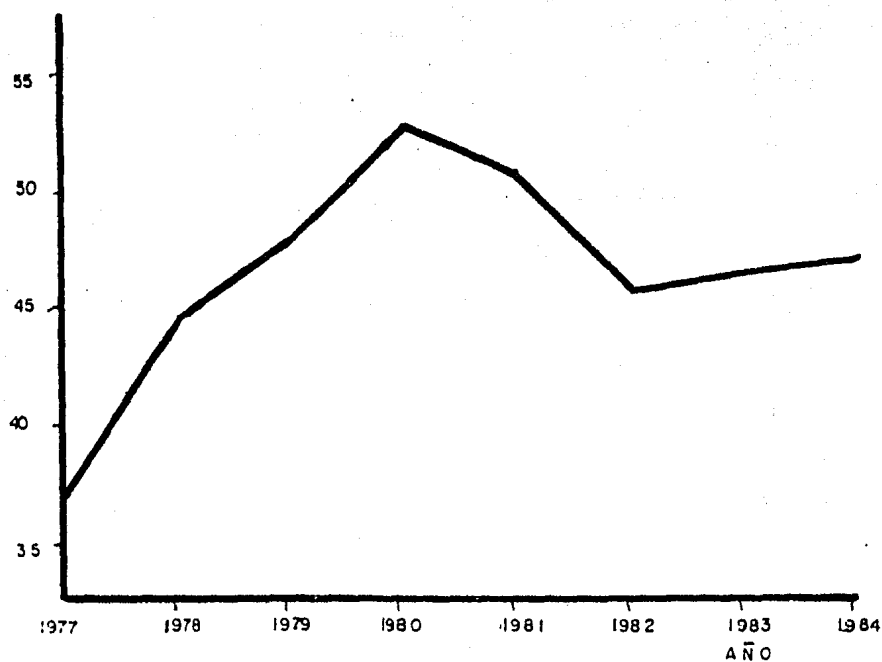
## gráfica 5.4 Producción de acetato de polivinilo



fuate: ANIQ

## gráfica 5.4b consumo estimado de ronalita

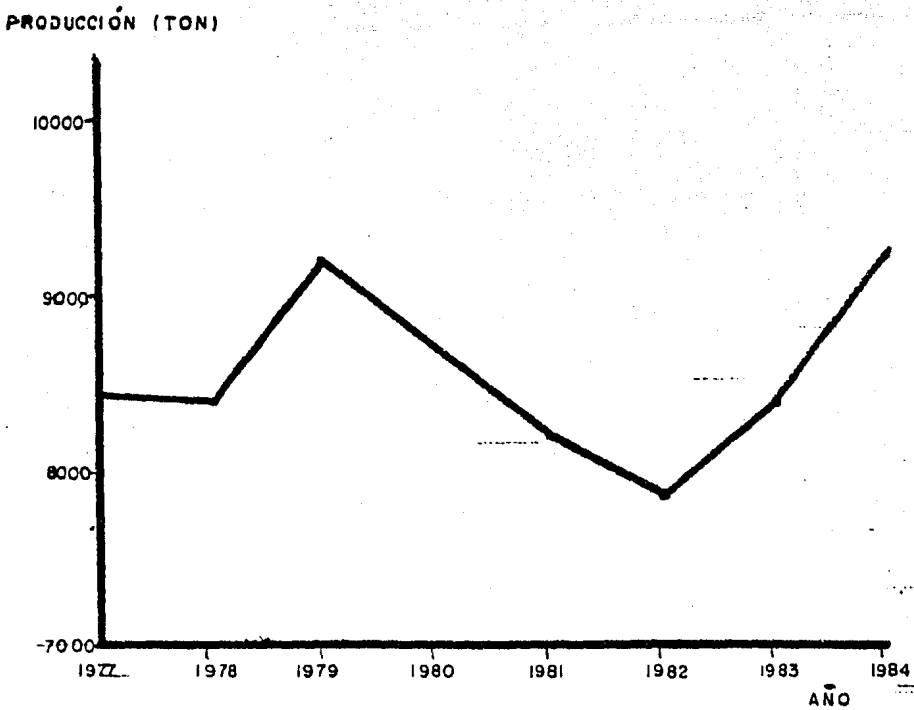
CONSUMO ESTIMADO (TON.)



fuelle: estimado indirecto



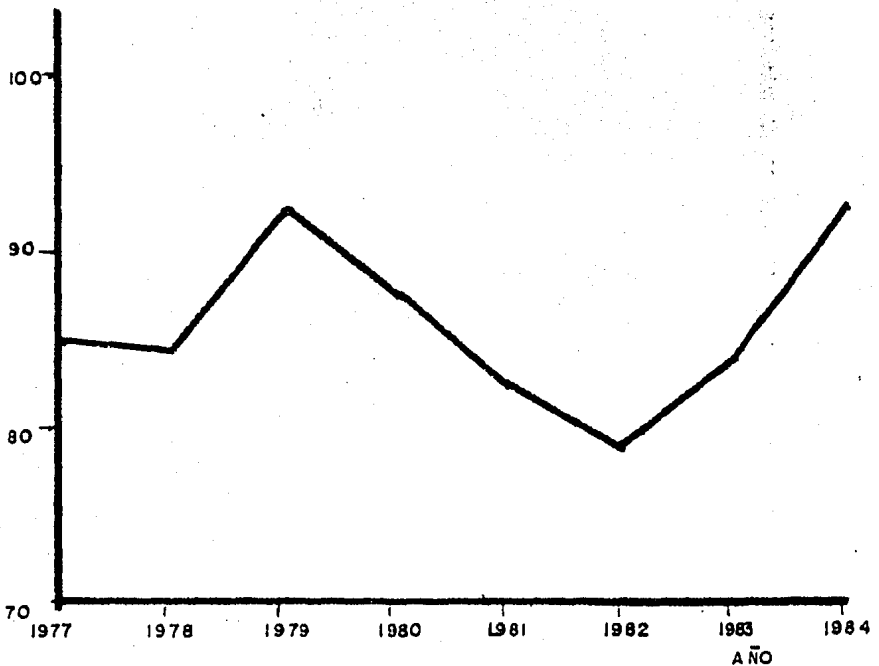
## gráfica 5.5a producción de poliéster



fuente: ANIQ

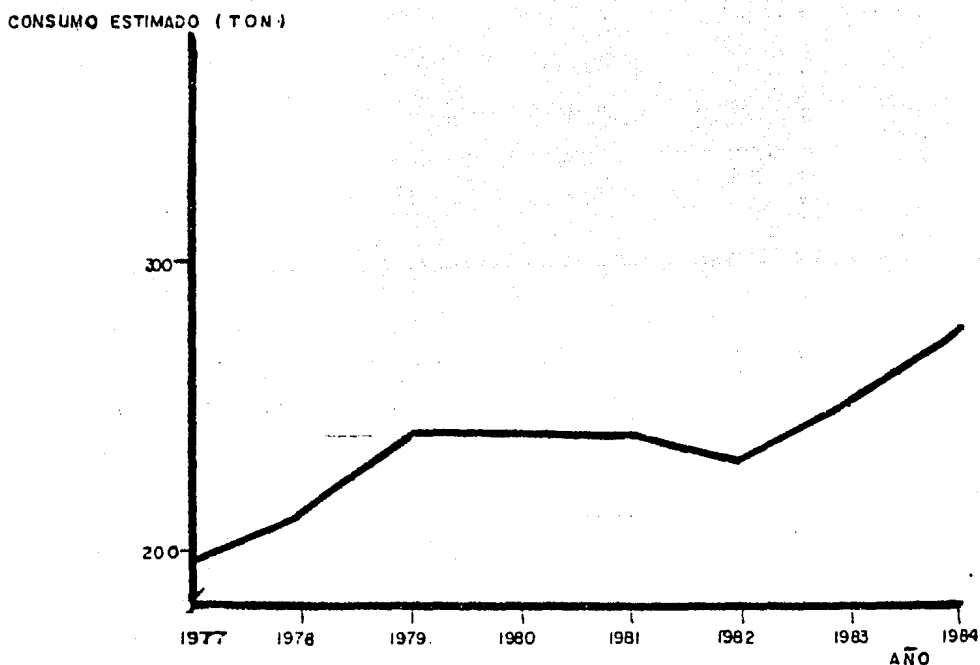
## grafica 5.5b consumo estimado de rongalita

CONSUMO ESTIMADO (TON)



fuentes estimación indirecta

## Grafica 5.6 consumo estimado de ronalita para la fabricacion de polimeros



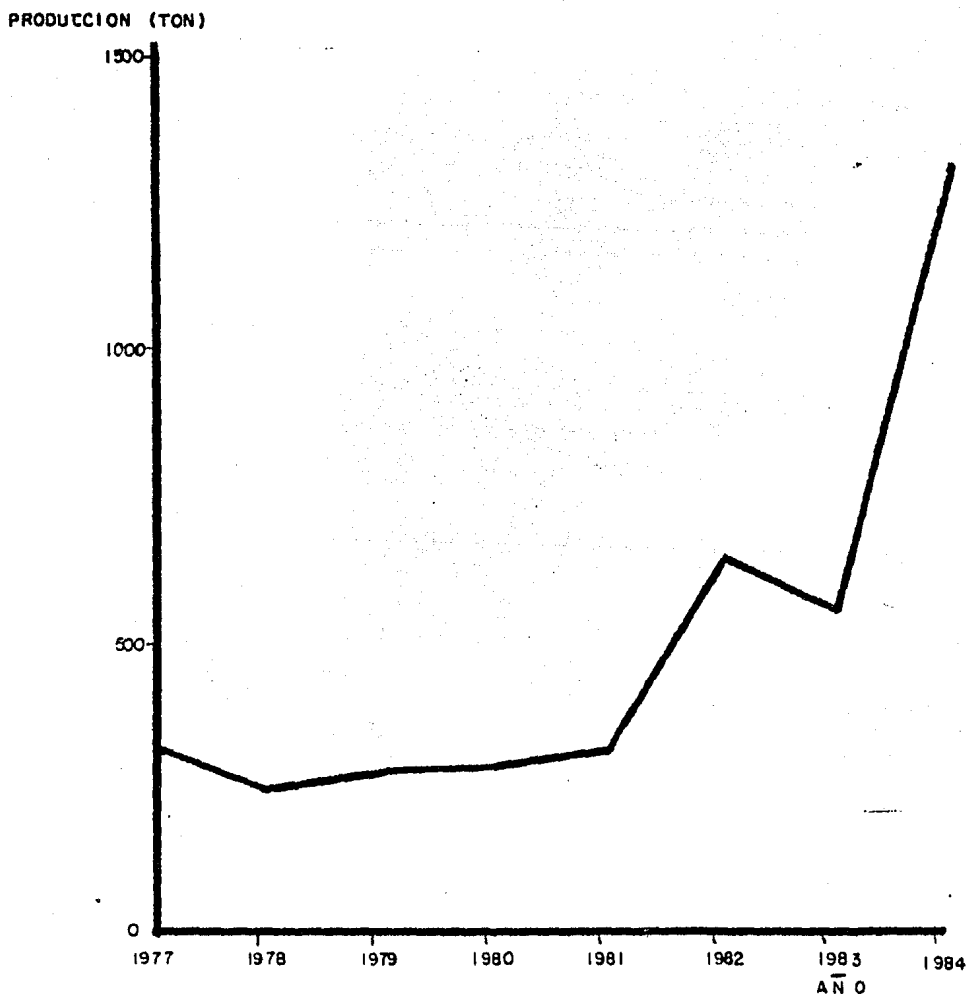
fuentes: estimado indirecto

Otro de los usos más importantes del sulfoxilato formaldehído de sodio es su aplicación como agente reductor en el teñido de fibras, debido a esto, su consumo está estrechamente ligado a la producción y consumo de colorantes, especialmente a los colorantes de tina o cubas y a los colorantes de azufre los cuales tienen fama de tener una excelente firmeza, tanto al lavado como a la luz, lo cual es ya tan aceptado que las fábricas de tejidos marcan sus mercancías de mejor calidad con el rótulo "teñido con colorante de tina". Algunos químicos especializados en colorantes incluyen a los colores de azufre entre los colorantes de tina ya que todos ellos son sustancias orgánicas hidrosolubles que poseen la propiedad de ser reducidos en soluciones alcalinas (utilizando el sulfoxilato formaldehído de sodio) y convertidas a su forma hidrosoluble para aplicarse a las fibras.

Para llevar a cabo la reducción del colorante, este se disuelve previamente en agua, y a la solución se le agrega una proporción de 1 parte de agente reductor por cada 100 partes de colorante en peso, por lo general ocurre así, aunque en ocasiones varía hasta 3 partes de reductor por 100 de colorante, pero para nuestro propósito tomaremos el primer dato como base para estimar el consumo de rongalita.

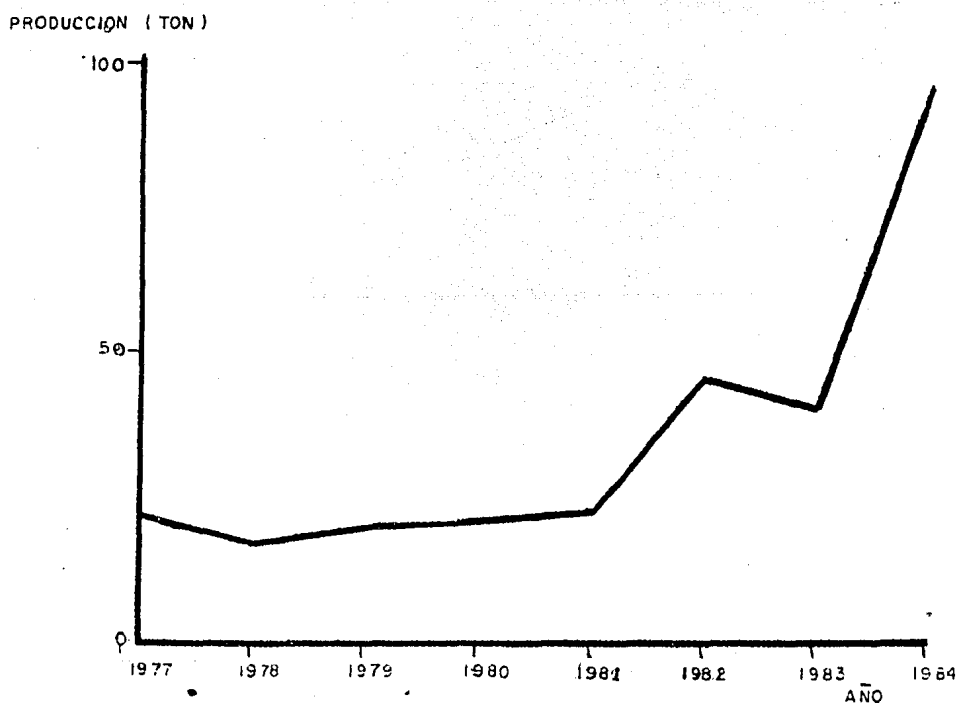
Sin embargo, según la investigación realizada, los principales consumidores de pigmentos y colorantes (como Pliana) utilizan el hidrosulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) como agente reductor en un 93% de sus operaciones --

# gráfica 5.7a producción de colorantes de tina y azufre



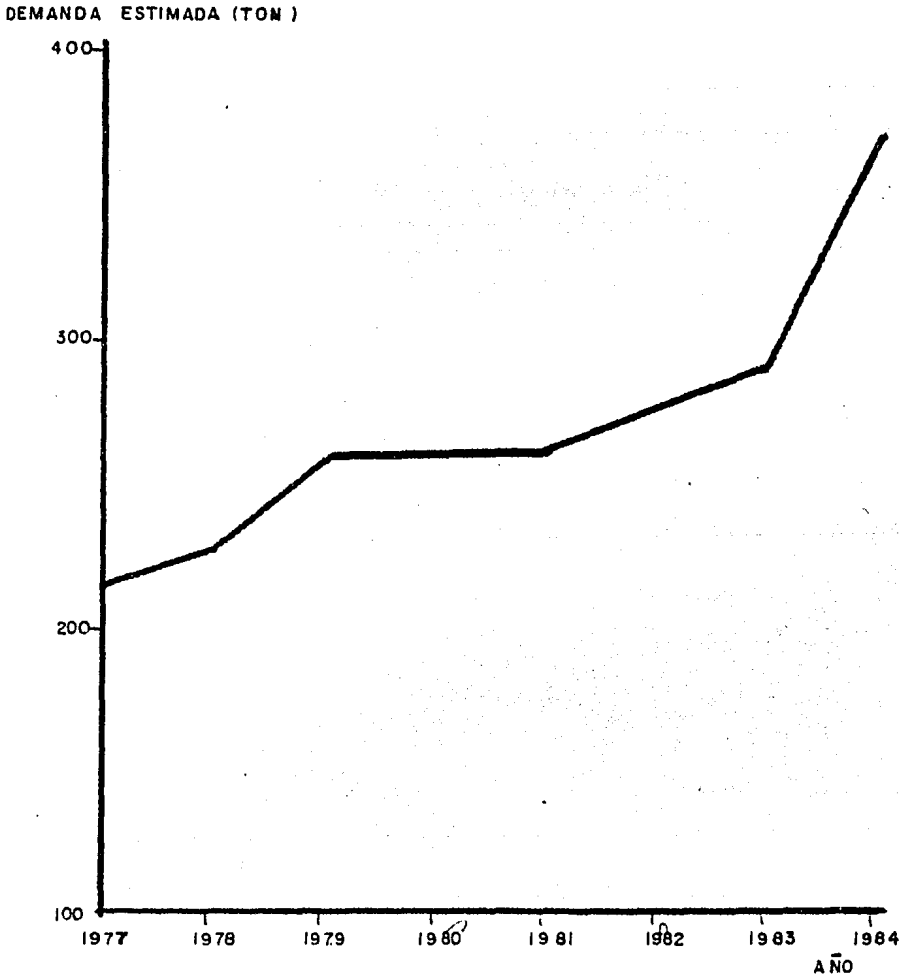
fuelle: ANIQ

## gráfica 5.7b consumo estimado de ro ngalita



fuentes: estimado indirecto

gráfica 5.8 demanda total estimada de rongalita (en las industrias de polimeros y teñido)



fuentes: estimado indirecto

aproximadamente, y la rongalita es utilizada únicamente en - alrededor del 7% de sus operaciones de teñido (no detallaron que tipo de operaciones), por lo que se tomó este porcentaje para calcular el consumo estimado de rongalita partiendo de las cantidades de colorantes de tina y azufre que se produ-- cen en México.(Tabla 5.7).

En la gráfica 5.8b se muestra el consumo estimado de - rongalita y como se puede apreciar, en dicha gráfica se ob-- serva una tendencia al aumento en el consumo de dicha sustan<sup>ci</sup>a, siempre estrechamente relacionado al aumento en la pro-- ducción de colorantes.

Finalmente, para obtener la demanda total de sulfoxila-- to formaldehido de sodio en México, se tomó en cuenta el --- consumo estimado de rongalita en la industria de polímeros y en la de teñido de fibras con los datos y consideraciones -- expuestos, llegando a los resultados que se muestran en la Tabla 5.9.

## 5.2.- ANALISIS DE LA OFERTA

Por su origen, la oferta podrá ser sólo interna, --- externa o combinada. Cualquiera de estos casos podrá corres-- pponder a un número más o menos grande de productores, acer-- cándose a las definiciones de un mercado de competencia (al menos del lado de la oferta), o a un número reducido de pro-- veedores (oligopolio).

### 5.2.1.- Oferta interna.

En el caso del sulfoxilato formaldehido de sodio se en-



contró un sólo proveedor en México que es General Products, el cual es el único productor de esta sustancia y produce -- de 20 a 25 toneladas mensuales<sup>3/</sup>, aunque en ocasiones puede - llegar a producir sólo 5 toneladas por mes (dependiendo de - la demanda), pero tiene una capacidad instalada de 300 tons/ mes, y la planta está localizada en Santa Clara Estado de -- México.

La característica principal de su producto es que presenta una pureza del 95% y tiene un precio de 1500 pesos/kilogramo y se utiliza principalmente en el teñido y blanqueado de textiles, como estabilizador en la industria farmacéutica y en menor cantidad para la fabricación de polímeros.

Si suponemos que la planta mencionada trabajase 12 meses al año, produciendo un promedio de 20 tons/mes, tendríamos como resultado una producción de 240 tons/año, por lo -- que se puede deducir que General Products podría satisfacer la demanda total (estimada) de sulfoxilato formaldehido de sodio en México, además, debido a su capacidad instalada podría satisfacer una demanda mucho mayor de sulfoxilato, sien do así el único posible competidor de la nueva planta que se instalaría (a partir del presente estudio técnico).

#### 5.2.2.- Oferta externa.

Según la investigación realizada se pudo saber que cuando se requiere sulfoxilato formaldehido de sodio con una pureza grado reactivo, se tiene que importar del extranjero, -

<sup>3/</sup>Fuente: Ing. Watanabe, Gerente de ventas de General Products.

lo cual se realiza en muy pequeñas cantidades. En la gráfica 5.9 se muestran las cantidades de sulfoxilato que se han importado de 1960 a 1985, en la cual se observa que en algunos años la cantidad importada sobrepasaba los 200 kilogramos, - pero eso es debido a que en esos años, la fracción arancelaria donde estaba enmarcado el sulfoxilato también incluía -- algunos otros compuestos como hidrosulfito de sodio y sulfoxilato formaldehído de zinc (no se mencionaba que cantidades se habían importado de estos últimos). En años en que la --- fracción arancelaria no incluía otros compuestos se puede - ver que las cantidades importadas de sulfoxilato eran real-- mente muy pequeñas, por lo general menores de 100 kilogramos el cual no estaba destinado para utilizarse en la industria sino para operaciones muy específicas a nivel laboratorio.

Por otro lado, el precio del sulfoxilato formaldehído - de sodio con una pureza de 95-97%, que se emplea en la industria, tiene un precio de 0.91 US dólares por libra en el mercado internacional<sup>4/</sup> bajo las siguientes características: polvo blanco, que se entrega en tambores o carros de transporte según los requerimientos y libre a bordo en cualquier punto de la frontera, los gastos de transporte a partir de ahí hacia su centro de consumo corren de parte del cliente.

Haciendo las conversiones necesarias, el precio de la - rongalita es de 1003 pesos por kilogramo (considerando 1 dólar = 500 pesos).

<sup>4/</sup>Fuente: Chemical Marketing Reporter Nov. 18 de 1985.

Tabla 5.10.- Importaciones de sulfoxilato formaldehído de sodio (grado reactivo).

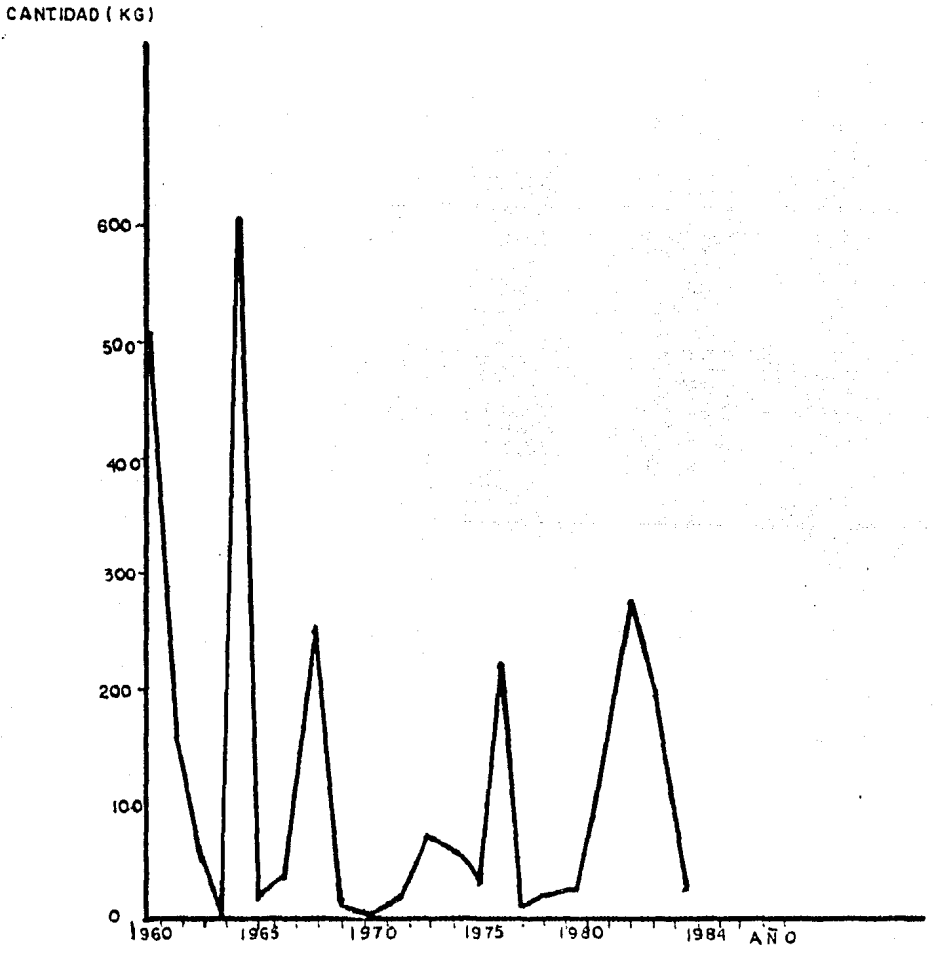
Año	País	Cantidad (kg)	Valor (Pesos)
1960	Estados Unidos	250	1550.00
	Países Bajos	250	1889.12
	Total	500	3439.12
1961	Estados Unidos	158	1104.96
	Total	158	1104.96
1962	Alemania Federal	50	2137.44
	Total	50	2137.44
1963	----	0	0
1964	Estados Unidos	100	91.60
	Reino Unido	500	445.04
	Total	600	536.64
1965	Estados Unidos	16	793.68
	Alemania Federal	2	4.16
	Total	18	797.84
1966	Estados Unidos	31	1481.44
	Total	31	1481.44
1967	Estados Unidos	12	71.12
	Reino Unido	25	1194.80
	Países Bajos	1	2.00
	Total	38	1267.92
1968	Estados Unidos	25	8.96
	Alemania Federal	252	229.92
	Reino Unido	25	45.92
	Total	302	1074.64

Año	País	Cantidad (kg)	Valor (Pesos)
1969	Estados Unidos	4	57.28
	Alemania Federal	3	157.68
	Total	7	214.96
1970	Estados Unidos	1	48.48
	Total	1	48.48
1971	Estados Unidos	6	67.20
	Reino Unido	10	473.12
	Total	16	540.32
1972	Estados Unidos	12	67.20
	Alemania Federal	62	195.44
	Total	74	280.72
1973	Estados Unidos	6	15.68
	Alemania Federal	50	131.76
	Total	56	147.44
1974	Alemania Federal	29	84.48
	Total	29	84.48
1975	Estados Unidos	113	152.96
	Total	113	152.96
1976	Alemania Federal	213	437.29
	Total	213	437.29
1977	Alemania Federal	14	71.27
	Total	14	71.27
1978	Alemania Federal	17	72.43
	Total	17	72.43
1979	Estados Unidos	0.5	21.92
	Alemania Federal	21	220.43
	Total	21.5	242.35

Año	País	Cantidad (kg)	Valor (Pesos)
1980	Estados Unidos	61	708.15
	Alemania Federal	27	462.84
	Total	88	1170.99
1981	Alemania Federal	273	967 US Dls
	Total	273	967 "
1982	Alemania Federal	191	730 "
	Total	191	730 "
1983	Alemania Federal	33	160 "
	Total	33	160 "
1984	---	0	0

Fuente: Anuario Estadístico de Comercio Exterior, (IMCE).

grafica 5.9 importaciones de sulfoxi-  
lato-formaldehido de so-  
dio (grado reactivo)



fuente: anuario estadístico de comercio exterior

Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, no se importa sulfoxilato formaldehído de sodio para utilizarlo a nivel industrial, ya que la compañía General Products es capaz de abastecer el mercado nacional.

### 5.3.- ANALISIS DE LOS PRECIOS

En el estudio de mercado del proyecto se analizarán -- los precios que tiene los bienes y servicios que se espera producir, con el propósito de caracterizar de que forma se determinan y el impacto que una alteración de los mismos tendrían sobre la oferta y la demanda del producto.

Las modalidades más comunes de fijación de precios son las siguientes:

- a). Precio existente en el mercado interno.
- b). Precio de similares importados.
- c). Precios fijados en el sector público.
- d). Precio estimado en función del costo de producción (como el producto de un coeficiente dado por el -- costo).
- e). Precio estimado en función de la demanda (a través de coeficientes de elasticidad, por ejemplo).
- f). Precios del mercado internacional (especialmente para productos de importación).
- g). Precios regionales (diferenciando entre países que participan de un acuerdo regional y el resto del -- mundo).

Los tipos de precios de los incisos (a),(b) y (c) podrían considerarse como precios "externos" al proyecto, en el sentido de que están fijados exógenamente a él, mientras que los precios de los incisos (d) y (e) tienen relación más directa con las características del proyecto mismo. Los últimos dos tipos de modalidades de fijación de precios, (f) y (g), corresponderán a productos de importación, por lo que son más bien parámetros para el estudio de mercado que variables que pueden eventualmente manejarse.

Tomando en cuenta que existe una empresa que produce sulfóxilato formaldehído de sodio y que prácticamente abastece a todo el mercado, y ya ha establecido un precio de venta, el precio de venta que se fijaría para el producto del presente proyecto estaría determinado principalmente por el precio ya existente en el mercado, modalidad (a), este precio es de 1 500 pesos/kilogramo.

De lo anterior se desprenden dos opciones:

- 1.- Lanzar al mercado un producto de similar calidad (95% de pureza) con un precio menor al establecido por General Products, o.
- 2.- Lanzar un producto con una mejor pureza, con el precio de venta ya existente.

Para la primera opción, sería importante elegir un proceso mediante el cual se obtenga el producto con la pureza ya mencionada y que los costos de producción fueran menores a los de General Products, para obtener así un mismo margen de ganancia.



Para la segunda opción, sería necesario seleccionar un proceso que nos diera un producto con una pureza mayor del - 95% con un costo de producción similar al de General Products para poder ofrecer un precio de venta similar al ya establecido por dicha empresa.

Por lo tanto, el precio de venta del sulfoxilato formaldehído de sodio estará determinado por dos factores importantes:

- El precio de venta ya existente en el mercado.
- Los costos de producción.

Por otro lado, no se tomará en cuenta aquí la oferta -- externa (principalmente norteamericana) ya que para importarlo, se requiere de permiso previo, el cual solo se concede -- cuando la oferta interna no cumple los requisitos necesarios de pureza y esto solo sucede cuando se requiere una pureza -- grado reactivo, y la importación se lleva a cabo pero en -- muy pequeñas cantidades.

#### 5.4.- POSIBLES SUSTITUTOS.

Los principales sustitutos del sulfoxilato formaldehído de sodio son: el hidrosulfito de sodio, tiosulfato de sodio y sulfito de sodio tanto en la manufactura de polímeros como en el teñido de textiles, los precios de tales sustitutos -- son los siguientes:

Hidrosulfito de sodio ----	795 pesos/kg
Tiosulfato de sodio -----	155 pesos/kg
Sulfito de sodio -----	305 pesos/kg

de los compuestos antes mencionados, el más ampliamente utilizado es el hidrosulfito de sodio como sustituto principal de la rongalita, y como puede observarse, tiene la ventaja de ser más barato.

Sin embargo, se pudo comprobar con la investigación realizada que muchas industrias, entre ellas algunas muy importantes como Negromex, Resistol y Pliana no utilizan el sulfoxilato porque les resulta un compuesto caro y lo consideran sofisticado.

Es necesaria una mayor publicidad y propaganda del producto para colocarlo en el mercado (ampliar el que ya tiene) detallando las ventajas que podría acarrear su uso a las empresas que lo utilicen para la obtención de sus productos finales (dichas ventajas se han detallado en el capítulo 3). - Haciendo esto, es muy probable que se incrementara la demanda y pudiera llegar a los niveles que se estimaron en la sección 5.1, a pesar que los sustitutos tienen un precio menor.

En conclusión podemos decir que un estudio de mercado para una especialidad química como el sulfoxilato formaldehído de sodio implica mayores dificultades que para otro tipo de químicos, debido a que se utiliza en pequeñas cantidades para la producción del producto final (polímeros, por ejemplo), por lo que es difícil obtener información respecto a su consumo.

Debido a lo anterior, fué imposible determinar con exactitud la extensión del mercado del sulfoxilato formaldehído

de sodio (rongalita) por que se determinó de una manera indirecta tomando como base las cantidades de rongalita que se -- utilizan en la producción de polímeros y para reducir los colorantes en el teñido de fibras, cantidades que se reportan en la literatura o en diferentes patentes. Esta estimación indirecta podría representar una proyección futura del consumo de rongalita, ya que se supuso que para fabricar los polímeros y reducir los colorantes se emplea siempre rongalita -- lo cual no sucede en realidad, porque se utiliza en gran --- parte el hidrosulfito de sodio (que tiene propiedades similares y es un poco más barato) como sustituto principal. Sin embargo, en muchos casos no se utiliza la rongalita debido a que existe muy poca difusión en la industrias sobre sus propiedades. Esto podría superarse dando mayor difusión a sus -- características, no sólo en la industria de polímeros y de -- teñido de fibras, sino también, en muchas otras, como en las que se realizan operaciones de blanqueado, impresión o estabilización. Para llevar a cabo esto se necesitaría llevar a cabo un programa de mercadeo del producto, para así, aumentar su consumo.

## CAPITULO 6

### SELECCION DE LA TECNOLOGIA MAS APROPIADA

La tecnología puede definirse como el conjunto de conocimientos que determina la manera y proporción con que se combinan los factores y variables que intervienen en el proceso de producción de bienes y servicios.

Tomando en cuenta la anterior definición podemos suponer que la actitud de cualquier empresa o institución que va a realizar un proyecto es la de escoger o seleccionar aquella tecnología que le permita un máximo rendimiento de su capital, a través de la mejor utilización posible de los recursos disponibles más abundantes y por consiguiente más baratos.

Hay numerables factores que deben tomarse en cuenta en la selección de un proceso, entre los cuales encontramos: la demanda del producto, disponibilidad de materias primas y servicios, características del proceso, características del equipo involucrado, factores ambientales y grado de seguridad del proceso. Además, es importante

tomar en cuenta la adaptabilidad del proceso a las condiciones imperantes en el país que adquiere la tecnología, dentro de este aspecto se debe considerar la existencia en el país de materias primas que requiere el proceso o la existencia de posibles sustitutos, así como sus características y su calidad, las propiedades del producto final para saber si presenta las características que se necesitan y la infraestructura que se requiere para el buen funcionamiento del proceso.

Cuando se han tomado en cuenta todos estos factores y se hace una buena selección de la tecnología, se pueden generar grandes beneficios tales como la sustitución de importaciones, generación de empleo, alta rentabilidad, etc.

En este capítulo se expondrán los procesos de producción del sulfoxilato formaldehído de sodio más representativos de los 14 procesos descritos de manera breve en el capítulo 4.

## 6.1.- DESCRIPCION DE LOS PROCESOS DE PRODUCCION.

### 6.1.1.- PROCESO ALEMAN

Patente Nº 256,460

Año 1911

Badische Anilin & Soda Fabrik

La compañía dueña de esta patente de producción fué una de las primeras que desarrollaron un método de producción de sulfoxilatos, esta patente es una modificación de las

número 165,807 y 224,863 que aparecieron en 1904 y 1905 respectivamente, en las que se propone un método de obtención de sales del ácido formaldehído-sulfoxílico a partir de la reacción entre el formaldehído y el hidrosulfito del metal correspondiente, o bien, a partir del formaldehído-bisulfito alcalino por medio de una reducción.

Se descubrió que la transformación del bisulfito formaldehído de sodio (o hidrosulfito de sodio y formaldehído) en sulfoxilato formaldehído de sodio se puede realizar con polvo de zinc como agente reductor (sin la utilización de ácido como activador del zinc), obteniéndose una mayor eficiencia si se realiza en presencia de óxido de zinc, hidróxido de zinc o carbonato de zinc.

Para obtener el compuesto deseado se lleva a cabo el siguiente procedimiento:

A una solución acuosa que contenga 152 kg de bisulfito formaldehído de sodio ( $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) que se ha formado previamente mediante la mezcla de formaldehído y bisulfito de sodio, se le agregan 150 kg de agua y se calienta hasta  $70^\circ\text{C}$  (no se deberá exceder esta temperatura), bajo agitación se agregan 120 kg de polvo de zinc que deberá contener una pureza del 90% y 50 kg de óxido de zinc en solución, se calienta la mezcla durante dos horas a una temperatura cuyo rango será de  $100\text{--}105^\circ\text{C}$ . Después que ha pasado este tiempo se realiza una filtración al vacío para separar la solución de sulfoxilato formaldehído de zinc que se ha formado de otros compuestos, la solución separada se deja enfriar para

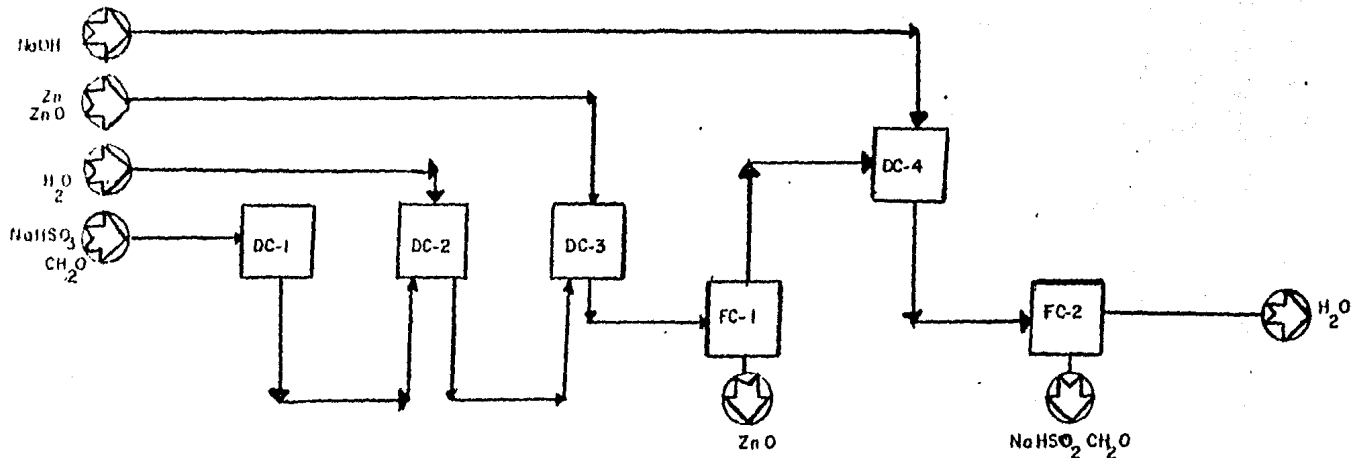
que precipite el sulfoxilato, éste se separa y se le agrega una solución de sosa cáustica o bicarbonato de sodio y la solución alcalina formada se filtra nuevamente al vacío, obteniéndose de esta manera una conversión del 98% del bisulfito alcalino a sulfoxilato formaldehído de sodio.

La reducción del bisulfito-formaldehído alcalino, también puede llevarse a cabo en presencia de sales de zinc como sulfito de zinc, cloruro de zinc o sulfato de zinc y zinc en polvo, para hacer reaccionar el bisulfito-formaldehído con la sal para formar bisulfito formaldehído de zinc el cual es poco soluble en agua, y a partir de este compuesto se forma el sulfoxilato formaldehído de sodio.

Sin embargo se ha preferido el hidróxido de sodio a las sales de zinc porque no se llevan a cabo reacciones secundarias, o bien, se llevan a cabo eventualmente pequeñas reacciones secundarias, obteniéndose un alto rendimiento en el producto final.

Otra observación importante que se tiene que hacer es que, después que se ha realizado la primera filtración al vacío y se ha separado la solución que contiene el sulfoxilato formaldehído de zinc, no es necesario esperar que se enfríe y precipite este compuesto, sino que puede agregarse inmediatamente la solución de hidróxido de sodio o bicarbonato de sodio para formar el sulfoxilato formaldehído de sodio, y finalmente llevar a cabo una filtración al vacío.

Otra característica de este proceso es la no utilización de ácido para la activación del zinc en polvo.



- DC-1 REACTOR DE  $\text{NaHSO}_3\text{CH}_2\text{O}$   
 DC-2 TANQUE MEZCLADOR  
 DC-3 REACTOR DE REDUCCION DE  $\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O}$   
 DC-4 REACTOR DE CONVERSION  
 FC-1 FILTRO AL VACIO  
 FC-2 FILTRO AL VACIO

DIAGRAMA 6.1

PATENTE 256460

RFA

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION DE LA  
 PATENTE 256460 DE LA RFA



UNAM

ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO



En resumen, la finalidad de esta patente es la de llevar a cabo una reducción del bisulfito formaldehído de sodio o bien, hidrosulfito de sodio y formaldehído utilizando zinc como agente reductor sin utilizar ácido y en presencia de óxido de zinc, hidróxido de zinc o carbonato de zinc para obtener sulfoxilato formaldehído de sodio, formando un compuesto intermedio (sulfoxilato formaldehído de zinc). En el diagrama 6.1 se muestra esquemáticamente este proceso.

#### 6.1.2.- PROCESO NORTEAMERICANO:

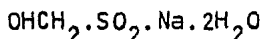
Patente Nº 2,046,507                      Año 1936

Autor: Louis Freedman

Winthrop Chemical Company Inc.

El producto obtenido mediante este proceso tiene aplicación en la industria farmacológica, y se prepara a partir del sulfoxilato formaldehído de sodio con pureza técnica.

Esta patente establece una manera de preparar el sulfoxilato formaldehído de sodio estabilizado, la cual es una sal de ácido formaldehído sulfoxílico. Cuando está puro cristaliza con dos moléculas de agua y tiene la siguiente fórmula:



Es un agente con un poder de reducción muy fuerte. El producto como se obtiene ordinariamente es inestable en la presencia de ácidos y álcalis fuertes y se descompone lentamente en presencia de oxígeno atmosférico formando tiosulfatos, sulfitos y azufre libre que posteriormente reacciona --

con el formaldehído para formar productos que presentan un fuerte olor parecido al que despide el ajo.

Para preparar el sulfoxilato formaldehído de sodio, se utiliza el bisulfito formaldehído de sodio el cual es reducido con polvo de zinc y utilizando ácido acético ó clorhídrico como activador de este último. El producto técnico, tal y como se utiliza en el comercio y para usos industriales se presenta en forma de terrones irregulares de color blanco y se trata de estabilizar por medio de la adición de un exceso de formaldehído o de álcali (hidróxido de sodio). De esta manera, el producto técnico es más estable que el producto cristalino puro.

En los artículos que han aparecido en el Public Health Reports No. 48: 1543 (1933) y en el Journal of the American Medical Association No. 102: 1273 (1934) se reporta en detalle el éxito que ha tenido el sulfoxilato formaldehído de sodio como antídoto en el envenenamiento por mercurio. Pero también se establece en el reporte que el producto comercial es impuro e inestable y por lo tanto no se puede utilizar para aplicarlo en inyecciones intravenosas. El reporte recomienda el uso de muestras puras las cuales deberán ser preparadas momentos antes de ser utilizadas. Además se indica que el producto purificado aún en ampollitas al vacío es estable sólo durante pocas semanas.

En los reportes arriba mencionados también se describe un método de purificar el producto técnico que implica la disolución del producto técnico en agua a una temperatura que

no exceda los 70°C. La solución deberá contener un exceso de formaldehído y deberá dar una reacción alcalina utilizando el papel tornasol, si es necesario se deberá agregar carbonato de sodio para obtener este resultado. La solución se enfría y el producto cristalino se filtra y se lava con agua. El producto cristalino así obtenido se considera puro y sustancialmente libre de un exceso de álcali. A pesar de ésto, es inestable al contacto con el aire y puede conservarse -- estable sólomente por un tiempo limitado cuando se guarda en ampolletas al vacfo.

De acuerdo a otro método de purificación sugerido en la industria, un pequeño exceso de formaldehído deberá estar -- presente durante la purificación. Además que la solución madre del producto técnico debe mantenerse alcalina con un poco de sosa cáustica. El producto obtenido de esta manera, -- sin embargo, aún en su estado puro no es estable por largo tiempo.

El producto que se obtiene por este procedimiento así -- como el resultante del método descrito en el Public Health Reports es neutro al papel tornasol o un poco alcalino. En -- otras palabras, su contenido de álcali es sustancialmente -- despreciable.

Podrá apreciarse por lo anteriormente expuesto que el -- sulfoxilato formaldehído de sodio presenta serios obstáculos para utilizarlo como producto farmacéutico en soluciones inyectables. Hay por lo tanto, interés para producir el sulfoxilato en una forma sustancialmente pura que sea resistente

a la descomposición.

El propósito de esta patente es preparar el sulfoxilato formaldehído de sodio, de manera que no sólo sea estable indefinidamente cuando se guarda en ampollitas al vacío, sino que también sea comparativamente estable al contacto con el aire cuando se utiliza como producto de adición en contra de la descomposición.

Se ha descubierto que si se agrega carbonato de sodio en diferentes cantidades al sulfoxilato formaldehído de sodio en solución acuosa y la combinación así formada se precipita utilizando alcohol, se forma un producto de sulfoxilato formaldehído de sodio y carbonato de sodio que cuando se guarda en ampollitas al vacío es estable indefinidamente y es estable al menos por varios meses estando expuesto al aire. El producto así preparado no presenta su característico olor a ajo y la cantidad de sulfoxilato formaldehído de sodio presente puede determinarse por titración con una solución estándar de yodo, de esta manera puede comprobarse que no existe descomposición del producto durante mucho tiempo.

A continuación se dará una descripción más detallada de la forma de preparar este producto:

Primeramente se lleva a cabo la formación de sulfoxilato formaldehído de sodio mediante la reducción de bisulfito formaldehído de sodio utilizando zinc en polvo como agente reductor, para tener una alta eficiencia en el proceso se utiliza una solución ácida para activar el zinc, que puede ser ácido clorhídrico al 1% o ácido acético al 0.6 N, la --

mezcla así formada es agitada y calentada a  $80^{\circ}\text{C}$  durante 2 - horas, posteriormente se filtra, se concentra y se cristaliza obteniéndose de esta manera el producto técnico, después se realiza el tratamiento siguiente:

Para llevar a cabo la estabilización del producto técnico, éste se combina con  $1/8$  de equivalente molecular de -- carbonato de sodio verificando que contengan aproximadamente un 95% de pureza (más agua) mediante titración con yodo y se disuelven en 10 cc de agua que contenga 1.33 gramos de carbonato de sodio anhidro a una temperatura no mayor de  $80^{\circ}\text{C}$ . La mezcla es filtrada mediante succión (utilizando un embudo de succión), y mientras el filtrado está aún caliente, es vertido a un recipiente que contenga 350 cc de alcohol frío al - 95% y se agita rápidamente. La solución acuosa toma forma de glóbulos, y se lleva a cabo la deshidratación de los gránulos. La mezcla es agitada durante media hora y entonces es enfriada en un baño de hielo. El alcohol sobrenadante es eliminado y los gránulos filtrados mediante un filtro de succión. El - producto es lavado en el filtro con alcohol frío y finalmente con éter. Al producto final se le eliminan los solventes por medio de vacío, preferiblemente en presencia de sosa -- cáustica sólida. El producto aparece como incoloro, los gránulos parcialmente deshidratados están formados de finos -- cristales casi microscópicos. Presenta un ligero olor aromático pero está libre de cualquier olor parecido al ajo (que despide cuando se descompone). Contiene de 19 a 20% agua de cristalización y cerca de 7.0% de carbonato de sodio, calcu-

lado como anhidro. En la titración con una solución volumétrica de yodo (N/10), 100 miligramos del producto requieren 20.8-21.0 cc de solución de yodo, lo cual es equivalente --- 61.5-62.0% de sulfoxilato formaldehído de sodio anhidro.

El procedimiento que se ha descrito sirve para la obtención del producto deseado en forma principalmente de gránulos. Sin embargo, existe una forma de obtenerlo en forma de cristales de tamaño medio, de la manera siguiente: 30.8 g (1/8 de equivalente molecular) de carbonato de sodio anhidro, a una temperatura no mayor de 80°C. La solución caliente es filtrada mediante succión en un embudo de succión precalentado. La solución clara caliente es vertida en 50 cc de alcohol frío al 95% con una agitación moderada para formar una emulsión, durante aproximadamente 10 minutos, o hasta que -- aparezcan signos de cristales en las paredes del recipiente. Al dejarlo reposar, la mezcla se separa en dos capas, la capa inferior es la solución acuosa de sulfoxilato formaldehído de sodio y carbonato de sodio y la capa superior consta de alcohol diluido. La mezcla caliente se deja reposar a temperatura ambiente durante varias horas y después en un baño de hielo agitándolo ocasionalmente para prevenir la formación de la torta. El producto finalmente cristaliza en una masa cristalina semidura. La cual se rompe y los cristales son -- filtrados, se lavan varias veces con pequeñas cantidades de alcohol frío y finalmente con éter. El producto es secado a temperatura ambiente al vacío sobre escamas de sosa cáustica. El producto final consiste de cristales de tamaño medio. El

rendimiento es alrededor del 90% del teórico. El producto -- contiene 20-21% de agua de cristalización, 5.5-6.0% de carbonato de sodio. En la titración con una solución volumétrica de yodo (N/10), 100 miligramos requiere de 23-23.5 cc de solución la cual es equivalente a 68-69.5% de sulfoxilato -- formaldehído de sodio anhidro.

Los productos preparados de acuerdo a los métodos descritos, son muy solubles en agua formando soluciones claras. El pH de una de estas soluciones al 10% es de 10.0-10.1. El producto técnico en una solución al 10% tiene un pH de 10.05 (determinado por medio de electrodos).

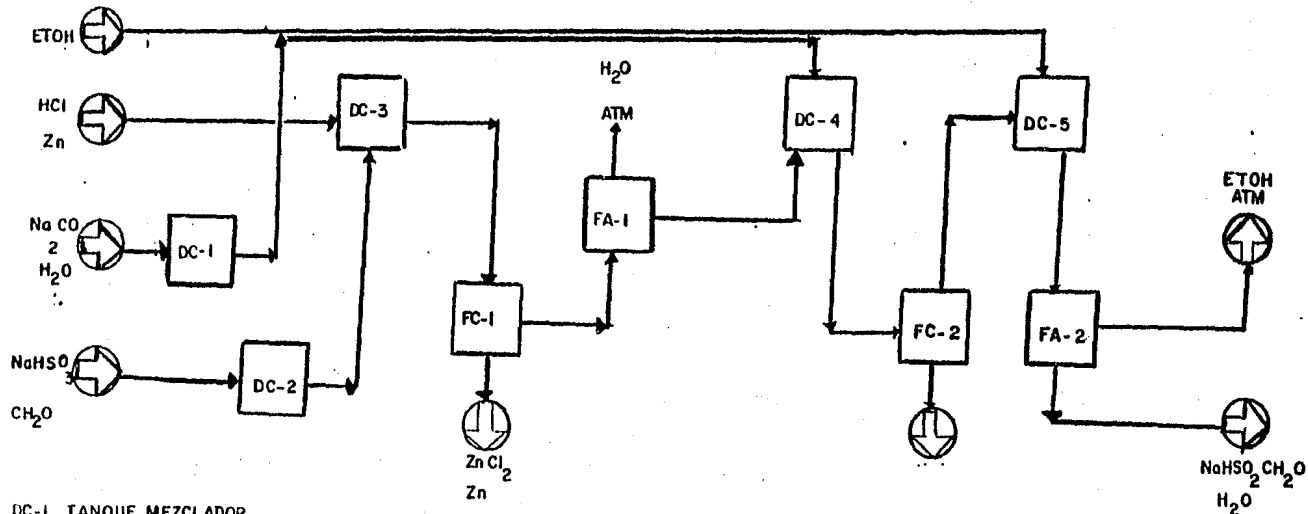
Las cantidades de carbonato de sodio que se puede agregar varían de un mínimo de 2% del total de sulfoxilato formaldehído de sodio a un máximo del 20% del total del mismo compuesto. Ya que el sulfoxilato formaldehído de sodio disponible en el producto final es el constituyente activo más importante, grandes cantidades de carbonato de sodio tenderían a reducir la cantidad de este constituyente activo no es aconsejable. Para propósitos prácticos, se prefieren las composiciones que van de 4 a 7.5% de carbonato de sodio. Los productos finales que contienen esas cantidades que se recomiendan de carbonato de sodio son excepcionalmente estables al vacío y relativamente estables al contacto con el aire. Al abrir una ampollita o un recipiente al vacío que contenga el producto sólo se detecta un ligero olor aromático. Realizando pruebas de titración con yodo, no se detecta una reducción en la cantidad de sulfoxilato formaldehído de sodio --

presente en el producto.

Se ha encontrado también que la rongalita ya sea en forma de producto técnicamente puro o como un producto cristalino puro, puede ser mezclado mecánicamente con carbonato de sodio en varias proporciones, suficientes para estabilizar el sulfoxilato por períodos limitados. Esto se puede realizar moliendo o pulverizando el sulfoxilato formaldehído de sodio junto con el carbonato de sodio hasta que se hayan mezclado perfectamente. El producto así formado es soluble en agua y aparentemente presenta el mismo efecto terapéutico -- cuando se usa así (recién preparado) que cuando se usa como producto formado según los ejemplos dados anteriormente, Aunque esos productos son relativamente estables cuando se empa can en ampollitas al vacío, no son tan estables como los productos obtenidos por precipitación con alcohol (método que se ha descrito en esta patente), ya que después de 5 semanas aquellos presentan un marcado olor a ajo cuando son expuestos al aire, evidenciando de esta manera la descomposición del sulfoxilato formaldehído de sodio.

Aunque se ha especificado que se use el carbonato de sodio anhidro, también pueden utilizarse las formas hidratadas de dicho compuesto como el monohidratado o decahidratado. Además este proceso no se limita al uso del carbonato de sodio, pueden utilizarse otros carbonatos alcalinos solubles en agua y relativamente no tóxicos, por ejemplo el carbonato de potasio. De la misma manera, otras sales alcalinas, fácilmente solubles en agua pero relativamente insolubles en al--





- DC-1 TANQUE MEZCLADOR  
 DC-2 REACTOR DE  $\text{NaHSO}_3\text{CH}_2\text{O}$   
 DC-3 REACTOR DE REDUCCION DE  $\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O}$   
 DC-4 REACTOR ESTABILIZADOR DE  $\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O}$   
 DC-5 TANQUE DE EXTRACCION LIQ-LIQ  
 FA-1 CONCENTRADOR DE  $\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O}$   
 FA-2 EVAPORADOR  
 FC-1 FILTRO  
 FC-2 FILTRO

DIAGRAMA 6.2

PATENTE 2046507

EU

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION DE LA  
 PATENTE 2046507 DE EU



UNAM

ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

cohol pueden utilizarse, por ejemplo: el trifosfato de sodio o difosfato de sodio, u otras sales alcalinas de ácidos débiles tales como el acetato de sodio capaces de actuar como -- agentes alcalinizantes. En resumen, la estabilización puede efectuarse con cualquier sustancia alcalina soluble en agua que no sea soluble o difícilmente soluble en alcohol.

Además, este procedimiento no está restringido al uso - del alcohol etílico como agente precipitante y deshidratante. También pueden utilizarse otros alcoholes miscibles en agua como el alcohol metílico o isopropílico. Así como otros solvente orgánicos miscibles en agua como la acetona, pueden -- ser empleados como agentes precipitantes. Para los propósitos de este proceso, cualquier solvente orgánico que sea misci-- ble en agua y que no disuelva las sales alcalinas tales como el carbonato de sodio, puede actuar como un equivalente del alcohol. El diagrama de bloques del proceso se muestra en el diag. 6.2.

### 6.1.3.- PROCESO BELGA

Patente N° 646,096

Año 1964

Ciba Societé Anonyme.

Los sulfoxilatos de aldehido son preparados de prefe--- rencia, por reducción de los aldehidos de los sulfitos co--- rrespondientes. Se efectúa la reducción con zinc en condicio nes ácidas, pueden también utilizarse amalgamas de zinc o -- amalgamas de sodio. La reacción más conocida es la que se -- lleva a cabo entre el bisulfito de sodio ( $\text{NaHSO}_3$ ) y el for--

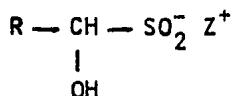
maldehido ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) para formar un compuesto de adición - el bisulfito formaldehido de sodio ( $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ) - a partir del cual se obtiene la rongalita, la que es utilizada como agente reductor en la técnica de teñido en tina. Los sulfoxilatos de aldehidos, en particular el sulfoxilato de formaldehido, tienen generalmente un olor desagradable (como de rábano silvestre) y se adhiere fácilmente pero formando grumos.

Se ha encontrado ahora que se pueden evitar esos inconvenientes de los sulfoxilatos de aldehido, tratando los productos obtenidos después de la reducción con pequeñas cantidades de borohidruros hidrosolubles.

El método que aquí se describirá tiene como objetivo la preparación de sulfoxilatos de aldehidos (en especial de sulfoxilato formaldehido de sodio) con mejores propiedades para utilizarlos principalmente en la impresión y teñido dentro de la industria. Este procedimiento se caracteriza por tratar la solución acuosa del sulfoxilato de aldehido, obtenido por reducción del aldehido del sulfito correspondiente, con cantidades precisas de borohidruros hidrosolubles y se obtienen los sulfoxilatos de aldehidos por evaporación del agua. Los sulfoxilatos de aldehidos tratados según el presente procedimiento constituyen los productos inodoros e incoloros que no se adhieren en forma de grumos, sino que forman un polvo que se corre libremente. Debido a esta propiedad, poseen un campo de aplicación más grande, sobre todo en aquél que concierne a su utilización como agente de reducción en las impresiones de tejido y en la técnica de teñido

en tinas.

Los sulfoxilatos de aldehidos en solución acuosa responden a la siguiente fórmula general:

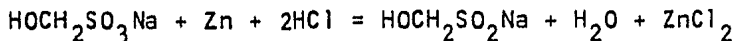


donde: R - Representa un átomo de hidrógeno, un radical alcohol, un radical arilo o un núcleo heterocíclico.

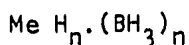
Z - Representa un catión.

Los aldehidos de sulfitos (como el bisulfito formaldehído de sodio) correspondiente a los sulfoxilatos de aldehidos, son productos de adición del bisulfito alcalino sobre todo del bisulfito de sodio o de pirosulfitos alcalinos en particular del pirosulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), con los monoaldehidos tales como: formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, benzaldehído o furfural.

El procedimiento que se sigue en esta patente, particularmente para la obtención del sulfoxilato formaldehído de sodio se basa en la siguiente reacción:



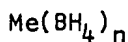
Por otro lado, los borohidruros hidrosolubles que se utilizan aquí se derivan principalmente de compuestos complejos de fórmula:



donde: Me - Representa un metal

n - Representa la valencia del metal utilizado

Estos compuestos complejos reaccionan como los compuestos de fórmula:



Se ha constatado que los borohidruros alcalinos, en particular los de sodio de fórmula  $\text{NaBH}_4$ , son particularmente apropiados para nuestros propósitos.

Se puede llevar a cabo el tratamiento cuando el sulfoxilato formaldehído de sodio se encuentra en disolución. Un sulfoxilato de aldehído se presenta bajo la forma de un polvo por lo que es necesario que se encuentre en solución al agregarle las cantidades secundarias de borohidruro y, después de haberlo agitado, se le quita el agua por evaporación.

Para preparar los sulfoxilatos de aldehídos con las propiedades que nos interesan (descritas al principio), es suficiente emplear las cantidades secundarias de borohidruros. Por el término "cantidades secundarias" se entiende de 0.1 a 10 partes en peso de borohidruro hidrosoluble por 1000 partes en peso de sulfoxilato de aldehído.

El tratamiento de las soluciones acuosas de sulfoxilato de aldehído con el borohidruro se efectúa normalmente a temperatura ambiente (temperaturas comprendidas entre 18 y 25 °C) Sin embargo, se puede igualmente efectuar a temperaturas más elevadas, inclusive a temperaturas a las cuales el agua se evapora.

Se efectúa la reacción del borohidruro en una solución

cuyo pH puede ir de débilmente ácido a débilmente alcalino - de preferencia a un pH de 7 a 9. La duración de la reacción es de 10 a 60 minutos.

Es bien conocida la reacción de reducción del bisulfito alcalino (bisulfito de sodio) con el borohidruro de sodio - para dar como resultado el ditionito alcalino correspondiente (ditionito de sodio). Por lo que si se agrega el borohidruro al producto de adición, o sea, al bisulfito formaldehido de sodio no se tendrá un rendimiento satisfactorio en la producción de sulfoxilato, pues debido a sus fuertes propiedades reductoras, el borohidruro de sodio reduce parcialmente el aldehído en alcohol.

Debido a lo anterior, se debe agregar el borohidruro -- cuando ya se ha formado el sulfoxilato formaldehído de sodio. Si se preparan las mezclas a partir de borohidruros y de sulfoxilatos de aldehídos tratados de manera diferente a la descrita aquí y si el borohidruro antes de mezclarse con el sulfoxilato se disuelve en agua, liberará prematuramente hidrógeno y se producirá una formación indeseable de espuma. -- Cuando se disuelve la mezcla de borohidruros y de sulfoxilato de aldehído según los pasos que se dan en el presente método, se evita la formación de espuma.

Para la preparación de sulfoxilato formaldehído de sodio se llevan a cabo los siguientes pasos:

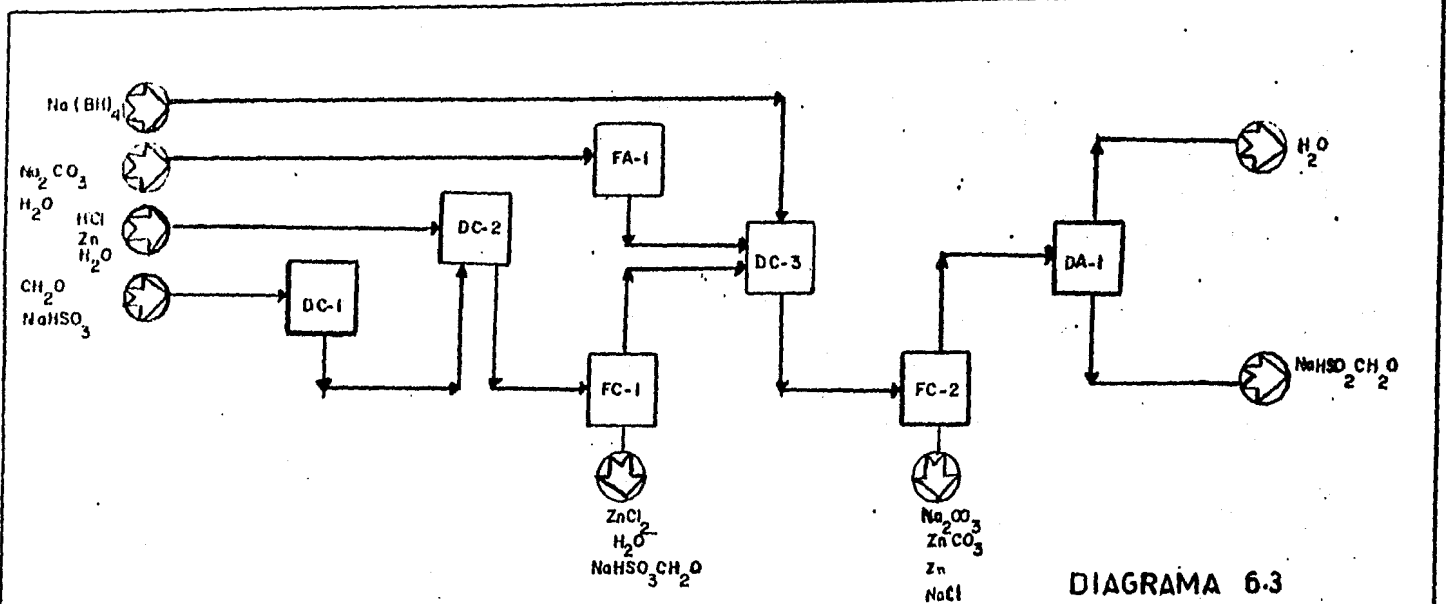
Se disuelven 300 partes de bisulfito formaldehído de -- sodio en peso - compuesto de adición que previamente se ha - formado mezclando bisulfito de sodio y formaldehído y agitan

do la solución - en 500 partes en peso de agua en un reactor equipado con agitador, en seguida se agregan otras 500 partes en peso de agua y 170 partes en peso de polvo de zinc, todo se agita vigorosamente y se agregan gota a gota 246 partes en peso de ácido clorhídrico al 35%. La adición del ácido se realiza gota a gota para que la temperatura de la solución no exceda de 60°C. Después de 10 a 30 minutos la reacción se ha terminado.

La solución resultante se pasa por un filtro y se separan los lodos del líquido. Los lodos contienen zinc sólido que no reaccionó, sulfoxilato formaldehído de sodio y trazas de cloruro de zinc, mientras que el líquido contiene la mayor parte del cloruro de zinc que se formó en la reacción.

Después se diluyen los lodos con 500 partes en peso de agua y se agrega suficiente carbonato de sodio para regular la solución a un pH de 8 y liberar los iones de zinc que contenga la solución bajo la forma de carbonato de zinc básico. A la solución formada se agregan, a 20°C, 1 parte en peso de borohidruro de sodio y se le deja reposar durante una hora. Posteriormente se lleva a cabo una filtración al vacío para eliminar los sólidos (zinc, carbonatos y sales formadas) y la solución se manda a una cristalizadora donde se evapora el agua al vacío a una temperatura comprendida entre 40-80°C.


El producto deseado se obtiene bajo la forma de un conglomerado que después se tritura para obtener así un polvo blanco prácticamente inodoro (debido a la acción del bo-



- DA-1 EVAPORADOR
- DC-1 REACTOR DE  $\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O}$
- DC-2 REACTOR DE REDUCCIÓN DE  $\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O}$
- DC-3 REACTOR DE ESTABILIZACIÓN DE  $\text{NaHSO}_2\text{CH}_2\text{O}$
- FA-1 TANQUE DE  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- FC-1 FILTRO
- FC-2 FILTRO AL VACIO

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION DE LA PATENTE 646096 DE BELGICA

DIAGRAMA 6.3  
 PATENTE 646096  
 BELGICA

 UNAM	ESTUDIO TECNICO PARA LA PRODUCCION DE FORMALDEHIDO SULFOXILATO DE SODIO
---	--



rohidruro de sodio) y que puede extenderse o correrse sin formar grumos.

En resumen, el proceso de preparación del sulfoxilato formaldehído de sodio con las propiedades arriba mencionadas, está caracterizado principalmente por el tratamiento de la solución acuosa del sulfoxilato, obtenido por reducción del aldehído de sulfito correspondiente (bisulfito formaldehído de sodio) con pequeñas cantidades de borohidruros hidrosolubles, lo cual deberá realizarse a un pH de 7 a 9 y posteriormente llevar a cabo la evaporación del agua al vacío, para obtener así el producto deseado en forma sólida. En el diagrama 6.3 se presenta en forma esquemática el proceso.

#### 6.1.4.- PROCESO SOVIETICO (Método Electroquímico)

Patente Nº 303,317

Año 1971

Autores: V.V. Budanov; V.D. Kibenko; S.M. Bukin  
y V.P. Panov.

Instituto Ivanovo de Tecnología Química.

Cuando una reacción química puede proceder de manera espontánea vía un mecanismo iónico, es posible en principio, convertir parte de la energía de la reacción directamente a energía eléctrica sin la intermediación de una máquina de calor y un generador. Por otro lado, algunas reacciones químicas pueden llevarse a cabo vía mecanismos iónicos mediante la adición de energía eléctrica a un sistema de reacción planeado específicamente para ello. Los dispositivos para producir estas reacciones se llaman celdas electroquímicas

Las celdas en las cuales se lleva a cabo la adición de energía eléctrica son llamadas celdas electroquímicas, los dispositivos que producen energía eléctrica vía reacción química se llaman celdas galvánicas.

En operación, una celda electroquímica se conecta a una fuente de voltaje externa, y la carga eléctrica es transferida por los electrones entre los electrodos a través del circuito externo. Para completar el circuito eléctrico a través de la celda, un mecanismo adicional debe existir para la transferencia de la carga interna, para tal función se utilizan uno o más electrolitos, los cuales mantienen las cargas de transferencia por conducción iónica.

Las celdas electroquímicas más simples consisten de al menos tres fases, incluyendo dos electrodos y uno o más electrolitos. El electrodo en el cual se lleva a cabo una reacción iónica de producción de electrones ( $M \rightarrow M^+ + e^-$ ) es el ánodo; el electrodo en el cual se lleva a cabo una reacción de consumo de electrones ( $N^+ + e^- \rightarrow N$ ) se llama cátodo. La dirección del flujo de electrones en el circuito externo es siempre del ánodo al cátodo. En otras palabras, el ánodo es un electrodo en el cual se realiza la oxidación, y el cátodo un electrodo donde se realiza la reducción.

La unidad de electricidad o carga eléctrica que más utiliza el químico es el coulombio (C). En términos de la carga del electrón es una unidad muy grande: la carga total de  $6.24 \times 10^{18}$  electrones es igual a 1C. La corriente eléctrica mide la cantidad de carga que pasa por un conductor en uni-

dad de tiempo. Si escogemos al coulombio por unidad de carga y al segundo por unidad de tiempo, la corriente estará en -- coulombios por segundo, o amperio (A). La corriente también se denomina amperaje. La otra unidad eléctrica que necesitaremos será el voltio (V), es más difícil definirlo con precisión que el coulombio o el amperio. Por su empleo común sabemos que voltaje se refiere a la fuerza con que fluye una corriente, por eso el voltaje de una pila suele llamarse --- fuerza electromotriz (fem). No obstante, el voltaje no es -- una fuerza. Es la medida del trabajo necesario para mover una unidad de carga de un lugar a otro; a pesar de ello, se puede considerar a la fem como la causa de una corriente eléctrica y ordinariamente no conducirá a errores.

Las celdas electroquímicas, cuyo funcionamiento se ha explicado, constituyen la base para el desarrollo de tecnologías que han servido para la producción y síntesis de diversos productos químicos; los métodos desarrollados han llegado a tener un alto grado de eficiencia y han probado ser económicos.

Para la producción de sulfoxilato formaldehído de sodio se ha logrado desarrollar un método electroquímico en la Unión Soviética. El sulfoxilato obtenido mediante éste método puede utilizarse en la industria textil, en la producción de caucho sintético en calidad de iniciador de la polimerización, como agente reductor en la obtención de oxalato de uranio, así como en la producción de algunas drogas con aplicaciones farmacológicas.

La mayoría de los métodos industriales de obtención de la rongalita tienen como base la reacción química que se lleva a cabo entre el polvo de zinc, y el bisulfito de sodio en presencia de formaldehído, o utilizando formaldehído bisulfito de zinc. El método electroquímico tiene la ventaja que ha terminado con los excesivos gastos de polvo de zinc que alcanzaba algunas veces 140-180% más que la requerida por la estequiometría de la reacción lo cual hacía que el costo del sulfoxilato fuera muy elevado.

El método electroquímico excluye el gasto del polvo de zinc. Por este método se elabora primero bisulfito formaldehído a partir de dióxido de azufre y formaldehído para elaborar posteriormente la rongalita. Esta se genera por electrólisis del bisulfito formaldehído que se encuentra en disolución en medio ácido. La solución electrolítica contiene -- además pequeñas cantidades de tiosulfato que se genera en cantidad de producto derivado.

Para llevar a cabo de una manera más eficiente la producción de rongalita, la reducción del bisulfito formaldehído de zinc deberá llevarse a cabo bajo condiciones particulares: la solución tendrá un pH de 5-6, la densidad de corriente será de 5-10 A/dm<sup>2</sup>, la concentración de la materia prima no menor de 2 g-mol/lit (en relación al SO<sub>2</sub>), la temperatura de -- 85-100°C, generándose así sulfoxilato formaldehído de zinc -- que después será transformado a sulfoxilato formaldehído de sodio mediante la adición de hidróxido de sodio.

Debido a que el sulfoxilato formaldehído de zinc al formarse, se sedimenta, se excluye la posibilidad de la oxidación en el ánodo y además es posible separarlo de la solución por medio de filtración o centrifugación.

El método consta de las siguientes partes fundamentales

1.- Preparación y verificación de la solución electrolítica.- Se prepara una suspensión de hidróxido de zinc y solución acuosa de formaldehído, ambos se mezclan a temperatura ambiente y se hace pasar el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) por la suspensión hasta que ésta se aclare. Es necesario dosificar los componentes en cantidades estequiométricas, es indispensable para la obtención de la solución una concentración de 2 g-mol/lit de  $\text{SO}_2$  en relación del  $\text{Zn}(\text{HSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O})$ . La solución deberá contener un pH de 5.5 de preferencia, y en caso de que sea diferente, se hace la corrección agregando una pequeña cantidad de hidróxido de zinc o formaldehído.

2.- Electrólisis del bisulfito formaldehído de zinc.- - Esta parte del proceso se puede llevar a cabo de dos maneras diferentes:

a). La primera variante consiste en emplear un ánodo de grafito separado del cátodo por un diafragma de alundum con una porosidad del 62%. El espacio vacío entre el ánodo y el cátodo se llena con la solución de bisulfito formaldehído de zinc con una concentración de 2.0 g-mol/lit. Para llevar a cabo el proceso se requiere una densidad de corriente de 8 A/dm<sup>2</sup> y una temperatura de 95°C. La solución en el espacio del cátodo se mezcla con una hélice a 390 rpm. Otras condiciones

son: distancia entre electrodos de 4.5 cm, espesor del diafragma de 4 mm e intensidad de corriente de 3.9 volts.

Si es necesario regular el pH de la solución, podría hacerse agregando en el espacio del ánodo una pequeña cantidad de hidróxido de zinc, cantidad equivalente para formar o generar acidez.

Las condiciones antes mencionadas podrían variarse ligeramente de la siguiente manera:

b). La segunda manera de llevar a cabo la electrólisis consiste en utilizar un ánodo de zinc metálico, sin diafragma. Las condiciones del proceso son las mismas que se indicaron anteriormente pero ahora se utiliza una intensidad de corriente de 3.2 volts, si se lleva a cabo la obtención de sulfoxilato formaldehído de sodio de esta manera, se generará también hidróxido de zinc de alta calidad como un producto derivado.

3.- Obtención de la fase sólida de la solución electrolítica y formación de la solución de rongalita.- Después de la transformación a sulfoxilato formaldehído de zinc, la solución se enfría hasta 20°C y se filtra, el filtrado se aprovecha nuevamente para preparar la solución electrolítica y al sólido obtenido se le aumenta la temperatura hasta 60°C mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio y calentamiento, se agita la mezcla durante 60 minutos. Se utiliza fenoftaleína como indicador, se agrega NaOH hasta que la solución tome un color rosa y dicho color permanezca ahí.

El sulfoxilato formaldehído de sodio se forma y permanece en solución, sin embargo, precipita hidróxido de zinc el cual - se utiliza para producir la solución electrolítica nuevamente o para la obtención de zinc blanco de buena calidad. La solución de rongalita se pasa por un filtro y se cristaliza obteniéndose así sulfoxilato formaldehído de sodio en estado sólido.

El ensayo hecho en el laboratorio del Instituto Ivanovo se llevó a cabo utilizando una celda electrolítica en forma cilíndrica, en el centro de la cual se lleva a cabo la mezcla y tiene un ánodo de grafito de 70 mm de largo y 17 mm de diámetro. El ánodo se encuentra en el centro de la celda, y el cátodo es de zinc metálico, de forma cilíndrica. Entre -- los electrodos se coloca un diafragma de alundum. Para la -- electrólisis se utilizaron 400 ml de solución de bisulfito-- formaldehído de zinc con una concentración de 2.0 g-mol/lit. Las condiciones fueron las mismas que se mencionaron en el - paso 2, el proceso electrolítico se llevó a cabo durante dos horas, después de la cuales se filtra la solución, el precipitado se lleva a un recipiente donde se le agrega una solución de hidróxido de sodio. La cantidad de rongalita se cuantifica por el método yodométrico.

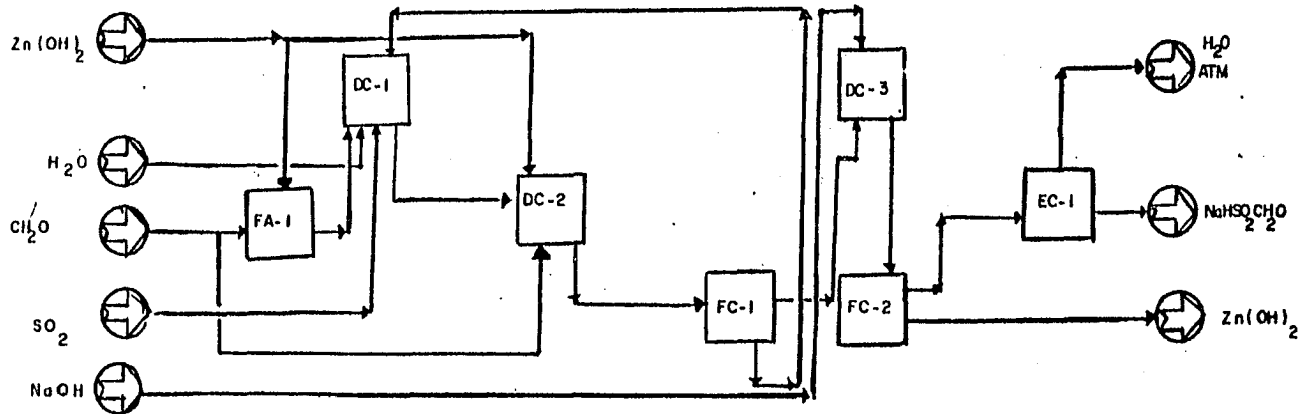
El análisis del precipitado separado de la solución -- electrolítica nos muestra que se obtuvo sulfoxilato formadehído de zinc con un rendimiento del 97% (medio aritmético de tres ensayos). Después que el precipitado es tratado con hidróxido de sodio (paso 3) se hizo un nuevo análisis y se com

probó que se obtiene un 96.0% de rendimiento en la producción de sulfoxilato formaldehído de sodio.

Por otro lado, se puede obtener como producto secundario, zinc que se recobra del  $Zn(OH)_2$  que resulta de la manufactura de la rongalita al filtrar el residuo (que contiene hidróxido de zinc) con solución de NaOH y reducir electrolíticamente el zincato para producir zinc esponja. Las condiciones óptimas para filtrar son a una temperatura de 100 a  $-105^{\circ}C$  con 10 volúmenes al 30% de NaOH/volumen de  $Zn(OH)_2$  para recobrar el 85% de zinc presente de la cantidad total de hidróxido de zinc. La reducción electrolítica de la solución filtrada (50 g de Zn/lit) se lleva a cabo utilizando un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de níquel con una separación entre los electrodos de 4 cm y una densidad de corriente en el cátodo de  $0.3 A/cm^2$  a una temperatura de  $30-50^{\circ}C$ . - La electrolisis se continúa hasta que la solución inicial -- tenga una concentración de 15 g de Zn/lit para obtener así un depósito de esponja que contenga 86-90% de zinc con un consumo de 4400 kw-hr/ton de zinc. Hay pérdidas en la actividad - del zinc esponja si se almacena de 7 a 20 días en agua.

En suma, puede decirse que el proceso electroquímico -- para la producción de sulfoxilato formaldehído de sodio es - uno de los métodos más económicos en cuanto al ahorro que se tiene al utilizar las materias primas en cantidades estequiométricas, y evitando utilizar en exceso polvo de zinc como en otros procesos, y además de la alta eficiencia del proceso, se puede obtener como producto secundario zinc de buena





- DC-1 TANQUE BURBUJeadOR
- DC-2 CELDA ELECTROQUIMICA
- DC-3 TANQUE DE CONVERSION
- EC-1 EVAPORADOR TIPO OSLO
- FA-1 TANQUE MEZCLADOR
- FC-1 FILTRO DE  $Zn(OH)_2$
- FC-2 FILTRO DE  $Zn(OH)_2$

DIAGRAMA 6.4  
 PATENTE 303317  
 UNION SOVIETICA

DIAGRAMA ELABORADO A PARTIR DE LA INFORMACION DE LA  
 PATENTE 303317 DE LA URSS



UNAM

ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

calidad mediante electrólisis (aunque este paso es opcional). En el diagrama 6.4 se muestra esquemáticamente el método -- electroquímico de producción de sulfoxilato formaldehído de sodio.

#### 6.2.- COMPARACION ENTRE LAS PATENTES DE PRODUCCION DE SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO.

De las 14 patentes de producción de sulfoxilato formaldehído de sodio que se presentaron en el capítulo 4, se escogieron las más representativas de cada uno de los principales países poseedores de la tecnología: Alemania, Estados -- Unidos, Bélgica y la Unión Soviética, a excepción de Japón, cuyas patentes no están registradas en Europa ni en Norteamérica.

El proceso Alemán es uno de los más antiguos que se han desarrollado, sin embargo, Alemania no ha patentado posteriormente más procesos. A pesar que el proceso que se presenta en este capítulo tiene varios años de antigüedad, presenta un alto nivel de conversión de bisulfito formaldehído de sodio a sulfoxilato formaldehído de sodio, aunque esta conversión (98%) se lleva a cabo a expensas de la utilización de polvo de zinc e hidróxido de zinc en exceso (tomando como base las cantidades estequiométricas de la reacción), esto hace que se encarezca el producto final.

En el proceso americano se proporciona información sobre la producción de sulfoxilato formaldehído de sodio con características tales que le permiten utilizarse en la industria farmacéutica. Se menciona de manera general que la ron-

galita se produce a partir de bisulfito formaldehído de sodio, zinc como agente reductor y ácido clorhídrico como activador del zinc, pero no proporciona información más detallada en cuanto a porcentajes o proporciones en las cantidades de los reactivos y materias primas, ni la eficiencia del proceso, pero hace mayor incapié en la forma de preparar la ronalita estabilizada a partir del mismo producto pero con pureza técnica, para poder utilizarla en la industria farmacológica. El grado de rendimiento de este proceso es del 90% -- tomando como materia prima el sulfoxilato formaldehído de sodio con pureza técnica para obtener el producto estabilizado.

Por otro lado, se tiene la patente belga de producción de ronalita, en esta patente se pone especial cuidado en -- obtener un producto con ciertas propiedades como las de ser incoloro, inodoro y que no forme grumos, el producto obtenido con estas características tiene su mayor aplicabilidad en la industria textil (para teñido e impresión) en donde se requiere un producto que pueda correrse o extenderse fácilmente. Las materias primas son el bisulfito formaldehído de sodio, polvo de zinc, ácido clorhídrico y cantidades pequeñas de borohidruro de sodio; el polvo de zinc, al igual que en la patente alemana, se utiliza en exceso para poder llevar a cabo la reducción del bisulfito formaldehído. Sin embargo no se menciona cuál es el rendimiento de éste proceso de producción, pero puede suponerse que es menor que el obtenido por el método electroquímico, si tomamos en cuenta que las reac-

ciones que se llevan a cabo podrían verse alteradas y provocar la formación de otros productos (como alcoholes) si no es controlada adecuadamente la adición de borohidruro de sodio.

El cuarto proceso de producción presentado aquí, es el método electroquímico de producción de ronalita, que es uno de los más actualizados y ha sido desarrollado en la Unión Soviética, dicho método entre otras ventajas ofrece la de producir zinc blanco de alta calidad como producto secundario, así como la de poder regenerar el hidróxido de zinc utilizado en la solución electrolítica, por lo que su eficiencia es alta (96%), además de que las materias primas son utilizadas en cantidades estequiométricas, dando como resultado un ahorro considerable en comparación con los métodos anteriores donde se utilizan algunos compuestos en exceso.

Para llevar a cabo la comparación, evaluación y selección de las diferentes tecnologías existentes, es necesario elaborar un perfil tecnológico, el cual contemple las características tanto del proceso como del producto o productos que se obtengan. En el presente trabajo se considerarán los siguientes puntos para realizar la comparación:

1.- Producto

- a). Especificaciones de las materias primas.
- b). Especificaciones del producto terminado.

2.- Proceso

- a). Tipo de proceso.
- b). Tipo de catalizador o materias primas comple---

mentarias.

- c). Rendimientos y eficiencias.
- d). Consumo de materias primas.
- e). Consumo de servicios.
- f). Cantidad y calidad de efluentes.
- g). Condiciones de operación.
- h). Equipos claves.

Los puntos mencionados se muestran para las patentes -- belga y soviética en la tabla 6.1.

El proceso alemán fué descartado por ser muy antiguo y aunque se obtiene una alta conversión del bisulfito formaldehído a sulfoxilato formaldehído de sodio, se utiliza en exceso polvo de zinc e hidróxido de zinc lo que encarece el producto final.

El proceso americano no mencionaba detalladamente el -- proceso de producción del sulfoxilato formaldehído de sodio y se concretaba a mencionar como estabilizarlo, por lo que -- no aportaba datos suficientes del proceso de producción, debido a esto también fué descartado.

Los procesos que se analizaron más detalladamente fue-- ron el belga y el soviético, por ser los más actualizados, -- porque contienen mayor información sobre el proceso y sobre las cantidades de materias primas utilizadas, y se reflejan en la Tabla 6.1.

En los diagramas 6.5 y 6.6 se muestran los diagramas de flujo de ambos procesos así como el balance de masa que fué realizado tomando como base una producción de 10 tons/mes de

Tabla 6.1.- Tabla comparativa de los procesos belga y soviético de producción de sulfoxilato formaldehído de sodio.

1.- PRODUCTO.

	Proceso Belga	Proceso Soviético
a). Especificaciones de la materia prima.		
Bisulfito de sodio ( $\text{NaHSO}_3$ )	polvo blanco de pureza comercial.	polvo blanco de pureza comercial.
Formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ )	solución comercial al 37%	solución comercial al 37%
Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ )	no utiliza	solución al 30%
Dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ )	no utiliza	gas (tanques con $P=150 \text{ lb/in}^2$ ).
Agua	para proceso	para proceso
b). Especificaciones del producto.		
Sulfoxilato formaldehído de sodio ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	cristales blancos con 95% de pureza	cristales blancos con 96% de pureza
Hidróxido de zinc ( $\text{Zn(OH)}_2$ )	no se produce	polvo blanco que puede generar Zn de alta calidad.

Tabla 6.1. (Continuación)

2.- PROCESO

	Proceso Belga	Proceso Soviético
a). Tipo de proceso		
	Se basa en la reducción del bisulfito-formaldehído de sodio para producir rongalita, usando como catalizador polvo de zinc activado con HCl y el producto final se estabiliza con $\text{Na}_2\text{CO}_3$ y $\text{NaBH}_4$	Se basa en la reducción electrofítica del bisulfito-formaldehído de zinc a sulfoxilato formaldehído de zinc y posterior conversión a rongalita usando NaOH.
b). Tipo de catalizador o materias primas complementarias.		
Zn en polvo	Lo utiliza en exceso de 63.25%.	no utiliza
HCl	Lo utiliza al 35% en solución	no utiliza
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	se utiliza para estabilizar la rongalita y eliminar los iones de zinc.	no utiliza
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	no utiliza	se utiliza como materia prima complementaria y para mantener el pH de la sol. electrofítica.

Tabla 6.1. (Continuación)

2.-	Proceso Belga	Proceso Soviético
$\text{NaBH}_4$	Se utiliza para estabilizar la rongalita y eliminar el olor penetrante -- que tiene y para evitar -- que forme grumos.	no utiliza
c). Rendimiento y eficiencia.		
Respecto al $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	35%	---
Respecto al $\text{SO}_2$	---	96%
d). Cantidad y calidad de efluentes (base: 344.776 kg de rongalita/día)		
Efluente:		
$\text{ZnCl}_2$	642.19 kg/día	---
Zn	276.914 kg/día se puede regenerar y utilizar nuevamente	---
$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	689.55 kg/día se puede volver a utilizar después de tratamiento.	---



Tabla 6.1. (Continuación)

	Proceso Belga	Proceso Soviético
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.534 kg/dfa	---
$\text{ZnCO}_3$	1.138 kg/dfa	---
$\text{NaCl}$	1.064 kg/dfa	---
$\text{Zn(OH)}_2$	---	143.90 kg/dfa; se puede volver a utilizar en la sol. electrolítica o para generar Zn de buena calidad.
$\text{H}_2\text{O}$	$6.77 \times 10^8 \text{ cm}^3/\text{dfa}$ vapor.	$1.64 \times 10^8 \text{ cm}^3/\text{dfa}$ vapor.

e). Condiciones de operación

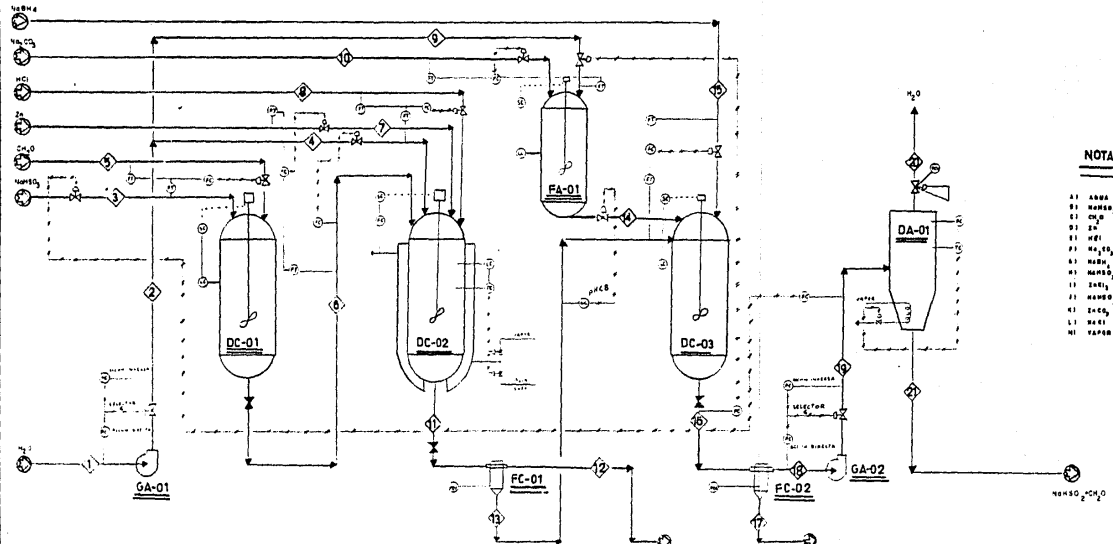
Temperatura de operación máx.	80°C	95-105°C
Temperatura de operación mín.	20°C	20°C
Presión de operación máx.	14.7 Psia	14.7 Psia
Presión de operación mín.	7.0 Psia	7.0 Psia

Tabla 6.1. (Continuación).

Proceso Belga	Proceso Soviético
f). Equipos Claves.	
1 reactor enchaquetado con agitador	1 celda electrolítica
1 filtro que opera al vacío (10.0 Psia)	2 filtros que operan al vacío (10.0 Psia)
1 cristalizadora que opera al vacío (7.0 Psia)	1 cristalizadora que opera al vacío (7.0 Psia)

Fuente: Patentes 646,096 (Belga) y 303,317 (Soviética).

DC-01	DC-02	FA-01	DC-03	FC-01	FC-02	DA-01
REACTOR DE $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	REACTOR DE $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	TANQUE DE MEZCLADO	TANQUE DE ESTABILIZACION	FILTRO TIPO CANASTA	FILTRO TIPO CANASTA	CRISTALIZADOR TIPO OSLO
CAPACIDAD 0,153 m <sup>3</sup>	CAPACIDAD 1,913 m <sup>3</sup>	CAPACIDAD 0,2587 m <sup>3</sup>	CAPACIDAD 0,3014 m <sup>3</sup>	CAPACIDAD 6,8 GAL/MIN	CAPACIDAD 3,4 GAL/MIN	CAPACIDAD 438 GAL/DIA
DIAMETRO 0,50 m	DIAMETRO 1,35 m	DIAMETRO 0,60 m	DIAMETRO 0,60 m	SOLIDO $\text{Zn}$ , $\text{rongelita}$	SOLIDO $\text{Zn}$ , $\text{ZnCO}_3$	
LONGITUD 1,00 m	LONGITUD 1,35 m	LONGITUD 1,20 m	LONGITUD 1,20 m			

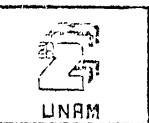


**NOTAS**

- 01 H<sub>2</sub>O
- 02 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 03 CH<sub>3</sub> SOLU AL 15%
- 04 H<sub>2</sub> SOLU AL 25%
- 05 H<sub>2</sub>O
- 06 H<sub>2</sub>O
- 07 H<sub>2</sub>O
- 08 H<sub>2</sub>O
- 09 H<sub>2</sub>O
- 10 H<sub>2</sub>O
- 11 H<sub>2</sub>O
- 12 H<sub>2</sub>O
- 13 H<sub>2</sub>O
- 14 H<sub>2</sub>O
- 15 H<sub>2</sub>O
- 16 H<sub>2</sub>O
- 17 H<sub>2</sub>O
- 18 H<sub>2</sub>O
- 19 H<sub>2</sub>O
- 20 H<sub>2</sub>O
- 21 H<sub>2</sub>O
- 22 H<sub>2</sub>O

NO. DE ANÁLISIS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
CON. H <sub>2</sub> O	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. CH <sub>3</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. H <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. H <sub>2</sub> O	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. CH <sub>3</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. H <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

NO. DE ANÁLISIS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
CON. H <sub>2</sub> O	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. CH <sub>3</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
CON. H <sub>2</sub>	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...



ESTUDIO TÉCNICO PARA LA PRODUCCIÓN DE FORMOSULFONADO SIN FILTRADO DE SODIO

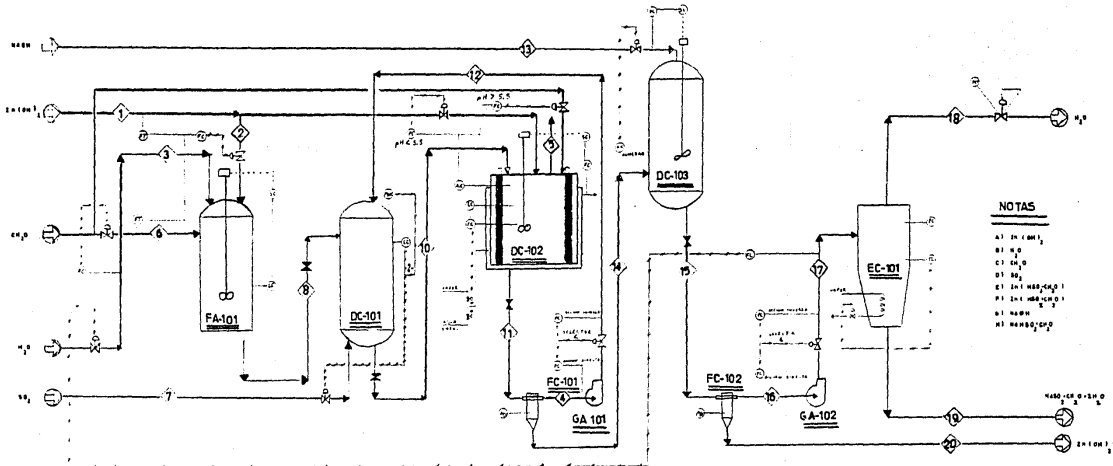
DAVID ELIZABETH

DIAGRAMA DE FLUJO FABRICACION DE  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$

REPÚBLICA BELGICA PATENTE No. 1070

C-1070-DP-01

FA-101	DC-101	DC-102	FC-101	DC-103	FC-102	EC-101
TANQUE MEZCLADOR	TANQUE BURBUJeadOR	CELDA ELECTROLITICA	FILTRO TIPO CANASTA	TANQUE DE CONVER.	FILTRO TIPO CANASTA	CRISTALIZADOR TIPO OSLO
CAPACIDAD 3.4 Gal	CAPACIDAD 106 Gal	CAPACIDAD 106 Gal	CAPACIDAD 18 Gal/min	CAPACIDAD 34 Gal	CAPACIDAD 6.6 Gal/min	CAPACIDAD 197 Gal/DIA
DIAMETRO 1.3 ft	DIAMETRO 2 ft	DIAMETRO 2 ft	SOLIDO Zn(HSO <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>	DIAMETRO 1.3 ft	SOLIDO Zn(OH) <sub>2</sub>	
LONGITUD 2.6 ft	LONGITUD 4 ft	LONGITUD 4 ft	TAMAÑO DE PART. M100	LONGITUD 2.6 ft	TAMAÑO DE PART. M30	



- NOTAS**
- 01 100 LPM<sup>3</sup>
  - 02 10
  - 03 10
  - 04 10
  - 05 10
  - 06 100 LPM<sup>3</sup> 1
  - 07 100 LPM<sup>3</sup> 1
  - 08 100 LPM<sup>3</sup>
  - 09 100 LPM<sup>3</sup>

Nº DE COMPONENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
COMPONENTE	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
PESO MOLECULAR (g/mol)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DETERMINACION	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TEMPERATURA (°C)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NOTAS																					

NO. DE COMPONENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
COMPONENTE	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
PESO MOLECULAR (g/mol)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DETERMINACION	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TEMPERATURA (°C)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NOTAS																					



ESTUDIO TECNICO  
PARA LA PRODUCCION  
DE SULFOXILATO  
FORMALDEHIDO DE Na

DIAGRAMA DE FLUJO  
FABRICACION DE  
NaHSC<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>O

PROYECTO DE INVESTIGACION  
C-1070-DP-02.0

rongalita, aunque el balance que se muestra en los diagramas mencionados contienen los datos por lote de cada uno de los procesos (ya que se trabaja con procesos tipo batch). En el Anexo 4 se dan más detalles sobre el balance de masa y el dimensionamiento del equipo involucrado. Esta misma base de cálculo fué tomada para realizar las operaciones y conocer los costos de las plantas.

### 6.3.- CALCULO DEL COSTO DE LA PLANTA Y DEL CAPITAL FIJO DIRECTO PARA LOS PROCESOS BELGA Y SOVIETICO.

Una manera de poder escoger entre dos diferentes procesos es calcular el costo de la planta y el capital fijo directo para ambos procesos y compararlos para saber cual sería el proceso más económico. En el presente trabajo se calcularon ambos parámetros de manera general y como una primera aproximación para decidir cual de los dos procesos seleccionar.

El método utilizado<sup>5/</sup> consiste en asignar a cada elemento de capital fijo directo un factor juiciosamente escogido al cual, multiplicado por el costo total del equipo, da un costo estimado para cada uno de los elementos que forman parte del proceso total de construcción. El capital fijo directo (CFD) es entonces la suma de los costos de los elementos.

<sup>5/</sup>Project Evaluation in the Chemical Process Industry  
Valle Riestra, J. Frank  
McGraw-Hill, 1983, New York, Capítulo 5.

El primer grupo de elementos nos da el costo directo total - de la planta (CDTP), el segundo grupo nos da el costo indirecto total de la planta (CITP), los cuales al sumarse dan - el costo total de la planta (CTP), y posteriormente, en base a este valor, se calcula el capital fijo directo (CFD).

Para obtener esos costos es necesario saber el costo -- del equipo, en las tablas 6.2 y 6.3 se muestran dichos costos, los cuales se obtuvieron realizando un balance de masa en los procesos belga y soviético para así conocer la capacidad de los equipos (ver Anexo 5).

En la tabla 6.4 se muestran el costo total de la planta y el capital fijo directo para los dos procesos comparados, y como se puede observar, los costos para ambos procesos son muy similares, debido a esto, se realizó una comparación en cuanto a costos de la materia prima utilizada (sobre la misma base de producción) por los dos procesos para tener así - otro elemento de juicio para la selección del más conveniente.

Tabla 6.2.- Costo del equipo para el proceso belga.

Equipo	Costo (Pesos*)
Reactor de bisulfito-formaldehido (DC-01)	700,000.00
Reactor de formación de rongalita (DC-02)	1,000,000.00
Reactor de estabilización (DC-03)	700,000.00
Tanque de mezclado (FA-01)	500,000.00
2 Filtros (FC-01 y FC-02)	1,000,000.00
Cristalizadora (EC-01)	5,000,000.00
3 Tanques de almacenamiento de agua	600,000.00
1 Tanque de almacenamiento de formaldehido	250,000.00
1 Tanque de almacenamiento de HCl	500,000.00
2 Bombas (GA-01 y GA-02)	750,000.00
Costo total del equipo	11,000,000.00

Tabla 6.3.- Costo del equipo para el proceso soviético.

Equipo	Costo (Pesos*)
Tanque burbujeador (DC-101)	800,000.00
Tanque mezclador de $\text{CH}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (FA-101)	400,000.00
Celda electrolítica (DC-102)	1,000,000.00
Tanque de conversión (DC-103)	1,200,000.00
2 Filtros (FC-101 y FC-102)	1,000,000.00
2 Bombas (GA-101 y GA-102)	750,000.00
Cristalizadora (EC-101)	5,000,000.00
2 Tanques de almacenamiento de agua	300,000.00
1 Tanque de almacenamiento de formaldehido	200,000.00
1 Tanque de almacenamiento de NaOH	250,000.00
Costo total del equipo	11,500,000.00

\* Pesos corrientes de 1985

Fuente: Investigación directa (Anexo 5)

Tabla 6.4.- Costo total de las plantas (CTP) y capital fijo directo (CFD) para los procesos Belga y Soviético.

	Proceso Belga (Pesos*)	Proceso Soviético (Pesos*)
<b>A.- Costo Directo Total de la Planta (CDTP)</b>		
1.- Costo del equipo (CE): 1.00(CE)	11,000,000.00	11,500,000.00
2.- Instalación: 0.43(CE)	4,730,000.00	4,945,000.00
3.- Tubería de proceso: 0.20(CE) sól-liq.	2,200,000.00	2,300,000.00
4.- Instrumentación: 0.15(CE) sin autocontrol	1,650,000.00	1,725,000.00
5.- Aislamiento: 0.02(CE) no hay bajas temp.	220,000.00	230,000.00
6.- Servicios eléctricos: 0.11(CE)	1,210,000.00	1,265,000.00
7.- Edificios: 0.15(CE) se procesan sólidos	1,650,000.00	1,725,000.00
8.- Terreno: 0.16(CE)	1,760,000.00	1,840,000.00
9.- Servicios auxiliares: 0.15(CE)	1,650,000.00	1,725,000.00
	<b>CDTP = <math>\Sigma</math> = 26,070,000.00</b>	<b>27,255,000.00</b>
<b>B.- Costos Indirectos Totales de la Planta (CITP)</b>		
10.- Ingeniería: 0.25(CDTP) normal	6,517,500.00	6,813,750.00
11.- Construcción: 0.30(CDTP) trabajos pequeños	7,821,000.00	8,176,500.00
	<b>CITP = <math>\Sigma</math> = 14,338,500.00</b>	<b>14,990,250.00</b>



Tabla 6.4. (Continuación)

	Proceso Belga (Pesos*)	Proceso Soviético (Pesos*)
C.- Costo Total de la Planta (CTP) = CDTF + CITP =	40,408,500.00	42,245,250.00
D.- Capital Fijo Directo (CFD)		
12.- Pago al contratista: 0.05(CTP)	2,020,425.00	2,112,262.00
13.- Contingencia: 0.05(CTP)(1.3) ajustando con un factor de tamaño de 1.3 que es para unidades experimen-- tales, plantas piloto o plantas pe-- queñas.	2,626,552.00	2,745,941.00
	12 + 13 = 4,646,977.00	4,858,203.00
	CFD = CTP + (12 + 13) = 45,055,477.00	47,103,453.00

\* Pesos corrientes de 1985

Fuente: Investigación directa (Tablas 6.2 y 6.3)  
Ref. bibliográfica No. 11

TABLA 6.5.- TABLA COMPARATIVA DE PRECIOS DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCION DE SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO

MATERIA PRIMA	PROVEEDORES/PRECIO*							
	PROVEEDORA QUIMICA ARAGON	PRODUCTOS QUIMICOS BASICOS	PROVEQUIM	QUIMICA NOVA	FERTIMEX	UNION CARBIDE	J.T. BAKER (Q.P.)	ZINCAMEX
Bisulfito de sodio	310000	292950						
Bisulfato de sodio	195000							
Tiosulfato de sodio	155000						1600000	
Zinc en polvo	485000							769.52**
Carbonato de sodio	84000			76000			1182000	
Sulfito de sodio	305000	264150		327000				
Formaldehido	53900			60000			215000	
Hidrosulfito de sodio	794000		805000	760000				
Hidróxido de calcio	24000						3971000	
Hiposulfito de sodio			160000					
Hidróxido de sodio	75000							
Hidróxido de zinc	300000							
Acido sulfúrico	35000				42500			
Acido clorhídrico	34000	33150						
Dióxido de azufre								
Tipo	Carga (lb)							
FT	2000					3087**		
FC	150					504**		
G	19					166**		

\* Los precios están dados en pesos corrientes de 1985 (por tonelada de producto)

\*\* Precios en dólares (US)

Esta tabla incluye las materias primas utilizadas por las diversas patentes mencionadas en el Cap. 4.

Fuente: Investigación personal

Tabla 6.6.- Tabla comparativa del consumo de materias primas por día y productos derivados para los procesos belga y soviético.

Proceso Belga		Proceso Soviético	
Materia Prima:	Costo*	Materia Prima:	Costo*
Bisulfito de sodio	\$ 279,000.00	Dióxido de azufre**	\$ 386,000.00
Agua	166.00	Agua	40.00
Zinc en polvo**	291,000.00	Hidróxido de zinc	60,000.00
Formaldehído	33,734.00	Formaldehído	6,000.00
Acido clorhídrico	11,900.00	Hidróxido de sodio	30,000.00
Carbonato de sodio	4,200.00		
Costo total	\$ 620,000.00	Costo total	\$ 482,040.00
Prod. Derivados	Costo*	Prod. Derivados	Costo*
ninguno	---	Hidróxido de zinc	\$ 43,200.00
Erogación Total por día	\$ 620,000.00	Erogación Total por día***	\$ 438,840.00

\* Pesos de 1985

\*\* Precios originalmente en dólares (EU), se consideró una paridad de -- \$ 500.00 M.N. por dólar.

\*\*\* En la erogación del proceso soviético se supuso que se vende el hidróxido de zinc producido diariamente.

Fuente: Tabla 6.5 correspondiente a los precios de las materias primas.

En este capítulo se hizo una estimación muy general de algunos parámetros económicos de los procesos belga y soviético, pero esta primera aproximación nos puede dar una idea de cual proceso sería más conveniente desarrollar.

Como se puede observar en las tablas 6.2, 6.3 y 6.4, el equipo involucrado en los dos procesos es muy similar y por consiguiente el costo total de las plantas y el capital fijo directo en los dos casos es muy parecido. Debido a esto se realizó un análisis y una comparación de los costos de las materias primas utilizadas (tabla 6.6), en este aspecto se ve que el proceso más económico es el soviético debido principalmente a que utiliza las materias primas en cantidades estequiométricas, además produce como producto secundario -- hidróxido de zinc, el cual podría comercializarse en el mercado, podría servir para producir zinc en polvo o utilizarse nuevamente en la preparación de la solución electrolítica -- recirculándose nuevamente en el proceso y evitando así la -- compra del mismo. El proceso belga, por otra parte, utiliza en exceso las materias primas, especialmente el polvo de --- zinc lo cual hace que aumenten en gran medida los costos del proceso.

De lo anterior se desprende que desde el punto de vista económico, el proceso soviético es el más adecuado para utilizarse.

Desde el punto de vista técnico, el proceso soviético -- ofrece un producto con una pureza de 96% y condiciones de -- operación moderadas así como una alta eficiencia (Tabla 6.1).

## CONCLUSIONES

En la investigación realizada se pudo constatar que las especialidades químicas aunque se producen en muy pocas cantidades, juegan un papel muy importante dentro de la industria química ya que sirven para controlar, iniciar o estabilizar reacciones químicas y de esta manera aumentar la eficiencia de los procesos que las utilizan, mejorando muchas veces la calidad del producto final.

Debido a los pocos volúmenes utilizados en la industria las especialidades químicas habían quedado relegadas a un segundo plano (al menos en México) hasta hace poco tiempo, pero en los últimos años las empresas productoras de dichos químicos se ha multiplicado al comprobarse que los beneficios obtenidos en materia económica son altos.

En México se producen especialidades químicas, principalmente especialidades petroquímicas como lubricantes y aditivos, aunque también se producen aceleradores, plastificantes, retardadores y otros. Debido a los problemas económicos recientes, las empresas mexicanas han empezado a interesarse en la producción de especialidades químicas con el fin de sustituir importaciones.

El sulfoxilato formaldehído de sodio, sustancia aquí analizada, pertenece a la categoría de químico fino (la cual es una de las dos categorías en que se dividen las especialidades químicas), ya que no está dirigido a un mercado específico, sino más bien, es utilizado en base a sus característi

cas funcionales como agente reductor en diversas industrias principalmente en la de polímeros, la de teñido de fibras, y en menores porcentajes en otras como la de fotografía, grabado y farmacia. Las patentes de producción de dicho producto, en el periodo que va de 1900 a 1985 que se reportan fueron únicamente 14, la mayoría de las cuales han sido desarrolladas en Japón, la Unión Soviética y Alemania. Una posible explicación de este reducido número de patentes es que desde el principio se estableció un proceso base al cual no se le han hecho modificaciones sustanciales, a excepción de la variación de algunos agentes químicos, que se ha realizado con el fin de aumentar tanto la eficiencia del proceso como la estabilidad del compuesto. Los pasos principales del proceso son los mismos en la mayoría de las patentes de producción, aunque la única que difiere notablemente de todas ellas es el método electroquímico, desarrollado en la Unión Soviética en 1971, destacándose sobre todo por su gran economía en la utilización de las materias primas.

Los países de Europa Occidental y los Estados Unidos se han orientado más hacia la aplicación del sulfoxilato formaldehído de sodio, produciendo una gran cantidad de patentes de uso en los últimos años.

De los 14 procesos de producción patentados, se escogieron 4 para llevar a cabo un análisis más detallado de los mismos y seleccionar de entre ellos el más adecuado para utilizarlo en el país, cada uno de estos procesos eran los más representativos de cada uno de los principales países que --

poseen las patentes de producción: Alemania, Estados Unidos, Bélgica y la Unión Soviética. Los dos primeros procesos (alemán y norteamericano) fueron descartados debido a que eran demasiado antiguos y/o no aportaban datos suficientes para la realización del análisis. Los dos últimos (belga y soviético) fueron analizados más detalladamente realizando un balance de masa para saber las cantidades de materia prima que se utilizarían, así como las de agentes químicos en cada uno de ellos. El balance de materia se hizo tomando como base el análisis de mercado mediante el cual se pudo saber que en el país se consumen pocas cantidades de rongalita y en muchas operaciones se utiliza el hidrosulfito de sodio como principal sustituto por ser mucho más barato, aunque sí existen industrias que lo consumen. La compañía proveedora es General Products y es la única que produce la rongalita en México y tiene capacidad para atender todo el mercado actual así como el mercado potencial; sin embargo, se trató en el presente -- trabajo de mostrar y seleccionar el proceso que pudiera -- ser más competitivo para entrar con nuestro producto al mercado.

Del análisis de mercado se pudo averiguar que aunque el sulfoxilato formaldehído de sodio (rongalita) es un químico fino, la demanda es del orden de decenas de toneladas anuales y el mercado potencial es mucho mayor aún, esto parecería contradecir el concepto que se estableció al principio -- sobre las cantidades que se producen anualmente de químicos finos -- pero hay que tomar en cuenta en este caso que el cam

po de aplicación de la rongalita es muy amplio y además, los volúmenes de producción de diversos químicos que la utilizan alcanzan los miles de toneladas anuales (Cap. 5) y aunque la rongalita se emplee en pequeñas cantidades respecto al producto final, si los volúmenes de producción de éstos son muy grandes se necesitará una considerable cantidad de rongalita para producirlos. Esto significa que el consumo de sulfoxilato formaldehído de sodio estará determinado por la producción de los diversos productos que la utilicen (p. ej. polímeros)

Por otro lado, el análisis comparativo que se realizó de los diferentes procesos de producción de sulfoxilato formaldehído de sodio (rongalita) dió como resultado la selección del método electroquímico, debido a que utiliza las materias primas en cantidades estequiométricas y no en exceso como los demás procesos lo cual hace que sea muy económico.

Con respecto a la posibilidad de licenciamiento del proceso mencionado, la desventaja que presenta es la poca relación técnico-económica que existe entre México y la Unión Soviética por lo que se propone lo siguiente:

Tratar de obtener toda la información posible sobre el proceso electroquímico y realizar ensayos en el laboratorio e implementar el proceso a nivel planta piloto, evitando así el licenciamiento de tecnología y de esta manera se ahorraría una cantidad considerable de divisas que tendrían que pagarse por concepto de regalías al extranjero.



Esta proposición está basada en el hecho de que el proceso no requiere de una tecnología muy sofisticada. Además según se pudo apreciar en la investigación realizada, la industria química mexicana está tratando de evitar en lo más posible el licenciamiento de tecnología, sobre todo si ésta puede desarrollarse en el país. Y algunas empresas que producen especialidades químicas como Micro S.A. que produce -- aceleradores para la polimerización, plastificantes y otros químicos finos han desarrollado e implementado su propia tecnología, o la misma General Products, la cual, según versión del Gerente de ventas (Ing. Watanabe) desarrolló el proceso de producción de sulfoxilato formaldehído de sodio en México.

## ANEXO 1

## PATENTES DE USO

CLASIFICACION DE LOS USOS MAS IMPORTANTES  
Y NUMERO DE PATENTES POR AÑO.

AÑO	POLIMEROS	TEÑIDO	ESTABILIZADOR	IMPRESION	BLANQUEADO	FOTOGRAFIA
1948	1					
1949			1			
1950		1		1		
1951						
1952		2				
1953						
1954			1			
1955	1					
1956	1					
1957	1					
1958	1	1	2	1		
1959	1		1	1	1	
1960	2				1	
1961	2		1	1		
1962	1					
1963		1	1			
1964	1	1	1			
1965	6	1				
1966	3	1				
1967	1	1				1
1968	2				1	
1969	1				1	
1970	1	2		1	1	
1971	2	1			2	
1972	4	1			1	3
1973	3				2	1
1974	6	2			1	1
1975	2			1		
1976	7		3	1	2	
1977	6		1			
1978	7					
1979	1	2		1	1	
1980	2		2		1	
1981	4	2		1		
1982	5	2		3	1	2
1983	3		1	3		2
1984	2			1		1
TOTAL	80	21	15	16	16	11

Fuente: Chemical Abstracts.

## ANEXO 2

## LISTADO DE PATENTES DE USO DEL SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO COMO CATALIZADOR EN REACCIONES DE POLIMERIZACION.

AÑO	PAIS	Nº PAT.	DESCRIPCION
1948	Inglaterra	86796	Polimerización de compuestos de vinilo.
1955	E.U.	2715115	Polimerización de estireno-butadieno y comp. de vinilo.
1956	E.U.	2716107	Polimerización de butadieno
1957	Alemania F.	880939	Polímeros insaturados
1958	Inglaterra	792812	La rongalita actúa como acelerador de polimerización de mezclas que contienen sales de metales pesados.
1959	Inglaterra	816252	Polimerización de compuestos de vinilo.
1960	Inglaterra	824361	Polimerización de acrilonitrilo.
1960	Inglaterra	852593	Polímeros insaturados.
1961	E.U.	2982753	Producción de caucho sintético.
1962	Alemania F.	1122256	Polimerización de compuestos de vinilo.
1964	E.U.	3125592	Polimerización de compuestos de vinilo.
1965	Japón	20508(64)	Polimerización de compuestos de vinilo.
1965	Japón	18954(64)	Polímeros de compuestos de vinilo.
1965	Inglaterra	988032	Polimerización de cloropreno
1966	Inglaterra	1019918	Polimerización de butadieno

AÑO	PAIS	Nº PAT.	DESCRIPCION
1966	Inglaterra	1018347	Polimerización de butadieno
1966	Bélgica	669488	Polimerización de compuestos de acrilonitrilo
1967	Inglaterra	3320201	Polimerización de cloropreno
1968	URSS	219200	Polimerización de cloropreno
1968	E.U.	3394985	Polimerización de cloropreno
1969	Francia	1508646	Polimerización de butadieno
1970	Alemania F.	1960792	Copolímeros de $C_2H_4$ -acetato - de vinilo.
1971	Japón	7034153	Polimerización de acriloni---trilo.
1972	Alemania F.	2137677	Polimerización de compuestos de vinilo.
1972	E.U.	368794	Preparación de ter-polímeros 2-fenilalil alcohol, butadieno, estireno.
1972	Alemania F.	2050723	Polimerización de vinilo.
1972	E.U.	3644582	Preparación de ter-polímeros propeno, -estireno, 4-vinilpiridina.
1973	Japón	7247593	Preparación de ter-polímeros acrilonitrilo, estireno, butadieno (ABS).
1973	Alemania F.	2158581	Polimerización de compuestos de vinilo.
1974	E.U.	55164	Polímeros de acrilonitrilo.
1974	Japón	7308349	Polimerización de fibras poliéster.
1974	Japón	7312074	Polimerización de etileno, --viniléster.
1974	Alemania F.	2240399	Polímeros de arilacetatos.
1974	Alemania F.	2335720	Polímeros de butadieno-estireno.

AÑO	PAIS	Nº PAT.	DESCRIPCION
1974	Alemania F.	2351346	Polimerización de acrilonitrilo.
1975	Japón	7582188	Polimerización de butacrilato-vinilacetato,
1976	E.U.	3915941	Polimerización de acrilonitrilo.
1976	Alemania F.	2511799	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1976	Japón	7533271	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1976	Checos	158902	Polimerización de 2-clorobutadieno.
1976	URSS	499298	Polimerización de cloropreno.
1976	E.U.	522446	Polimerización de estireno-butilacrilato-ácido metacrílico.
1976	Alemania F.	2456576	Polímeros de etileno-vinilacetato.
1977	Alemania F.	2631375	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1977	Alemania F.	2611385	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1977	Japón	7715593	Polímeros de compuestos de vinilo.
1977	Japón	7712291	Polímeros de compuestos de vinilo.
1977	URSS	562559	Polímeros de 1,1,2-tricloro-1,3-butadieno.
1977	URSS	553317	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1978	Alemania F.	2733153	Polimerización de estireno-butadieno.
1978	Japón	77120105	Polimerización de estireno-butadieno.
1978	Inglaterra	1478259	Polimerización de compuestos - de vinilo.

AÑO	PAIS	Nº PAT.	DESCRIPCION
1978	Alemania F.	2701147	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1978	Rumania	61429	Polimerización de estireno-butadieno-metacrilato,
1978	Japón	7851287	Polimerización de monómeros de acrílico.
1978	Alemania F.	2752102	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1979	Japón	7973893	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1980	Pat. Europ.	14083	Polimerización de metacrilato.
1980	Japón	8009628	Polimerización de acrilamida.
1981	Japón	80149337	Polimerización de compuestos - acrílicos.
1981	Japón	8009628	Polimerización de compuestos - acrílicos.
1981	Japón	8012747	Polimerización de propileno-tetrafluoruro de etileno.
1981	Japón	8147415	Polimerización de estireno-butadieno.
1982	Japón	81163105	Polimerización de compuestos - fluorados.
1982	Checos.	190170	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1982	E.U.	4338425	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1982	Japón	8242703	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1982	Pat. Europ.	48308	Producción de copolímeros de propileno-tetrafluoruro de etileno.
1983	Bélgica	893459	Polimerización de compuestos - de vinilo.
1983	Japón	57195708	Copolímeros de 1-etoxi-4,3-butadieno.

AÑO	PAIS	Nº PAT.	DESCRIPCION
1983	Pat. Europ.	82717	Polimerización de acriloni --- trilo.
1984	E.U.	4463144	Polimerización de propileno--- tetrafluoruro de etileno.
1984	Checos.	206845	Polimerización de compuestos - de vinilo.

Fuente: Elaboración propia a partir de Chemical Abstracts.

## ANEXO 3

RELACION DE PATENTES DE USO DEL  
SULFOXILATO FORMALDEHIDO DE SODIO.

COMPAÑIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
IMPERIAL CHEMICAL IND.	---	G.B.	1948	86796	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
PYRIDIUM CORP.	HARRIS FRIEDMAN	E.U.	1949	2458584	ESTABILIZACION
GENERAL ANILINE	ANDRE SCHOEN	E.U.	1950	2521485	IMPRESION
CELANESE CORP.	WILLIAM HAGGERTY	E.U.	1952	2598786	TEÑIDO
AMERICAN CYANAMIDA	JOSEPH L.	E.U.	1952	2597281	TENIDO
SOC. COLONIALES DE PHARM.	---	G.B.	1954	669007	ESTABILIZACION DE PIRETRO
MONSATO CHEMICAL CO.	JOSEPH BLANCHETTE	E.U.	1955	2715115	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
U.S. RUBBER CO.	ROBERT BROWN	E.U.	1956	2716107	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
FARWERKE HOECHST	JOSEF MONHEIM	ALEM.	1957	880939	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
SHERMAN LABORATORIES	PHILIP KOBER	E.U.	1958	2809970	ESTABILIZACION
DEUTSCHE GOLD	---	G.B.	1958	792812	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
---	S.V. KIYUCHAREV	URSS	1958	108806	TEÑIDO
AMERICAN HOME PROD. CO.	JOSEPH SEIFTER	E.U.	1958	2799619	ESTABILIZACION
ICI	RONALD DENVER	G.B.	1959	795392	TEÑIDO
FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORP.	ROBERT MCEMEN	E.U.	1959	2875102	BLANQUEADO DE PAPEL



RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
CHEMSTRAND CORP.	LOYD JENKINS	E.U.	1959	2850472	ESTABILIZACION DEL COLOR
ICI	RONALD STEDMAN	G.B.	1959	798189	PRECIPITACION
ICI	---	G.B.	1959	816252	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
UNITED MERCHANTS & MANUFACTUR INC.	JULIEN PAU	E.U.	1959	2894801	IMPRESION
FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORP.	ROBERT MCEMEN	E.U.	1960	2912297	BLANQUEADO
COURTAULDS LTD.	VERA FURNESS	G.B.	1960	824361	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
AIR REDUCTION CO. INC.	---	G.B.	1960	852593	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
US GENERAL SERVICE	JOHN DEAN	E.U.	1960	2913336	PRECIPITACION
CHEMSTRAND CORP;	RKHADO HOLMES	E.U.	1961	2982753	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
---	A. POZAARSKAYA	URSS	1961	136852	ESTABILIZADOR
B.F. GOODRICH CO.	WILLIAM MCLAY	E.U.	1961	2970975	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
ROHM & HASS CO.	AUBERT BIBOLET	E.U.	1961	2914370	IMPRESION
BADISCHE ANILINE & SODA	OTTO SCHKN	ALEM.	1962	1122256	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
CHAS PFIZER & CO.	WILLIAM ARMSTRONG	E.U.	1962	3004891	FARMACIA
CHAS PFIZER & CO.	MELVIN NOSEWORTHY	E.U.	1962	3026248	FARMACIA
---	ALBERT GERMAN	FRAN	1963	11120	FARMACIA

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
---	GUENTER VOGT	ALEM. F.	1963	1150943	TEÑIDO
CHAS PFIZER & CO.	ALLEN SPIEGER	E.U.	1963	3062718	FARMACIA
HOFFMANN LA ROCHE INC.	MOSES GOLDBERG	E.U.	1963	3064052	ESTABILIZACION
---	ERNEST GOLDDEIN	E.U.	1964	3107996	PRECIPITACION
STANLEY MANUFACTURE CO.	CHARLES NEVIN	E.U.	1964	3125592	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
COURTAULD LTD.	---	BELG.	1964	632718	TEÑIDO
TOYO RAYON CO. LTD.	M. WATANABE	JAP.	1964	18382	ESTABILIZADOR DE COPOLIMEROS
ASAHI CHEMICAL IND. CO.	Y. AKIYAMA	JAP.	1965	20508(64)	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
CHEMICAL INDUSTRY CO.	K. OKAMUDA	JAP.	1965	18954(64)	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
DISTILLERS CO. LTD.	ROBERT MOORE	G.B.	1965	988032	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
CIBA LTD.	M. ROBINSON	FRAN.	1965	1330731	ADITIVO PARA ALIMENTO ANIMAL
PIRELLI SOCIETA PER AZIONI	B. VELELLIO	FRAN.	1965	138061	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
FARBWERKE HOECHST	---	HOLAN.	1965	6406144	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
CHAS PFIZER & CO.	N. NOSEWOTHY	BELG.	1965	641340	FARMACIA
ICI	HERCULES POWDER	G.B.	1965	982627	TEÑIDO

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
DISTILLERS CO. LTD.	ROBERT MOORE	G.B.	1966	1019918	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
TEXAS US CHEMICAL CO.	---	G.B.	1966	1018347	POLIMERIZACION DE BUTADIENO
LABORATORIES PAUL METADIER SOCIETE ANON.	---	BELG.	1966	663688	FARMACIA
CIBA LTD.	---	BELG.	1966	669571	TEÑIDO E IMPRESION
---	CHARLES DAVIDOFF	E.U.	1966	3271135	PRECIPITACION DE ORO
KANEGATUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.	---	BELG.	1966	669488	POLIMERIZACION DE ACRILONITRILLO
CHEMISCHE FABRIK	THEODOR BOTTA	HOLAND.	1967	6603895	TEÑIDO
HOGAN FAXIMILE CORP.	---	G.B.	1967	1064771	ELECTROLITO SOLN.
CIBA LTD.	TALQUES WEGMAN	SUIZA	1967	414566	TEÑIDO
DISTILLERS CO. LTD.	ROBERT MOORE	G.B.	1967	3320201	POLIMERIZACION DE CLOROPRENO
DISTILLERS CO. LTD.	CHARLES DAVIDOFF	G.B.	1967	1079615	PRECIPITACION
GILLETTE RESEARCH INC.	AGNES DAVIS	E.U.	1968	3350160	BLANQUEADO
INST. OF SYNTHETIC RUBBER	EZRICEV A.I.	URSS	1968	219200	POLIMERIZACION DE CLOROPRENO
DUPONT DE NEMOURS	FROEHLICH NELMUT	E.U.	1968	3394985	POLIMERIZACION DE CLOROPRENO
SOCIETE RHODIHCETA	LESER	FRAN.	1969	1508646	BLANQUEADO
BADISCHE ANILINE	NAARMAND HERBERT	FRAN.	1969	1508646	POLIMERIZACION DE BUTADIENO

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
BETZ LABORATORIES INC.	RICHARD JAMES	E.U.	1969	3422022	REDUCCION DE IMPUREZAS (ELIMIN.)
ROMANIA INSTITUTE TECHNOLOGICAL	SUCADENAU	RUM.	1969	51370	SULFURACION DE METALES
---	CEE ALES	CHECOS.	1970	130830	TEÑIDO DE TEXTILES
SUMITOMO CHEMICAL CO.	K. YOSHIZO	JAP.	1970	6921513	TEÑIDO
LION FAT & CO. LTD	TANACA RYOHEI	ALEM. F.	1970	1816455	BLANQUEADO
DIAMOND SHAMROCK CORP.	KLEIN HOWARD	ALEM. F.	1970	2001793	FARMACIA
TORAY INDUSTRIES INC.	KIUCH HIROSHI	ALEM. F.	1970	1960972	POLIMERIZACION
CIBA LTD.	WEGMANN JACQUES	ALEM. F.	1970	2003363	TEÑIDO E IMPRESION
PERM ALL CELLULOSE= PAPER IND.	J.A. LEBEDEVA	URSS	1971	278407	BLANQUEADO
CIBA LTD.	WEGMANN JACQUES	ALEM. F.	1971	2045381	TEÑIDO
TORAY INDUSTRIES INC.	IZUMI ZENSI	JAP.	1971	7034153	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
TORAY INDUSTRIES INC.	VERDI GUIDO	ALEM. F.	1972	2137677	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
MITSUBISHI EDOKAUA CHEM.	IKUDA TADASHI	JAP.	1972	7112117	BLANQUEADO
CIBA GEIGY	WEGMANN JACQUES	ALEM. F.	1972	2127849	TEÑIDO
ATLANTIC RICHFIELD CO.	THIENOT HAR	E.U.	1972	368794	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
PROTEC & GAMBLE CO.	BEN LAURENCE	ALEM.F.	1972	2161768	PREPARACION DE DETERGENTES
EASTMAN KODAK	VAN DER VOORN	E. U.	1972	3661583	FOTOGRAFIA
KAMA CELLULOSE PAPER	A.Z. ESTEPINA	URSS	1972	331140	BLANQUEADO
FARBENFABRIKEN BAYER	SUELING CARCHANS	ALEM.F.	1972	2050723	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
AVISUN CORP.	KNAACK DONALD	E.U.	1972	3644582	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
TORAY INDUSTRIES INC.	H. YOSHICHI	JAP.	1973	7229680	BLANQUEADO
AKTIEB OLAG CASCO	KLEMKE	SUEC.	1973	329723	BLANQUEADO
DENK KAGAKO KOGYO	GOTO KEN	JAP.	1973	7247593	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
STATE SCIENTIFIC RES.	N.S. DOKONIKHIN	FRAN.	1973	2134534	FARMACIA
BECKMAN GROUP LTD.	WILCOX	G.B.	1973	1311435	FARMACIA
KAO SOAP CO. LTD.	D. YUNOSUYE	JAP.	1973	7301085	FOTOGRAFIA
VINELAND LAB. INC	SELTSER WILLIAM	E.U.	1973	3743496	LIMPIADOR
BAYER	B. GUENTER	ALEM.F.	1973	2158581	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
SHINETSU CHEMICAL IND.	T. SHIGENOAN	ALEM.F.	1973	2260957	POLIMERIZACION DE VINILO
---	VERDI GUIDO	E.U.	1974	3762864	REDUCTOR
GRUPUL INDUSTRIAS PETROCHIMIC	STATE MARIN	E.U.	1974	55164	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
TORAY INDUSTRIES INC.	N. KIMIO	JAP.	1974	7308349	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
NIPON CARBIDE IND. CO.	H. HIROSH	JAP.	1974	7312074	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
DYNAMIT NOBEL	E.C. MOUSTAFA	ALEM.F.	1974	2240399	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
MINNESOTA MININGAN MANUF.	FISCH RICHARDS	E.U.	1974	3790381	FOTOGRAFIA
MONSANTO CO.	H. ALVA FRANCIS	ALEM.F.	1974	2401787	BLANQUEADO
CHEMISCHE INDUSTRIE GOODRICH	WIETSMA DOPKE	ALEM.F.	1974	2335720	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
AVON PRODUCTS INC.	SAAD HOSNY	E.U.	1974	3800809	BLANQUEADO Y TENIDO
AMERICAN CYANAMID CO.	CHAN DAVID	ALEM. F.	1974	2351346	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
MERCK AND CO. INC.	FORDICE MICHAEL	E.U.	1974	3819603	FOTOGRAFIA
MITSUBISHI PAPER MILL LTD.	EBATO SEIGO	JAP.	1975	74104631	FOTOGRAFIA
MOSCOW TEXTILE INSTITUTE	V.L. POPOVA	URSS	1975	385520	IMPRESION
INSTITUTE DE CERCETARI PROYECT.	RADU ANDRE	ALEM. F.	1975	2415808	LIMPIADOR
HISHINAKA KOGIO CO. LTD.	TACASE FUJIO	JAP.	1975	7479384	ABSORBENTE DE OXIDOS
NIPON ELECTRIC CO. LTD.	ODA KIICHI	JAP.	1975	7540140	ELECTROLITO
---	S. WATAPO	JAP.	1975	7582188	POLIMERIZACION

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
AVON PRODUCTS INC.	C. ANDREW	E.U.	1975	3892845	COLORANTE PARA PELO
MATSUSHITA ELECTRIC IND.	SEKINE YOICHI	JAP.	1975	7513044	ELECTROLITO
MATSUSHITA ELECTRIC IND.	SEKINE YOICHI	JAP.	1975	7513045	ELECTROLITO
AMERICAN CYANAMID CO.	CHAN D. YEE	E.U.	1976	3915941	POLIMERIZACION DE ACRILONITRILLO
HITACHI LTD.	S.F. KOKAKU	ALEM. F.	1976	2511799	POLIMEROS DE VINILO
MITSUBISHI CHEMICAL IND.	N. TOSHIKAZUS	JAP.	1976	7533271	POLIMEROS DE VINILO
ALBRIGHT & WILSON LTD.	LEIGH DOLAND	G.B.	1976	1404315	BLANQUEADO
STAUFFER CHEMICAL CO.	JAFFE FRED	E.U.	1976	3931361	ESTABILIZACION DE PIRETROS
---	B. STANISLAV	CHECOS.	1976	158902	POLIMERIZACION DE 2-CLOROBUTADIENO
KYOWA HILLO KOGYO CO.	F. TATSUKANA	JAP.	1976	7417478	ESTABILIZACION DE GUANINA
BASF	HAMPEL UWE	ALEM. F.	1976	2424379	COMPONENTE EN CEMENTOS
---	GRYGORIAN	URSS	1976	499298	POLIMERIZACION DE CLOROPRENO
BASF	---	FRAN.	1976	2274723	BLANQUEADO
KANEBO LTD.	O. KAICHERI	JAP.	1976	7514637	ESTABILIZACION DE PIRETRO
SOM. CORP.	FLOYD LOUIS	E.U.	1976	522446	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
SOM CORP.	G. STEGFRIEN	ALEM. D.	1976	117325	FOTOGRAFIA

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
WACKER CHEMIE G.W.B.H.	WIEST HUBERT	ALEM. F.	1976	2456576	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.	K. SHUMUHI	ALEM. F.	1977	2631375	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
---	OGAWA KINYA	ALEM. F.	1977	2611385	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
---	SALTO RESUKE	JAP.	1977	76126389	ESTABILIZACION DE GUANINA
MITSUI TOATSU CHEM. INC.	ITO SHINZI	JAP.	1977	7715593	POLIMERIZACION DE VINILO
SHIN ETSU CHEMICAL IND.	K. SHUNICH	JAP.	1977	7712291	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
CHAS PFIZER CO. INC.	ARMSTRONG WILLIAM	ALEM. F.	1977	2659152	FARMACIA
INSTITUTE HETEROORGANIC COMP.	A.P. SUPPON	URSS	1977	562559	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
MOSCOW TEXTILE INSTITUTE	S.E. SADOVA	URSS	1977	553317	POLIMERIZACION DE VINILO
AKZO G.M.B.H.	OSTERWISK	ALEM. F.	1978	2733153	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
FUJI SANGIO CO. LTD.	TAKAHASHI MASAO	JAP.	1978	77120105	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
---	EMERY	G.B.	1978	1478259	POLIMERIZACION DE VINILO
WACKER CHEMIE G.M.B.H.	HAEFNER KLAUS	ALEM. F.	1978	2701147	POLIMERIZACION DE VINILO
COMBINATUL PETROCHIMIZ	STATE MARIA	RUMAN.	1978	61429	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
SUMITOMO CHEMICAL CO.	O. TETSUYA	JAP.	1978	7851287	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
ANIC S.P.A.	C. ADULFO	ALEM. F.	1978	2752102	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION



RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
ROYCE CHEMICAL CO.	FONO ANDREW	E.U.	1979	4113427	TEÑIDO
KAUNAS POLYTECHNIC I.	S.D. KIJAUSKAS	URSS	1979	635159	TEÑIDO
QUEEN'S UNIVERSITY KINGTON	R. SIERRA	ALEM. F.	1979	2826461	IMPRESION
MATSUSHITA ELECTRIC IND.	---	JAP.	1979	7975097	SOLN. ELECTROLITICA
MITSUBISHI RAYON LTD.	DEGUCHI SEIJI	JAP.	1979	7973893	POLIMERIZACION DE VINILO
OXY METAL IND. CORP.	T. THADDEUS	ALEM. F.	1979	2912354	SOLN. ELECTROLITICA
---	M.M. SELEZNEV	URSS	1979	687155	BLANQUEADO
CIBA GEIGY	L. FREDERICK	ALEM. F.	1980	2907440	FOTOGRAFIA
---	DANYUSHEVSKAYA	ALEM. F.	1980	2909851	REDUCTOR EN PREP. DE FOSFATOS
ROHM AND HAAS CO.	H. KATHLEEN	PAT. EUR.	1980	14083	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
AGENCY OF INDUSTRIES SCIENCES	---	JAP.	1980	8057091	BLANQUEADO DE PULPA DE BAGAZO
MOSCOW TEXTILE INST.	L.A. POKHILKO	URSS	1980	730903	IMPRESION
STATE SCIENTIFIC RESEARCH	I. PLEIFLIEM	URSS	1980	728877	ESTABILIZACION DE COPOLIMEROS
WILKE AND CO. LTD.	KEPELI WILLIAM	PAT. EUR.	1980	9372	ESTABILIZACION DE GUANINA
MITSUBISHI RAYON LTD.	H. O. HISAO	JAP.	1980	8009628	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
ROYCE CHEMICAL CO.	ANDREW	E.U.	1981	4227881	TEÑIDO

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
MITSUBISHI RAYON LTD.	---	JAP.	1981	80149337	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
FRANKOVSK FINE ORGANIC SYNTHESIS	G.F. SLEZKO	URSS	1981	823442	BLANQUEADO
NITTO CHEMICAL IND. CO.	---	JAP.	1981	8009628	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
MITSUBISHI RAYON LTD.	---	JAP.	1981	80163286	IMPRESION
ASAHI GLASS CO. LTD.	---	JAP.	1981	80127472	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
NIPON SANMO DYEING LTD.	TOMIBE SHINJI	PAT. EUR.	1981	35406	SOLN. ELECTROLITICA
SANDOZ PRODUCTS LTD.	BUSER ROLF	E.U.	1981	4286961	TEÑIDO
WHREL ZAKLADY ELECTRONIC	K. JULANTO	POL.	1981	104884	PRECIPITADOR DE COMP. DE CROMO
SYNTHETIC RUBBER CO.	---	JAP.	1981	8147415	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
GRACE S.A.R.T.	B. CHRISTIAN	FRAN.	1982	2471955	ESTABILIZACION DE COPOLIMEROS
ASAHI GLASS CO. LTD.	---	JAP.	1982	81163105	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
SANDOZ PRODUCTS LTD.	CLOUGH DONALD	G.B.	1982	1591616	TEÑIDO
---	P. JORAS	CHECOS.	1982	190170	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
ALL UNION SCIENTIFIC IND. ENTERPRISES OF CELLULOSE	GAVRILOVICH	URSS	1982	870538	BLANQUEADO
HOECHST	FEES ERICH	PAT. EUR.	1982	21432	IMPRESION

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
FIRESTONE TIRE & RUBBER	D. DAVID	E.U.	1982	4338425	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
ASAHI CHEMICAL INDUSTRY	---	JAP.	1982	8266187	TEÑIDO DE CUERO
ASAHI CHEMICAL INDUSTRY	TOZAI KOGIO	JAP.	1982	8287848	ELECTROLITO
BASF	BLUM ADOLF	ALEM. F.	1982	3106036	IMPRESION
MITSUBISHI RAYON LTD.	---	JAP.	1982	8242703	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
ASAHI GLASS CO. LTD.	K. G. HISASUG	PAT. EUR.	1982	48308	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
---	HOFFMAN ARNOL	PAT. EUR.	1982	52317	FOTOGRAFIA
YUKEN INDUSTRIES CO. LTD.	AKIRA YOKOI	PAT. EUR.	1982	50015	FOTOGRAFIA
VIZKUMMY USTAV PETRO- CHIMIU	M. VENDELIN	BELG.	1983	893459	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
VEB CHEMISCHE WERLE BUNA	JOHN HEINO	ALEM. D.	1983	156874	IMPRESION
BASF	BLUM ADOLF	ALEM. F.	1983	3113732	IMPRESION
TOA COSEI CHEMICAL IND.	JOHN KOKAI	JAP.	1983	57137307	IMPRESION
INSTITUTE INGENIERIC TECH	C. CRISTHIAN	RUM.	1983	71377	COMPUESTOS ESTIMULANTES
CENTRA SCIENTIFIC RES.	ZUIKOV	URSS	1983	1002435	BLANQUEADO
SYNTHETIC RUBBER CO.	---	JAP.	1983	57195708	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
KANEBO LTD.	KANEBO NSC.	JAP.	1983	5879069	BLANQUEADO DE MADERA

RELACION DE PATENTES DE USO

COMPANIA	AUTOR	PAIS	AÑO	Nº PATENTE	USO
MOSCOW TEXTILE INSTITUTE	Z.N. EGOROVA	URSS	1983	1030446	TEÑIDO
DART AND KRAFT INC.	N. CHRISTY	E.U.	1983	4405412	FOTOGRAFIA
UST KANENNOGORSK LEAD	KH. GABIYOV	URSS	1983	1016400	FOTOGRAFIA
MEIJI SEIKA KAISHA	T. TETSUO	FRAN.	1983	2518872	PRODUCCION DE HERBICIDAS
IVANOV SCIENTIFIC RES.	A.P. LAZAREVA	URSS	1983	1002432	TEÑIDO DE CELULOSA
CIBA GEIGY	J. WERNER	ALEM. F.	1983	3301343	IMPRESION
ROHM AND HAAS CO.	G. THEODORE	PAT. EUR.	1983	82717	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
DYNAMIT NOBEL	SCHOMOH KURT	ALEM. D.	1983	3231796	ESTABILIZACION
BASF	BLUM ADOLF	ALEM. F.	1984	3231796	IMPRESION EN LANA Y SEDA
NITTO CHEMICAL IND.	---	JAP.	1984	5911633	CONTROL DE GELACION
MITSUBISHI PAPER MILLS	---	JAP.	1984	5830752	FOTOGRAFIA
ASAHI GLASS CO. LTD.	---	E.U.	1984	4463144	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION
---	KOCCNY SUSAN	CHECOS.	1984	206845	CATALIZADOR EN POLIMERIZACION

Abreviaturas: E.U. - ESTADOS UNIDOS

URSS - UNION SOVIETICA

ALEM. D. - ALEMANIA DEMOCRATICA

PAT. EUR. - PATENTE EUROPEA

G.B. - GRAN BRETAÑA

ALEM. F. - ALEMANIA FEDERAL

CHECOS. - CHECOSLOVAQUIA

BELG. - BELGICA

FRAN. - FRANCIA

JAP. - JAPON

RUM. - RUMANIA

HOLAND. - HOLANDA

Fuente: Investigación directa (Chemical Abstracts Vols. 1-104)

## ANEXO 4

## PROPIEDADES DE LAS MATERIAS PRIMAS

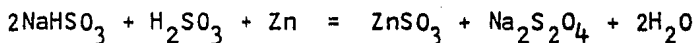
1.- HIDROSULFITO DE SODIO  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 

## Propiedades:

Sólido de color limón claro en polvo o en copos; punto de fusión  $55^\circ\text{C}$ ; soluble en agua, insoluble en alcohol. Disponibilidad también en forma líquida.

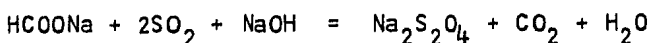
## Obtención:

Existen dos métodos de obtención, los cuales requieren zinc. En el primer método el zinc reduce el bisulfito de sodio a temperatura ambiente, la reacción es la siguiente:



Los productos de la reacción son tratados con lechada de cal para neutralizar algo de ácido libre, y precipitar el  $\text{ZnSO}_3$  - el cual es filtrado. Se adiciona cloruro de sodio, el cual se deshidrata con alcohol y es secado. Los cristales son estables en estado seco. El segundo proceso consiste en tratar una suspensión acuosa de zinc en formaldehído con dióxido de azufre a  $80^\circ\text{C}$ . Una reacción de doble descomposición es llevada a cabo y se obtiene un producto puro por evaporación al vacío.

Este compuesto también se manufactura utilizando formiato de sodio, formado como subproducto en la manufactura de pent $\bar{a}$ eritritol. El formiato de sodio en una solución alcalina alcohólica reacciona con dióxido de azufre:



**Usos:**

Fuerte agente reductor, en estampado por descarga y decoloración de tejidos; blanqueado de azúcar, jabón, aceites y minerales; depurador de oxígeno para caucho sintético.

**Peligros:**

Riesgo de incendio en contacto con humedad.

**2.- HIDROSULFURO DE SODIO****Propiedades:**

Agujas incoloras o copos de color limón; soluble en --- agua, alcohol y éter, 70-72% de NaS; punto de fusión 55°C, - agua de cristalización al 26-28%.

**Obtención:**

Puede ser obtenido como líquido al 44-46% o como sólido al 72-75%. Una solución de hidróxido de sodio se trata con -- sulfuro de hidrógeno para así obtenerlo. Otro método de obtención es a partir del sulfuro cálcico por tratamiento en frío con bisulfito de sodio. Además se obtiene como subproducto en la manufactura de disulfuro de carbono, donde una mezcla de - disulfuro de carbono y gases de sulfuro de hidrógeno son tratados con hidróxido de sodio para producir el hidrosulfuro de sodio y disulfuro de carbono.

**Usos:**

En la fabricación de pulpa de papel, fabricación de colorantes, desulfurización del rayón y celofán, apelambrado de - cueros blanqueados, y se utiliza como reactivo en el laboratorio.

**Peligros:**

Tóxico en contacto con ácidos que son corrosivos para los tejidos.

**3.- BISULFATO DE SODIO  $\text{NaHSO}_4$** **Propiedades:**

Cristales incoloros o blancos, ó terrones fundidos. Su solución acuosa es fuertemente ácida; soluble en agua. Peso específico 2.435 ( $13^\circ\text{C}$ ) punto de fusión mayor a  $315^\circ\text{C}$ ; los datos anteriores corresponden a los cristales. Los terrones tienen los datos siguientes: peso específico 2.103 ( $13^\circ\text{C}$ ); punto de fusión  $58.5^\circ\text{C}$ . No es combustible.

**Obtención:**

Como subproducto de la fabricación de los procesos del ácido nítrico y clorhídrico. Se purifica por recristalización.

**Usos:**

Fundente para descomponer minerales, sustituto del ácido sulfúrico en teñidos, desinfectante, en tintes, en la fabricación del sulfato de sodio, en la fabricación de cementos de magnesia.

**Peligros:**

Muy tóxico y fuerte irritante.

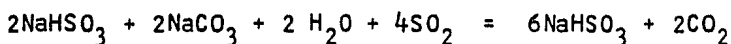
**4.- BISULFITO DE SODIO  $\text{NaHSO}_3$** **Propiedades:**

Cristales blancos o polvo cristalino, ligero olor y sa--

bor sulfuroso, soluble en agua, insoluble en alcohol, inestable al aire, peso específico 1.48; punto de fusión se descompone, poco tóxico, no combustible.

**Obtención:**

Es producido por el paso de 7-8% de dióxido de sulfuro - a través de licores madres de procesos previos conteniendo en solución pequeñas cantidades de bisulfito de sodio y en solución una gran cantidad de carbonato de sodio. La reacción es la siguiente:



El producto es obtenido como una suspensión, la cual es removida de la solución por centrifugación. El producto seco es en realidad el metabisulfito de sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

**Usos:**

En productos químicos (sales de sodio, crémor, tártaro), colorantes, productos intermedios, productos químicos orgánicos, pulpa de madera, curtido y agente reductor fotográfico.

**Peligros:**

No está permitido en carnes u otras fuentes de vitamina B<sub>1</sub>.

**5.- TIOSULFATO DE SODIO  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**

**Propiedades:**

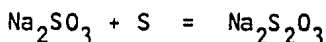
Polvo o cristales traslúcidos blancos, sabor refrescante y posteriormente amargo, soluble en agua y en aceite de trementina, insoluble en alcohol, delicuescente en el aire húme-



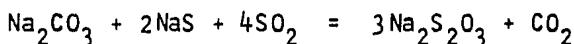
do, eflorescente por encima de 33°C en aire seco. Peso específico 1.729 (17°C), punto de fusión 48°C y se descompone en su punto de ebullición.

Obtención:

El método más importante es el derivado del sulfito de sodio y azufre libre.



El licor resultante es concentrado y cristalizado. Los cristales formados ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) son empacados inmediatamente en contenedores escasos de aire, previniendo de este modo la eflorescencia. Otro método, el dióxido de azufre es pasado a través de una solución de sulfuro de sodio y carbonato de sodio de baja concentración (no más del 10%).



El tiosulfato de sodio es obtenido por evaporación y cristalización.

Usos:

Fotografía (agente fijante para disolver sales de plata en los negativos expuestos), curtido al cromo; separación del cloro en el blanqueo y en la fabricación de papel.

Peligros:

Utilizado en alimentos con restricción del 10%.

## 6.- FORMALDEHIDO HCHO

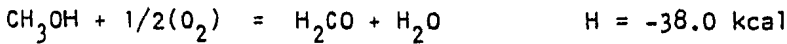
Propiedades:

Un gas fácilmente polimerizable. Comercialmente se halla

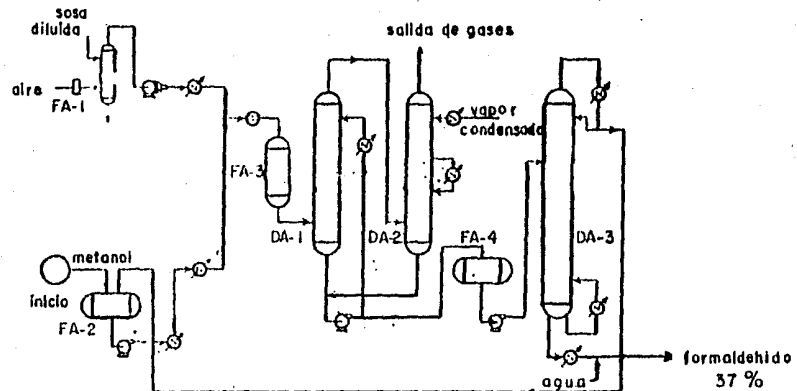
en forma de solución acuosa del 37% al 50%, que puede contener hasta 15% de metanol para inhibir la polimerización. Estas calidades comerciales se llaman formalina. Olor fuerte y picante, peso específico 0.82, densidad de vapor 1.08, punto de ebullición  $-19^{\circ}\text{C}$ , temperatura de autoignición  $430^{\circ}\text{C}$ , soluble en agua y alcohol. La solución acuosa al 37% con 15% de metanol presenta un punto de ebullición de  $101^{\circ}\text{C}$ , inflamación  $50^{\circ}\text{C}$ . La solución acuosa sin metanol presenta un punto de ebullición de  $101^{\circ}\text{C}$  y un punto de inflamación de  $85^{\circ}\text{C}$ .

Obtención:

Se obtiene como resultado de la oxidación del metanol:



La oxidación requiere  $26.7 \text{ ft}^3$  de aire por libra de metanol que reacciona, una proporción que es mantenida cuando pasan corrientes separadas de estos dos materiales. El metanol fresco y el reciclado se vaporizan, se sobrecalienta y se hace pasar hacia un mezclador aire-metanol. El aire atmosférico es purificado en el diagrama de flujo, comprimido y precalentado a  $130^{\circ}\text{F}$  en un intercambiador de calor de aletas. Los productos entran al convertidor a  $1150^{\circ}\text{F}$  y de 5 a 10 psia. El convertidor es un pequeño recipiente enchaquetado con agua, conteniendo varias capas de catalizador de plata. Cerca del 65% del metanol es convertido por paso. El efluente del reactor contiene cerca de 25% de formaldehído, el que es absorbido con el exceso de metanol y conducido al tanque. El último paso es la alimentación a la columna de metanol, para la separa



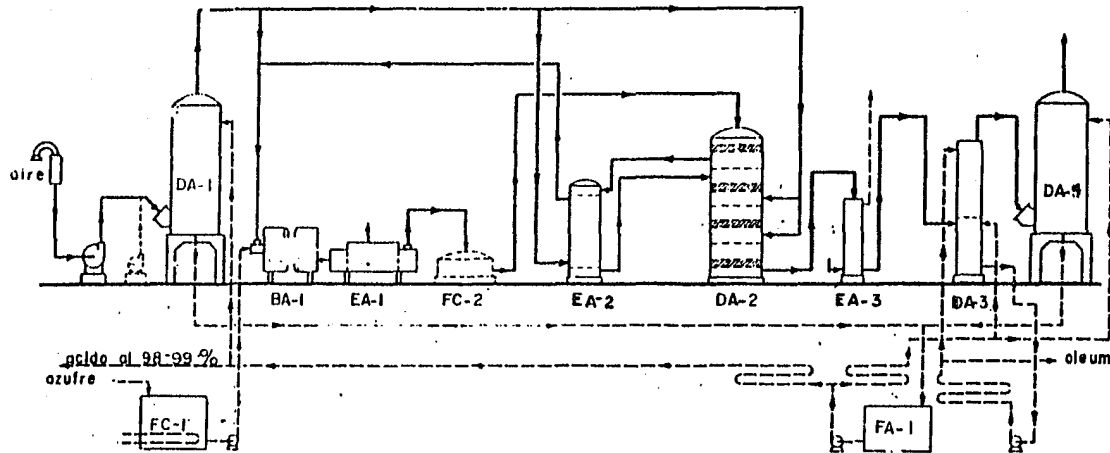
- DA-1 ABSORVEDOR PRIMARIO
- DA-2 ABSORVEDOR SECUNDARIO
- DA-3 COLUMNA DE METANOL
- FA-1 PURIFICADOR DE AIRE
- FA-2 TANQUE DE CARGA
- FA-3 CONVERTIDOR
- FA-4 TANQUE RECEPTOR

DIAGRAMA DE FLUJO  
 PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO



UNAM

ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO



- BA-1 QUEMADOR DE AZUFRE
- DA-1 TORRE DE SECADO
- DA-2 CONVETIDOR DE 4 PASOS
- DA-3 TORRE DE OLEUM
- DA-4 TORRE DE ABSORCION
- EA-1 CALENTADOR
- EA-2 INTERCAMBIADOR DE CALOR
- EA-3 ECONOMIZADOR
- FA-1 TANQUE DE CIRCULACION
- FC-1 SEDIMENTADOR MELLER
- FC-2 FILTRO DE GAS CALIENTE

DIAGRAMA DE FLUJO  
 PRODUCCIO DE  $H_2SO_4$



ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

ción en el domo del metanol de recicló y por la base la corriente contiene formaldehído y porcentaje pequeño de metanol. Se agrega agua para ajustar el formaldehído al 37%.

El producto de reacción contiene del 85% al 90% de formaldehído, manufacturado comercialmente al 37%. Gran parte del equipo es de acero inoxidable.

Otro proceso involucra la oxidación del metanol utilizando como catalizador hierro-molibdeno, esencialmente a presión atmosférica, para producir un producto libre de metanol.

#### Usos:

Se utiliza para producir urea y resinas melamínicas, resinas fenólicas, etilenglicol, pentaeritrol, hexametilentetramina, fertilizantes, acetales, tintes, medicina, fluidos para embalsamar, preservativos, agente endurecedor y agente reductor.

#### Peligros:

Muy tóxico por inhalación o por contacto con la piel, tolerancia 5 ppm en el aire. Moderado riesgo de incendio. Límites explosivos en el aire 7 a 73%.

## 7.- ACIDO SULFURICO $H_2SO_4$

#### Propiedades:

Líquido aceitoso, denso, fuertemente corrosivo, de incoloro a pardo oscuro dependiendo de su pureza, miscible en agua en todas proporciones. Muy reactivo, disuelve la mayoría de los metales; el ácido concentrado oxida, deshidrata o sulfona la mayoría de los compuestos orgánicos, a menudo cau-

sa carbonización. Peso específico del material puro 1.84, punto de fusión  $10.4^{\circ}\text{C}$ , punto de ebullición varía entre 315 a  $338^{\circ}\text{C}$ , debido a la pérdida de trióxido de azufre durante el calentamiento a  $300^{\circ}\text{C}$  o mayor temperatura.

#### Obtención:

Por los métodos de cámaras y de contacto. Este último es el más usado y consta de:

- transportación de azufre a la planta.
- fundición del azufre.
- bombeo y atomizado del azufre fundido.
- secado del aire de combustión.
- combustión del azufre.
- recuperación del calor, por medio del enfriamiento de los gases de  $\text{SO}_2$ .
- purificación del  $\text{SO}_2$  por la filtración en caliente.
- oxidación del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en el convertidor.
- control de la temperatura con la transferencia de calor, para asegurar la alta producción de  $\text{SO}_3$ .
- absorción de  $\text{SO}_3$  en el ácido fuerte (98.5-99%)
- enfriamiento del ácido de los absorbedores.
- bombeo del ácido del domo de la torre de absorción.

#### Usos:

Se utiliza en la producción de químicos, pigmentos inorgánicos, refinado del petróleo, grabado, catalizador de alquilación, baños de electrogalvanizado, rayón y película, explosivos industriales, reactivos de laboratorio, etc.

**Peligros:**

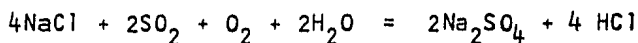
Muy tóxico, fuerte irritante para los tejidos. Tolerancia de 1 mg por metro cúbico de aire.

**8.- ACIDO CLORHIDRICO HCl****Propiedades:**

Líquido incoloro o ligeramente amarillo, fumante y picante. Punto de fusión  $-115^{\circ}\text{C}$ , punto de ebullición  $-85^{\circ}\text{C}$ , punto de inflamación, ninguno. Se forma un ácido de punto de ebullición constante que contiene 20% de ácido clorhídrico. Este ácido es muy fuerte y corrosivo. El concentrado comercial o ácido fumante contiene un 38% de cloruro de hidrógeno y tiene un peso específico de 1.19, es soluble en agua, alcohol y benceno. No combustible.

**Obtención:**

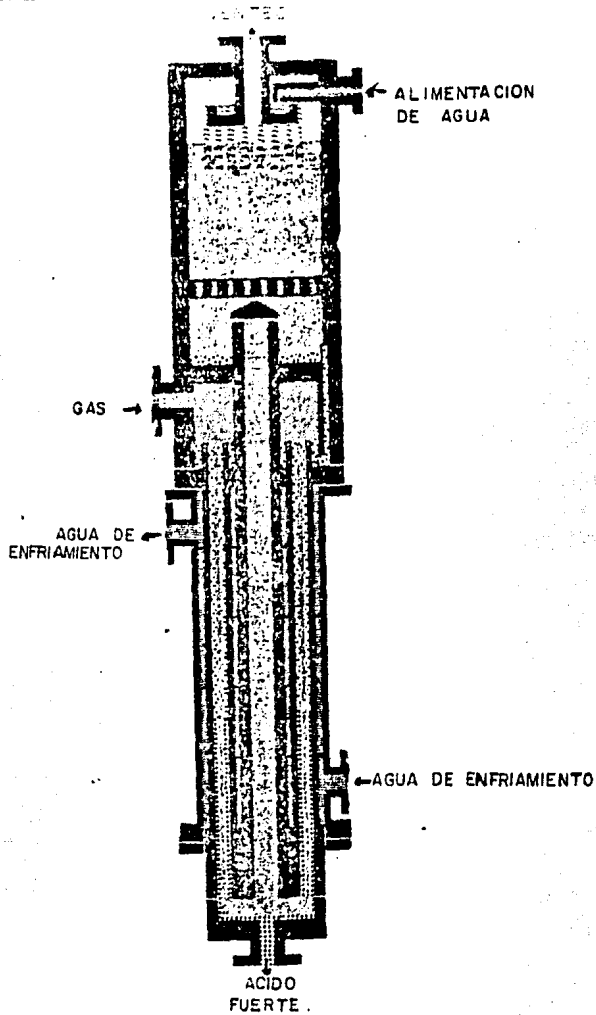
Es obtenido por medio de cuatro procesos: como subproducto en la cloración de hidrocarburos, de la reacción de la sal y el ácido sulfúrico, de la combustión del cloro en presencia de hidrógeno, y de operaciones tipo Hargreaves









Las operaciones de obtención del ácido clorhídrico como subproducto se estima que cubren el 90% de la producción total.

**Usos:**

Acidificación (activación) de pozos petroleros, producto intermedio químico, reducción de minerales, procesado de alimentos (jarabe de maíz, glutamato de sodio).



-  AGUA DE ENFRIAMIENTO
-  ALIMENTACION DE AGUA
-  GAS RICO
-  GAS POBRE
-  ACIDO DEBIL
-  ACIDO FUERTE

**ABSORBEDOR-ENFRIA-  
DOR DE ACIDO CLOR-  
HIDRICO**



ESTUDIO TECNICO PARA  
LA PRODUCCION DE  
FORMALDEHIDO  
SULFOXILATO DE SODIO



**Peligros:**

Muy tóxico por ingestión e inhalación, fuerte irritante para los ojos y la piel.

**9.- HIDROXIDO DE CALCIO  $\text{Ca(OH)}_2$** **Propiedades:**

Polvo cristalino y blanco, blando, con sabor alcalino -- ligeramente amargo. Peso específico 2.34, punto de fusión, -- pierde agua a  $580^\circ\text{C}$ , pH de la solución acuosa a  $25^\circ\text{C}$  12.4, muy poco soluble en agua, soluble en glicerina, jarabe y ácidos, insoluble en alcohol. Absorbe dióxido de carbono del aire. Impurezas: carbonato cálcico, sales de magnesio y hierro.

**Obtención:**

Se obtiene por acción del agua sobre el óxido de calcio.

**Usos:**

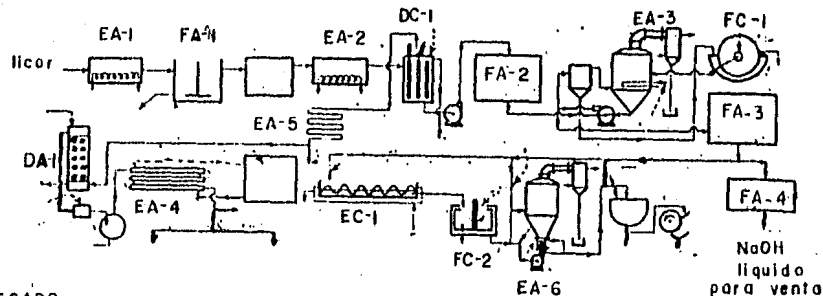
Mortero, cementos, sales de calcio, obtención de sosa -- cáustica, depilatorio, pinturas de cal, recuperación de amoníaco, estabilizante de suelos.

**Peligros:**

Irrita la piel, y es peligrosa su inhalación como polvo.

**10.- HIDROXIDO DE SODIO  $\text{NaOH}$** **Propiedades:**

Barras, terrones o copos blancos, deliquescentes. Absorbe agua y dióxido de carbono del aire. Peso específico 2.13, punto de ebullición  $1390^\circ\text{C}$ . Soluble en agua, alcohol y glicerol.



- DA-1 TORRE DE SECADO  
 DC-1 CELDA ELECTROLITICA  
 EA-1 CALENTADOR DE LICOR  
 EA-2 CALENTADOR DE LICOR  
 EA-3 EVAPORADOR MULTIPLE  
 EA-4 ENFRIADOR  
 EA-5 ENFRIADOR DE CLORO  
 EA-6 EVAPOR  
 EC-1 CRISTALIZADOR  
 FA-1 TANQUE DE QUIMICOS  
 FA-2 TANQUE DE SOLUCION CAUSTICA  
 FA-3 TANQUE DE NaOH CONCENTRADO  
 FA-4 TANQUE SEDIMENTADOR  
 FC-1 FILTRO  
 FC-2 CENTRIFUGADORA

DIAGRAMA DE FLUJO  
 PRODUCCION DE NaOH



ESTUDIO TECNICO PARA  
 LA PRODUCCION DE  
 FORMALDEHIDO  
 SULFOXILATO DE SODIO

**Obtención:**

Por electrólisis de cloruro de sodio (salinas).

**Usos:**

Manufactura de productos químicos, rayón y celofán, refinado de petróleo, pulpa y papel, aluminio, medicina, detergentes, jabón, procesos textiles, refinado de aceite vegetal, regeneración de caucho, regeneración de resinas de iones intercambiables, grabado y galvanoplastia, reactivo de laboratorio.

**Peligros:**

Muy tóxico por ingestión e inhalación, fuerte irritante para los tejidos (ojos, piel, y membranas mucosas). Tolerancias  $2 \text{ mg/m}^3$  de aire.

**11.- ZINC Zn****Propiedades:**

Metal blanco brillante con lustre gris azulado. No se encuentra nativo. Soluble en álcalis y ácidos, insoluble en -- agua. Peso específico 7.14, punto de fusión  $419^{\circ}\text{C}$ . Maleable -- de 100 a  $150^{\circ}\text{C}$ . Poco tóxico.

**Obtención:**

Por extracción de las menas por dos métodos distintos: ambos se inician con óxido de zinc formado por tostación de -- la mena: a). el método pirometalúrgico o de destilación en el cual el óxido de zinc se reduce con carbono en retortas de -- las cuales el zinc resultante se destila y condensa; b). el -- proceso hidrometalúrgico o electrolítico en el que el óxido -- de zinc es lechado de un material tostado o calcinado con --

ácido sulfúrico para formar una solución de sulfato de zinc, que es electrolizada en cubas para depositar el zinc en los cátodos.

Usos:

Se utiliza en aleaciones, hierro galvanizado, electrogalvanizado, emulsiones de metales, piezas de automóvil.

Peligros:

Inflamable, peligroso riesgo de incendio y riesgo de explosión.

## ANEXO 5

## MEMORIA DE CALCULO

## DATOS GENERALES

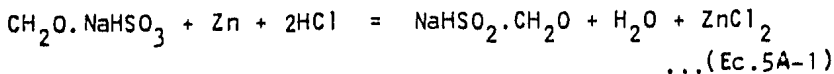
Tomando en cuenta que existe una empresa productora de - sulfoxilato formaldehido de sodio (Cap. 5), la cual produce - un promedio de 20 tons/mes (aproximadamente 150 tons/año) del compuesto mencionado, en el presente trabajo se hacen los -- cálculos para una planta que produzca la mitad del volumen de la empresa ya establecida (77 tons/año) con las siguientes ca racterísticas:

Producción de rongalita	77 tons/año
Factor de servicio	335 días/año
Producción diaria	0.229851 ton/día
Capacidad instalada	(0.229851)(1.5)
	= 0.344776 ton/día
	= 10.343 ton/mes

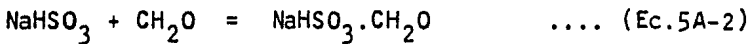
A continuación se reportan los cálculos para cada uno de los dos procesos (Belga y Soviético) de producción de sulfoxi lato formaldehido de sodio (rongalita).

## PROCESO BELGA (Pat. 646,096)

La reacción base que se lleva a cabo en este proceso es la siguiente:



La principal materia prima para la producción de sulfoxilato formaldehído de sodio es el bisulfito formaldehído de sodio ( $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ) el cual es un compuesto de adición - y se obtiene mezclando el bisulfito de sodio y el formaldehído mediante la siguiente reacción:



Otros datos necesarios en el balance de materia son:

Sustancia	Peso Molecular (g/mol)
Bisulfito de sodio ( $\text{NaHSO}_3$ )	104
Formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ )	30
Bisulfito formaldehído de sodio ( $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ )	134
Sulfoxilato formaldehído de sodio ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ )	118
Zinc (Zn)	65
Acido clorhídrico (HCl)	36
Cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ )	135
Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	106
Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ )	37.8
Carbonato de zinc ( $\text{ZnCO}_3$ )	125
Cloruro de sodio (NaCl)	58.4
Agua ( $\text{H}_2\text{O}$ )	18

Estequiométricamente tendremos:

Reactivos		Productos	
$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	134 g/mol	$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	118 g/mol
Zn	65 g/mol	$\text{H}_2\text{O}$	18 g/mol
HCl	72 g/mol	$\text{ZnCl}_2$	135 g/mol

Por lo tanto, para producir 100 g de sulfoxilato formaldehido de sodio ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ ) las cantidades estequiométricas - en peso serán:

Reactivos		Productos	
$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	113.5 g	$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	100 g
Zn	155.0 g	$\text{H}_2\text{O}$	15.25 g
HCl	61.0 g	$\text{ZnCl}_2$	114.40 g

En la patente belga se menciona que para producir 100 gramos de sulfoxilato formaldehido de sodio se utilizaron las siguientes cantidades:

Reactivos		Productos	
$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	300 g	$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	100 g
Zn	170 g	$\text{H}_2\text{O}$	no menciona
HCl (35%)	240 g	$\text{ZnCl}_2$	no menciona
$\text{H}_2\text{O}$	500 g		

Tomando como base las cantidades arriba mencionadas, - para producir 344776 gramos diarios de  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  necesitamos las cantidades siguientes de reactivos:

Reactivos	
$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	1034328 g
Zn	586119 g

## Reactivos

HCl (35%)            848148 g

H<sub>2</sub>O                    1723880 g

## Productos

NaHSO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>O        344776 g

Generación de ZnCl<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O:

Estequiométricamente la relación de producción es: 1 mol de Zn y 2 moles de HCl producen 1 mol de ZnCl<sub>2</sub> y 1 mol de H<sub>2</sub>O.

HCl = 848148 g                    Densidad de HCl (35%) = 1.256 g/ml  
= 675277 ml

Entonces tendremos en la solución de ácido:

HCl (100%) = 296851.8 g

H<sub>2</sub>O                    = 551296.2 g

296851.8 g de HCl (1 mol/36 g) = 8245.88 moles de HCl.

Cantidad de zinc = 586119 g

586119 g de Zn (1 mol/65 g) = 9017.21 moles de Zn

Al reaccionar el HCl con el Zn tendremos:

8245.88 mol de HCl (1 mol de Zn/2 moles de HCl) = 4122.95 --  
moles de Zn  
reaccionan.

por lo tanto el reactivo limitante es el HCl.

Zn<sub>que no reacciona</sub> = Zn<sub>entrada</sub> - Zn<sub>que reacciona</sub>.  
= 9017.21 - 4122.95 = 4894.26 moles  
= 318127 g de Zn.



Entonces se formarán:

$$4122.95 \text{ moles de ZnCl}_2 (135 \text{ g/1 mol}) = 556597 \text{ g de ZnCl}_2$$

$$4122.95 \text{ moles de H}_2\text{O} (18 \text{ g/1 mol}) = 74213 \text{ g de H}_2\text{O}$$

#### Balance en el reactor DC-01

Como se mencionó anteriormente, el bisulfito formaldehído de sodio es un compuesto de adición (Ec.5A-2), por lo tanto, para producir 1034328 g (7718.86 moles) de dicho compuesto por día necesitaremos:

$$\text{NaHSO}_3 \quad 7718.86 \text{ moles} = 802762 \text{ g/día}$$

$$\text{CH}_2\text{O} \quad 7718.86 \text{ moles} = 231566 \text{ g/día}$$

suponiendo que la reacción se lleva a cabo al 100%.

El  $\text{CH}_2\text{O}$  comercial se encuentra en estado líquido al 37% por lo que:

$$\text{Solución de CH}_2\text{O (37\%)} = 625854 \text{ g}$$

Compuesta por:  $\text{CH}_2\text{O} = 231566 \text{ g}$  y solución acuosa conteniendo principalmente agua y una pequeña porción de metanol (394288 g de solución acuosa).

$$\text{Densidad de CH}_2\text{O (37\%)} = 1.17 \text{ g/ml ; por lo tanto:}$$

$$\text{Volumen de CH}_2\text{O (37\%)} = 534918 \text{ ml de solución.}$$

Sale del reactor DC-01 una solución conteniendo:

$$1034328 \text{ g/día de NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O y}$$

$$394288 \text{ g/día de H}_2\text{O}$$

#### Balance en el reactor DC-02

En este reactor se lleva a cabo la reacción mediante la

cual se obtiene el sulfoxilato formaldehído de sodio a partir del bisulfito formaldehído de sodio (Ec.5A-1).

Para producir 344776 g/dfa de rongalita es necesario -- que entren al reactor:

$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	1034328 g/dfa
Zn	586119 g/dfa
HCl (35%)	848148 g/dfa (675277 ml)
$\text{H}_2\text{O}$	1723000 g/dfa (1723 lts)

El  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  entra con 394.288 lts de agua como solvente, y la solución de ácido clorhídrico contiene 551.296 lts de agua, entonces la cantidad total de agua que entrará al reactor será:

$$V_{\text{total H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ que se agrega} + V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (sol. de bisulfito)} \\ + V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (sol. de ácido).}$$

$$V_{\text{total de H}_2\text{O}} = 1723 \text{ lts} + 394.288 \text{ lts} + 551.296 \text{ lts} \\ = 2668.58 \text{ lts/dfa}$$

Después que se ha llevado a cabo la reacción, saldrán del reactor:

a). Solución que contiene la mayor parte de cloruro de zinc y el bisulfito formaldehído de sodio que no reaccionó, y agua (tanto la que entró como la que se formó).

$$V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ que sale} = V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ que entra} + V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ que se genera.}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ que sale} = 2668.58 \text{ lts} + 74.21 \text{ lts} = 2742.78 \text{ lts/dfa}$$

$$\text{ZnCl}_2 \text{ que se genera} = 556597 \text{ g/dfa}$$

y  $\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  que no reaccionó = 642802 g/dfa

b). También salen del reactor los lodos conteniendo la rongalita que se formó y el zinc que no reaccionó.

$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  que se genera = 344776 g/dfa

y Zn que no reaccionó = 318127 g/dfa

posteriormente se lleva a cabo la filtración donde se separan los lodos de la solución (Filtro FC-01). Los lodos van impregnados con agua que contiene trazas de  $\text{ZnCl}_2$  disuelto.

Si suponemos que los lodos llevan aproximadamente 200 lts/dfa de agua, ésta contendrá 1230 g de  $\text{ZnCl}_2$  ya que: Solubilidad de  $\text{ZnCl}_2$  = 615 partes de  $\text{ZnCl}_2$  en 100 partes de agua.

En suma, tendremos en los lodos:

$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	344776 g/dfa
Zn	318127 g/dfa
$\text{ZnCl}_2$	1230 g/dfa
$\text{H}_2\text{O}$	200 lts/dfa

Balance en el tanque FA-01

En este tanque se lleva a cabo la preparación de una solución de carbonato de sodio en agua para diluir los lodos que pasan al reactor DC-03.

La solución contendrá las siguientes cantidades:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  1500 g/dfa (suficiente para eliminar los iones de zinc del  $\text{ZnCl}_2$  de los lodos)

y  $\text{H}_2\text{O}$  1723 lts/dfa

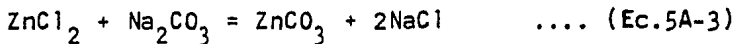
## Balance en el reactor DC-03

En este reactor se lleva a cabo la estabilización de la rongalita agregando la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que se ha formado previamente en el tanque FA-01, para diluir los lodos y eliminar los iones de zinc; además, se agrega en este reactor el borohidruro de sodio, y se deja reposar la solución durante una hora antes de filtrarla.

Entran al reactor:

$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	344776 g/dfa
$\text{H}_2\text{O}$	200 lts/dfa
$\text{ZnCl}_2$	1230 g/dfa
Zn	276914 g/dfa
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1500 g/dfa (disuelto en 1723 lts de $\text{H}_2\text{O}$ )
$\text{NaBH}_4$	3447.76 g/dfa (1% en peso respecto a la cantidad de rongalita).

En este reactor se lleva a cabo la siguiente reacción:



para eliminar los iones de zinc de la solución y formar carbonatos que precipitarán

Salen del reactor:

a). Solución conteniendo rongalita y agua.

$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  344776 g/dfa

$\text{H}_2\text{O}$  1723 lts/dfa

b). Los sólidos están constituidos por:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  534.23 g/dfa                       $\text{ZnCO}_3$  1138.75 g/dfa

Zn 276914 g/dfa                              NaCl 1064.05 g/dfa

### Balance en la cristalizadora DA-01

La alimentación a la cristalizadora es:

1723 lts de  $H_2O$  por día

344776 g de  $NaHSO_2 \cdot CH_2O$  disueltos en el agua.

Las condiciones a las cuales se lleva a cabo la cristalización son:

Presión = 7.0 Psia             $T = 80^{\circ}C$

El sulfoxilato formaldehido de sodio cristaliza con dos moléculas de agua, esto es:  $NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$

por lo tanto

344776 g de  $NaHSO_2 \cdot CH_2O$  (1 mol/118 g) = 2921.83 moles de -  
 $NaHSO_2 \cdot CH_2O$

1723000 g de  $H_2O$  (1 mol/18 g) = 95722.22 moles de  $H_2O$

La cantidad de agua que cristalizará con el sulfoxilato --- será la siguiente:

2921.83 moles de  $NaHSO_2 \cdot CH_2O$  (2 moles de  $H_2O$  / 1 mol de --  
 $NaHSO_2 \cdot CH_2O$ ) = 5843.66 moles de  $H_2O$ .

La cantidad de agua que saldrá por el domo en forma de va-- por será entonces:

$H_2O_{vap. (domo)} = H_2O_{alimentada} - H_2O_{que cristaliza}$ .

$H_2O_{vap. (domo)} = 95722.22 \text{ moles} - 5843.66 \text{ moles} = 89878.56$   
 moles de  $H_2O$ .

89878.56 moles  $H_2O$  (18 g/1 mol) = 1617814 g/día de  $H_2O$

El volumen específico del vapor ( $\bar{v}$ ) a las condiciones de -- Presión y Temperatura arriba indicadas es:  $\bar{v} = 53.65 \text{ ft}^3/\text{lb}$   
 o también;  $\bar{v} = 3.349833 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$  (de tablas de vapor)

Entonces, el volumen de vapor por día que sale por el domo de la cristalizadora será:

$$1017814 \text{ g/día de H}_2\text{O} (3.349833 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}) = \\ 5.4194 \times 10^9 \text{ cm}^3/\text{día de vapor}$$

y por el fondo tendremos:

344776 g de  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  que cristalizan con  
105185.88 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . por día.

## ESTIMACION DEL TIEMPO DE OPERACION POR LOTE

Debido a que el proceso es de tipo batch, se ha hecho una estimación aproximada del tiempo de operación de cada lote.

## a).- Reactor DC-01

Tiempo de carga	5 min.
Tiempo de mezclado (con agitación)	15 min.
Tiempo de descarga	5 min.
Tiempo de reposo	5 min.
Tiempo total	30 min.

## b).- Reactor DC-02

Tiempo de carga	10 min.
Tiempo de reacción	30 min.
Tiempo de descarga	20 min.
Tiempo total	60 min.

## c).- Tanque FA-01

Tiempo de carga	10 min.
Tiempo de mezclado (agitación)	10 min.
Tiempo de descarga	10 min.
Tiempo total	30 min.

## d).- Filtro FC-01

Tiempo de filtración	20 min.
----------------------	---------

## e).- Reactor DC-03

Tiempo de carga	10 min
Tiempo de mezclado (Con agitación)	60 min
Tiempo de descarga	20 min
Tiempo total	90 min

## f .- Filtro FC-02

Tiempo de filtración	20 min
----------------------	--------

- Pueden operar simultáneamente el reactor DC-02 y el tanque FA-01
- En el filtro FC-01 se consideró el tiempo de filtración igual al tiempo de descarga del reactor DC-02.
- En el filtro FC-02 se consideró el tiempo de filtración igual al tiempo de descarga del reactor DC-03.
- No se tomó en cuenta el tiempo de cristalización ya que éste podría ser variable (menor o igual a 180 min).

Por lo tanto:

Tiempo total estimado por lote =  $30 + 60 + 90 = 180$  min.

Tiempo total estimado por lote = 3 horas

Entonces, en 1 día podríamos tener 8 lotes (suponiendo que se trabajen las 24 horas).

## CANTIDADES POR LOTE DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

## Reactor DC-01

1.- Reactivos	Cantidad
$\text{NaHSO}_3$	100345 g/lote



Reactivos	Cantidad
$\text{CH}_2\text{O}$ (al 37%)	66.86 lts/lote
2.- Productos	
$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	129291 g/lote
$\text{H}_2\text{O}$	49.286 lts/lote

## Reactor DC-02

1.- Reactivos	Cantidad
Zn	73265 g/lote
HCl (al 35%)	84.41 lts/lote
$\text{H}_2\text{O}$	215.5 lts/lote
y solución que Contiene:	
$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	129291 g/lote
$\text{H}_2\text{O}$	49.286 lts/lote
2.- Productos	
a). Solución que contiene	
$\text{ZnCl}_2$	69574 g/lote
$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	80350 g/lote
$\text{H}_2\text{O}$	317.85 lts/lote
b). Lodos que contienen	
$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	43097 g/lote
Zn	39766 g/lote
$\text{ZnCl}_2$ (trazas)	153 g/lote
$\text{H}_2\text{O}$	25 lts/lote

## Tanque FA-01

1.- Reactivos	Cantidad
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	187.5 g/lote
$\text{H}_2\text{O}$	215.5 lts/lote
2.- Productos	
Solución de carbonato de sodio	Las cantidades arriba mencionadas.

## Reactor DC-03

1.- Reactivos	Cantidad
a). Solución del tanque FA-01	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	187.5 g/lote
$\text{H}_2\text{O}$	215.5 lts/lote
b). Lodos del reactor DC-02	
$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	43097 g/lote
Zn	34014 g/lote
$\text{ZnCl}_2$	153 g/lote
$\text{H}_2\text{O}$	25 lts/lote
c). Sólidos	
$\text{NaBH}_4$	431 g/lote
2.- Productos	
a). Solución	
$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	43097 g/lote
$\text{H}_2\text{O}$	240.5 lts/lote

b). Sólidos	Cantidad
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	66.78 g/lote
$\text{ZnCO}_3$	142.34 g/lote
$\text{NaCl}$	133.00 g/lote
Zn	34614 g/lote

## Cristalizadora DA-01

1.- Alimentación	Cantidad
Solución acuosa	
$\text{H}_2\text{O}$	215.5 lts/lote
$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	43097 g/lote
2.- Productos	
a). Por el domo	
$\text{H}_2\text{O}_{\text{vap.}}$	$6.77425 \times 10^8 \text{ cm}^3/\text{lote}$
b). Por el fondo	
$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	43097 g/lote
$\text{H}_2\text{O}$	13148.23 g/lote (13.14 lt)

## DIMENSIONAMIENTO DEL EQUIPO

## Reactor DC-01

Masa total que maneja = 178577 g/lote

Densidad promedio = 1.40 g/cm<sup>3</sup>      V = masa/densidad.

Volumen = 178577 g/1.40 g-cm<sup>3</sup> = 127555 cm<sup>3</sup> = 0.1275 m<sup>3</sup>

Sobrediseño = 20%

Volumen de diseño = 0.153 m<sup>3</sup>

$$V = \frac{3.1416(D)^2 L}{4} \quad \dots (\text{Ec.5A-4})$$

Relación L/D = 2; por lo tanto:

$$V_d = \frac{3.1416(D)^3}{2} \quad \dots (\text{Ec.5A-5})$$

$$D = (2V_d/3.1416)^{1/3} \quad \dots (\text{Ec.5A-6})$$

Entonces:

$$D = 0.50 \text{ m} \quad L = 1.00 \text{ m}$$

Material de construcción: acero al carbón recubierto con resina epóxica

Costo = \$ 700,000.00

## Reactor DC-02

Masa total que maneja = 575638 g/lote

Densidad promedio = 1.12 g/cm<sup>3</sup>

Volumen = 575638 g/1.12 g-cm<sup>3</sup> = 159443.40 cm<sup>3</sup> = 1.59 m<sup>3</sup>

Sobrediseño = 20%

Volumen de diseño = 1.913 m<sup>3</sup>

Relación L/D = 1; por lo tanto:

$$V_d = \frac{3.1416(D)^3}{4} \dots (Ec.5A-7)$$

$$D = (4V_d/3.1416)^{1/3} \dots (Ec.5A-8)$$

Entonces:

$$D = 1.35 \text{ m} \quad L = 1.35 \text{ m}$$

Material de construcción: acero al carbón recubierto con PVC

Costo = \$ 1'000,000.00

#### Reactor DC-03

Masa total que maneja = 318982.5 g/lote

Densidad promedio = 1.27 g/cm<sup>3</sup>

Volumen = 318982.5 g/1.27 g-cm<sup>3</sup> = 251167.32 cm<sup>3</sup> = 0.251 m<sup>3</sup>

Sobrediseño = 20%

Volumen de diseño = 0.3014 m<sup>3</sup>

Relación L/D = 2 ; entonces, utilizando la Ec.5A-6

$$D = 0.60 \text{ m} \quad L = 1.20 \text{ m}$$

Material de construcción: acero al carbón recubierto con PVC

Costo = \$ 700,000.00

#### Tanque FA-01

Masa total que maneja = 215687.5 g/lote

Densidad promedio = 1.00043 g/cm<sup>3</sup>.

Volumen = 215687.5 g/1.00043 g-cm<sup>3</sup> = 215594.80 cm<sup>3</sup>  
= 0.2156 m<sup>3</sup>

Sobrediseño = 20%

Volumen de diseño = 0.2587 m<sup>3</sup>

Relación  $L/D = 2$  ; entonces utilizaremos la ec.5A-6

$$D = 0.60 \text{ m} \quad L = 1.20 \text{ m}$$

Material de construcción: acero al carbón forjado

Costo = \$ 500,000.00

Bomba de suministro de agua

GA-01

Gasto volumétrico que maneja = 435 lts/lote

Presión de succión = 14.7 Psia

Presión de descarga = 20.7 Psia

Eficiencia = 75%

Potencia = 1/4 HP

Material de construcción: carcaza = acero al carbón  
internos = acero al carbón

Costo = \$ 200,000.00

Bomba de alimentación a la cristalizadora

GA-02

Gasto volumétrico que maneja = 227 lts/lote

Presión de succión = 14.7 Psia

Presión de descarga = 20.7 Psia

Eficiencia = 75%

Potencia = 1/4 HP

Material de construcción: carcaza = acero al carbón  
internos = acero inox. 304

Costo = \$ 500,000.00

Filtro a la descarga del reactor DC-02

FC-01

Tipo canasta



## Tanque de almacenamiento de HCl

Volumen que maneja = 675.277 lts/dfa =  $0.675 \text{ m}^3/\text{dfa}$

Tiempo de almacenamiento = 3 días

Volumen =  $0.675 \text{ m}^3/\text{dfa}$  (3 días) =  $2.025 \text{ m}^3$

Sobrediseño = 20%

Volumen de diseño =  $2.43 \text{ m}^3$

Relación L/D = 1 ; utilizando la Ec.5A-8

D = 1.45 m

L = 1.45 m

Material de construcción: acero al carbón con recubrimiento especial.

Costo = \$ 500,000.00

Tanque de almacenamiento de  $\text{CH}_2\text{O}$ 

Volúmen que maneja = 534.918 lts/dfa =  $0.534 \text{ m}^3/\text{dfa}$

Tiempo de almacenamiento = 5 días

Volumen =  $0.534 \text{ m}^3/\text{dfa}$  (5 días) =  $2.67 \text{ m}^3$

Sobrediseño = 20%

Volumen de diseño =  $3.204 \text{ m}^3$

Relación L/D = 1

Por lo tanto este tanque tendrá las dimensiones:

D = 1.60 m

L = 1.60 m

Material de construcción: acero al carbón con recubrimiento de PVC

Costo = \$ 250,000.00

Tanque de almacenamiento de  $\text{H}_2\text{O}$ 

Volumen que maneja = 3446 lts/dfa =  $3.446 \text{ m}^3/\text{dfa}$



Tiempo de almacenamiento = 3 días

Volumen =  $3.446 \text{ m}^3/\text{día}$  (3 días) =  $10.338 \text{ m}^3$

Debido a que es un volumen grande, consideraremos 3 tanques de almacenamiento y tendremos:

Volumen que maneja cada tanque =  $3.446 \text{ m}^3$

Sobrediseño = 10%

Volumen de diseño =  $3.80 \text{ m}^3$

Relación L/D = 1

De acuerdo a la Ec. 5A-8 cada uno de los tanques tendrá las dimensiones siguientes:

$$D = 1.70 \text{ m} \qquad L = 1.70 \text{ m}$$

Material de construcción: acero al carbón

Costo = \$ 200,000.00

### MATERIAS PRIMAS

#### Bisulfito de sodio

Consumo diario = 802.76 kg

Se compra en tambores de 100 kg, por lo que se necesitarán 9 tambores por día.

Costo de 9 tambores = \$ 279 000.00 M.N.

#### Zinc en polvo

Consumo diario = 586.119 kg

Esta sustancia se encuentra comercialmente en presentación de sacos de 50 kg, por lo que se utilizarán 12 sacos al día

Costo de 12 sacos = \$ 291 000.00 M.N.

#### Carbonato de sodio

Consumo diario = 1500 g = 1.5 kg

Comercialmente se compra en tambores de 50 kg, y se utilizará 1 tambor para varios días.

Costo de 1 tambor = \$ 4 200.00 M.N.

#### Formaldehido

Consumo diario = 534.92 lts

Costo = \$ 33 734.00 M.N.

#### Acido clorhídrico

Consumo diario = 272.200 lts al 100%

Costo = \$ 11 900.00 M.N.

### Borohidruro de sodio

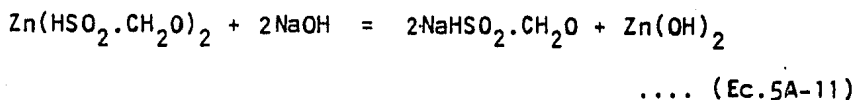
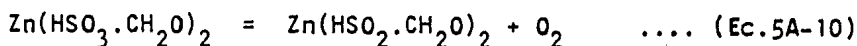
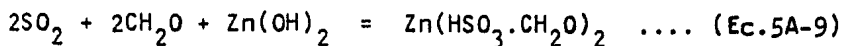
Consumo diario = 3.447 kg

Se compra en tambores de 50 kg y se puede utilizar un tambor por varios días por lo que su costo es insignificante - respecto a las demás materias primas.

PROCESO SOVIETICO (Pat. 303,317)

Proceso electrolítico

Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso -- son las siguientes:



Como ya se explicó al inicio de este anexo, se tomó una base de 344776 g de sulfoxilato formaldehído de sodio por día de producción.

$$\text{Moles de NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} = 2922$$

$$\text{Pureza} = 96\%$$

$$\text{Rendimiento de producción} = 96\%$$

$$\text{Cantidad de SO}_2 \text{ requerido} = 224395 \text{ g/día}$$

$$\text{Moles de SO}_2 = 3506$$

Los reactivos se utilizan en cantidades estequiométricas (se menciona en la patente), por lo que las cantidades de reactivos y productos por día es la siguiente:

Balance en el tanque burbujeador DC-101

En este tanque se lleva a cabo la preparación del bisulfito formaldehído de zinc  $\text{Zn}(\text{HSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O})_2$  haciendo burbujear  $\text{SO}_2$  en una suspensión formada por  $\text{CH}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , en la Ec. 5A-9 se muestra dicha reacción.

Entran al tanque burbujeador:

Agua	1832300 g/día
Formaldehido comercial (37%)	284286 g/día

El formaldehido comercial está formado por 37% de formaldehido, 48% de agua y 15% de metanol, por lo tanto estará constituido por:

Formaldehido	105186 g/día
Agua	136458 g/día
Metanol	42642 g/día

Además entran:

Hidróxido de zinc	173556 g/día
Agua	239604 g/día
y Dióxido de azufre	224395 g/día

Después que se ha llevado a cabo la reacción salen del tanque burbujeador:

Bisulfito formaldehido de zinc	503136 g/día
Agua	2208360 g/día

#### Balance en la Celda Electrolytica DC-102

En la celda electrolytica se lleva a cabo la reacción - de la Ec.5A-10 con una eficiencia del 80%.

Entran a la celda electrolytica:

Bisulfito formaldehido de zinc	503136 g/día
Agua	2208360 g/día

Salen de la celda electrolítica:

Sulfoxilato formaldehído de zinc	.57632 g/día
Agua	2208360 g/día
Bisulfito formaldehído de zinc	100626 g/día

Estos compuestos se separan en el filtro FC-101 y el sólido (sulfoxilato formaldehído de zinc) se pasa al tanque de conversión DC-103 mientras que el líquido conteniendo agua y bisulfito formaldehído de zinc que se recircula al tanque DC-101.

Balance en el tanque de conversión DC-103

En este tanque se lleva a cabo la conversión del sulfoxilato formaldehído de zinc a sulfoxilato formaldehído de sodio mediante la adición de hidróxido de sodio.

Entran al tanque:

Sulfoxilato formaldehído de zinc	357632 g/día
Agua (que humedece al sólido)	127723 g/día
Bisulfito formaldehído de zinc (trazas)	14769 g/día
Hidróxido de sodio (al 30%)	387717 g/día

La solución de hidróxido de sodio estará formada por:

Hidróxido de sodio	116315 g/día
Agua	271402 g/día

Salen del tanque:

Sulfoxilato formaldehído de sodio	330985 g/día
Bisulfito formaldehído de sodio	13791 g/día

Agua 399125 g/dfa

Hidróxido de zinc 143940 g/dfa

El hidróxido de zinc se encuentra en estado sólido por lo que se puede separar en el filtro FC-102 y el líquido con teniendo principalmente sulfoxilato formaldehído de sodio en solución, la cual entra a la cristalizadora EC-101.

#### Balance en la cristalizadora EC-101

##### Alimentación:

$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  330985 g/dfa

$\text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  13791 g/dfa

$\text{H}_2\text{O}$  399125 g/dfa

El sulfoxilato formaldehído de sodio cristaliza con dos moléculas de agua y queda:  $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

por lo tanto:

$\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$  330985 g/dfa = 2805 moles

cristalizarán con: 5610 moles de  $\text{H}_2\text{O}$  = 100980 g/dfa de  $\text{H}_2\text{O}$

Saldrán por el domo:

$\text{H}_2\text{O}$  = 399125 g - 100980 g = 298146 g/dfa de  $\text{H}_2\text{O}$

la cristalizadora opera a  $P = 7.0$  Psia y  $T = 80^\circ\text{C}$ .

entonces a esas condiciones  $\nabla_{\text{vap}} = 3.3498 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$

por lo tanto;

$V_{\text{vap}} = 298146 \text{ g} (3.3498 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}) = 9.987 \times 10^8$   
 $\text{cm}^3/\text{dfa}$  de vapor.

ESTIMACION DEL TIEMPO DE OPERACION  
POR CADA LOTE

a). Todos los tanques se cargan en un tiempo de 5 minutos, excepto el tanque burbujeador en el cual la carga de  $\text{SO}_2$  se realiza en 10 minutos.

b). Tiempo de agitación de 5 minutos.

c). Tiempo de descarga de 5 minutos.

d). Tiempo de elevación de la temperatura de  $20^\circ\text{C}$  a  $95^\circ\text{C}$  en la celda electrolítica es de 10 minutos.

e). Tiempo de residencia.

- En el tanque burbujeador es de 10 minutos.

- En la celda electrolítica es de 2 horas.

- En el tanque convertidor es de 1 hora.

f). El tiempo de cristalización puede ser menor o igual a 4 horas.

Por lo tanto tendremos:

Tiempo de operación	3:50 horas
Tiempo de limpieza	0:10 horas
Tiempo total de operación	4:00 horas
Número de corridas por día	6

CANTIDADES POR LOTE DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

Tanque Burbujeador DC-101

Reactivos	Cantidad
Agua	305283 g/lote
Formaldehido comercial (al 37%)	47381 g/lote



- Formaldehido (17531 g)
- Agua (22743 g)
- Metanol (7107 g)

Suspensión de hidróxido de zinc formada por: 68860 g/lote

- Hidróxido de zinc (28925 g)
- Agua (39934 g)

Dióxido de azufre 37399 g/lote

## 2.- Productos

Bisulfito formaldehido de zinc 83856 g/lote  
 Agua 368060 g/lote

### Celda Electrolítica DC-102

1.- Reactivos Cantidades  
 Bisulfito formaldehido de zinc 83856 g/lote  
 Agua 368060 g/lote

2.- Productos  
 Sulfoxilato formaldehido de zinc 59605 g/lote  
 Agua 368060 g/lote  
 Bisulfito formaldehido de zinc 16771 g/lote

### Tanque de Conversión DC-103

1.- Reactivos Cantidades  
 Sulfoxilato formaldehido de zinc 59605 g/lote  
 Agua (que humedece al sólido) 13000 g/lote  
 Bisulfito formaldehido de zinc 14901 g/lote

Hidróxido de sodio sol. al 30% formada por:	64620 g/lote
Hidróxido de sodio (19386 g)	
Agua (45234 g)	

## 2.- Productos

Sulfoxilato formaldehido de sodio	55164 g/lote
Bisulfito formaldehido de sodio	2299 g/lote
Agua	66521 g/lote
Hidróxido de zinc	23990 g/lote

## Cristalizadora EC-101

## 1.- Reactivos

## Cantidades

Entra a la cristalizadora  
una solución conteniendo:

Sulfoxilato formaldehido de sodio	55164 g/lote
Bisulfito formaldehido de sodio	2299 g/lote
Agua	66521 g/lote

## 2.- Productos

a). Por el domo

Agua en forma de vapor	48990 g/lote
	(1.6411 X 10 <sup>8</sup> cm <sup>3</sup> /lote)

b). Por el fondo

Sulfoxilato formaldehido de sodio (cristales al 95% de pureza)	57463 g/lote
Agua de cristalización	17531 g/lote

### DIMENSIONAMIENTO DEL EQUIPO

#### Tanque mezclador FA-101

Volumen total requerido =  $0.11 \text{ m}^3$

Sobrediseño = 20%

Volumen de diseño =  $0.133 \text{ m}^3$

Relación L/D = 2 ; por lo tanto, de la Ec.5A-6

Dimensiones del tanque: D = 0.40 m L = 0.80 m

Material de construcción: acero al carbón recubierto con  
PVC

Costo = \$ 400,000.00

#### Tanque Burbujeador DC-101

Volumen total requerido =  $0.33 \text{ m}^3$

Sobrediseño = 20%

Relación L/D = 2 ; entonces, de la Ec.5A-6 tendremos

Volumen de diseño = 0.40

Dimensiones del tanque : D = 0.60 m L = 1.20 m

Se ha hecho la suposición al dimensionar este tanque que al hacer reaccionar el  $\text{SO}_2$  con la solución de  $\text{CH}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , - se consume totalmente el  $\text{SO}_2$ .

Material de construcción: acero al carbón recubierto con  
PVC

Costo = \$ 800,000.00

#### Celda Electrolítica DC-102

Volumen total requerido =  $0.33 \text{ m}^3$

Sobrediseño = 20%

Volumen de diseño =  $0.40 \text{ m}^3$

Relación  $L/D = 2$  ; por lo tanto, se utiliza la Ec.5A-6

Dimensiones de la celda:  $D = 0.60 \text{ m}$      $L = 1.20 \text{ m}$

Dimensiones de la chaqueta:     $D = 0.80 \text{ m}$      $L = 1.20 \text{ m}$

Material de construcción: acero al carbón recubierto con  
PVC

Costo = \$ 1'600,000.00    electrodos = grafito y zinc

#### Tanque de Conversión DC-103

Volumen total requerido =  $0.11 \text{ m}^3$

Sobrediseño = 20%

Volumen de diseño =  $0.13 \text{ m}^3$

Relación  $L/D = 2$

Dimensiones del tanque:     $D = 0.40 \text{ m}$      $L = 0.80 \text{ m}$

Dimensiones de la chaqueta:  $D = 0.60 \text{ m}$      $L = 0.80 \text{ m}$

Material de construcción: acero al carbón recubierto  
con PVC

Costo = \$ 1'200,000.00

#### Bomba de recirculación GA-101

Gasto volumétrico requerido = 69 lts/min

Presión de succión = 14.7 Psia

Presión de descarga = 20.7 Psia

Eficiencia = 75%

Potencia = 1/4 HP

Material de construcción: carcaza = acero inox. 304  
internos = acero inox. 304

Costo = \$ 375,000.00

Bomba de alimentación a la cristalizadora  
GA - 102

Gasto volumétrico requerido = 124 lts/min

Presión de succión = 14.7 Psia

Presión de descarga = 20.7 Psia

Eficiencia = 75%

Potencia = 1/4 HP

Material de construcción: carcaza = acero inox. 304  
internos = acero inox. 304

Costo = \$ 375,000.00

Filtro a la descarga de la celda electrolítica  
FC-101

Tipo canasta operado al vacío

Presión de operación = 10 Psia

Gasto volumétrico = 69 lts/min de solución

Porcentaje de sólidos en suspensión = 16.8%

Tiempo de filtración = 5 minutos

Sólido que se separa = Sulfoxilato formaldehído de zinc

Tamaño de partícula = malla 100

Material de construcción: cuerpo = acero al carbón  
malla = acero inox. 304

Costo = \$ 500,000.00

Filtro a la descarga del tanque de conversión  
FC-102

Tipo canasta operado al vacío

Presión de operación = 10 Psia

Gasto volumétrico = 124 lts/min de solución

Porcentaje de sólidos en suspensión = 16%

Tiempo de filtración = 5 minutos

Sólido que se separa = Hidróxido de zinc

Tamaño de partícula = malla 50

Material de construcción: cuerpo = acero inox. 304  
 malla = acero al carbón

Costo = \$ 500,000.00

Aparte del equipo principal del proceso se dimensionó - también el equipo necesario para almacenar la materia prima, y su costo se incluyó dentro del costo total del equipo (Tabla 6.2; Cap. 6).

Tanque de almacenamiento de agua

Volumen = 2.070 m<sup>3</sup>/día

Tiempo de almacenamiento = 3 días

Volumen = 6.21 m<sup>3</sup>

Sobrediseño = 10%

Volumen de diseño = 6.831 m<sup>3</sup>

Considerando dos tanques de almacenamiento para manejar ese volumen tendremos:

Volumen que maneja cada tanque = 3.4155 m<sup>3</sup>

Relación L/D = 1 ; de acuerdo a la Ec. 5A-8 cada tanque tendrá las dimensiones siguientes:

D = 1.65 m      L = 1.65 m

Material de construcción: acero al carbón forjado

Costo = \$ 150,000.00

## Tanque de almacenamiento de formaldehído

Volúmen requerido =  $0.163 \text{ m}^3/\text{día}$

Tiempo de almacenamiento = 5 días

Volúmen =  $0.815 \text{ m}^3$

Sobrediseño = 20%

Volúmen de diseño =  $1.00 \text{ m}^3$

Relación L/D = 1 ; por lo tanto, utilizando la Ec.5A-8  
tendremos  $D = 1.10 \text{ m}$   $L = 1.10 \text{ m}$

Material de construcción: acero al carbón con recubrimiento de PVC

Costo: \$ 200,000.00

## Tanque de almacenamiento de NaOH

Volúmen requerido =  $0.322 \text{ m}^3/\text{día}$

Tiempo de almacenamiento = 5 días

Volúmen =  $1.61 \text{ m}^3$

Sobrediseño = 20 %

Volúmen de diseño =  $1.932 \text{ m}^3$

Relación L/D = 1

Dimensiones del tanque:  $D = 1.35 \text{ m}$   $L = 1.35 \text{ m}$

Material de construcción: acero al carbón con recubrimiento de PVC

Costo: \$ 250,000.00

## MATERIAS PRIMAS

### Dióxido de azufre

Consumo diario = 223 kg

Comercialmente este reactivo se encuentra en tres tipos de presentación, almacenado en cilindros.

Union Carbide las designa como:

Tipo	Carga (Lb)	Costo (Dls.)
FT	2000	3087
FC	150	504
C	19	166

Para nuestro propósito requeriremos 1 tanques FT para 4 días

Costo = \$ 772.00 US. Dls

### Hidróxido de zinc

Consumo diario = 174 kg

Este reactivo comercialmente se encuentra en presentación de sacos de 50 kg, por lo que se requerirán 4 sacos/día.

Costo de 4 sacos = \$ 60,000.00 M.N.

### Hidróxido de sodio (30%)

Consumo diario = 386 kg

Comercialmente se presenta en tambores de 50 kg, por lo que se requerirán 8 tambores/día.

Costo de 8 tambores = \$ 30,000.00 M.N.



**Formaldehido (37%)**

Consumo diario = 106 kg

Costo = \$ 6,000.00 M.N.

**Hidróxido de zinc**

Se produce como subproducto y puede utilizarse en el proceso

Producción diaria = 144 kg

Valor = \$ 43,200.00 M.N.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- "The Trend Toward Specialty Chemicals"  
Andrew, G.  
Chemical Engineering Progress  
October, 1984. p. 11-15
- 2.- "Specialized Chemical Companies".  
Luke, F.  
Chemtech  
January, 1981. p. 22
- 3.- "New Specialty Chemicals".  
Stewart, Robert D.  
Chemtech  
July, 1981. p. 410-413
- 4.- Chemical Buyer Directory  
Oil, Paint and Drug Reporter  
The Chemical Marketing Reporter.  
New York, N.Y. Schnell  
1968, 1800 p.
- 5.- Chemical Abstracts.  
American Chemical Society naming and indexing of  
chemical compounds from chemical abstracts.  
Vols. 1-104  
años 1907-1985
- 6.- Kirk-Othmer  
Enciclopedia of Chemical Technology  
Fine Chemicals  
2a. ed. vol. 10 p. 338

- 7.- The Merck Index  
An Encyclopedia of Chemicals and Drugs  
Merck & Co. Inc.  
9th Edition  
U.S.A. 1976
  
- 8.- Gufa Para la Presentación de Proyectos.  
Instituto Latinoamericano de Planificación Económica  
y Social (ILPES)  
Edición XII  
Ed. Siglo XXI  
México, 1984 230 p.
  
- 9.- Kern, Donald Q.  
Procesos de Transferencia de Calor  
Edición XVI  
Ed. CECSA  
México, 1982
  
- 10.- Perry, Robert H and Chilton, Cecil H.  
Chemical Engineer's Handbook  
5th Edition  
Ed. McGraw-Hill  
Tokyo, 1984
  
- 11.- Valle Riestra, Frank J.  
Project Evaluation in the Chemical Industries  
McGraw-Hill Co.  
New York, 1983 Cap. 3 y 4.
  
- 12.- Anuario Estadístico de Comercio Exterior  
Instituto Mexicano de Comercio Exterior (IMCE)  
años 1960-1985  
México, D.F.

- 13.- Anuario de la Industria Química  
Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ)  
México, 1985.
- 14.- Patente No. 256460  
"Método para elaborar sales del ácido de sulfoxilato  
formaldehído".  
Badische Anilin & Soda Fabrik  
Alemania Federal  
Febrero 24, 1913
- 15.- Patente No. 2046507  
"Proceso de preparación de sulfoxilato formaldehído  
de sodio estable".  
Louis Freedman  
Schodack Center N.Y., U.S.A.  
Julio 7, 1936
- 16.- Patente No. 66413  
"Proceso de producción de sulfoxilato formaldehído  
de sodio".  
T.I. Kunin  
U.R.S.S.  
Marzo 31, 1946
- 17.- Patente No. 646096  
"Proceso de preparación de sulfoxilatos de aldehídos"  
Ciba Societé Anonyme  
Bélgica  
Abril 3, 1964
- 18.- Patente No. 303317  
"Método electroquímico de fabricación de rongalita"  
V.V. Budanov, V.D. Kibenko y S.M. Bukin.  
U.R.S.S.  
Mayo 13, 1971