

26054

BUENOS AIRES, 16 de abril de 1981

Señor Secretario General del  
CONSEJO FEDERAL DE INVERSIONES  
Coronel (R) Don Carlos R. Pajariño  
S / D.-

EXPEDIENTE N°	
Agregado N°	
69426	24 ABR 1981 FECHA

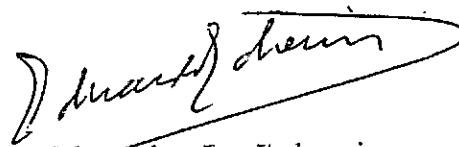
Ref.: Expte. N° 242 "Identificaciones de las  
industrias derivadas del ácido sulfúri  
co de El Pachón, Pcia. de San Juan.  
Resolución N° 80-796).

De mi mayor consideración:

Acompaño a la presente cuatro (4) ejemplares  
del segundo informe parcial del Contrato de Obra de la referencia.

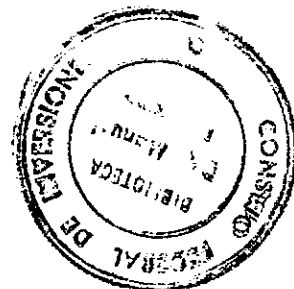
De acuerdo a lo oportunamente convenido, la selección de las indus-  
trias a realizar el estudio de mercado (punto 6 del Plan de Trabajos)  
se incluirá en la primera parte del tercer informe parcial, previa  
discusión con los profesionales del CFI.

Saludo a Usted con mi mayor consideración.



Eduardo J. Echenique

①  
H. 2227  
E 13  
III



4. ESTUDIO DE POSIBLES LIMITACIONES QUE PUEDEN TENER EL PRODUCTO ELABORADO O EL PROCESO, QUE ELIMINEN SU POSIBILIDAD DE PRODUCCION EN PRIMERA INSTANCIA.

---

Se estudiaron, de la lista de 141 aplicaciones del ácido sulfúrico como materia prima en reacciones orgánicas e inorgánicas y en industrias de procesos, presentados en el punto 2.1 de este estudio, aquéllas que en primera instancia no es posible su materialización en la provincia de San Juan.

No existen en el área oficial o privada proyectos a corto, mediano o largo plazo, para instalar refinerías de petróleo o unidades de tratamiento de hidrocarburos en la provincia de San Juan. Por lo tanto se descartan los usos del ácido relacionados con esta industria:

- Refinación de petróleo: tratamiento de gasolinas de cracking, kerosene y aceites lubricantes.
- Catalizador en la fabricación de alquilados de petróleo a partir de cortes de petróleo.

Por no poseer la provincia de San Juan recursos de carbón en cantidad suficiente para pensar en una explotación a nivel industrial de envergadura, se han descartado los usos del ácido sulfúrico destinado al tratamiento de los derivados de la destilación de aquél.

Dadas las características de su suelo y clima, no es posible prever la explotación en San Juan de una industria forestal en gran escala, por lo que tampoco se consideraron los usos del ácido sulfúrico derivados de la madera o del carbón de leña. En base a lo dicho se descartan las siguientes aplicaciones del ácido:

- Fabricación, recuperación y desodorización de tall oil.
- Hidrólisis de madera para producción de metanol.
- Regeneración de baños celulósicos.

- Refinación de aceites livianos de coquería.
- Obtención de derivados de la destilación del carbón: fenol, benceno, xileno, naftaleno, piridina.
- Tratamiento de pastas Kraft y mecánica.

Por estar su fabricación prohibida en el país, se descartó además el uso del ácido sulfúrico como catalizador en la elaboración de DDT.

Finalmente, por ser una aplicación directa y no un insumo en un posterior proceso o industria, no se estudiará en más detalle en el punto 5. la utilización del ácido sulfúrico para tratamiento de suelos sólidos.

## 5. ANALISIS Y SELECCION DE LAS INDUSTRIAS USUARIAS DE ACIDO SULFURICO EN BASE A LA DISPONIBILIDAD DE INSUMOS

### 5.1 Criterio previo de selección

Se estudiarán en este punto aquellas industrias y procesos que utilizan ácido sulfúrico como insumo, listados en el punto 2.1 y no descartados para un análisis posterior en el punto 4.

### 5.2 Análisis de insumos

La metodología aplicada al análisis de los insumos, procesos, análisis de recursos locales y transporte, de las 128 industrias y procesos usuarios de ácido sulfúrico es la siguiente:

a) Primeramente se detallará para cada una de ellas:

- Descripción del proceso, señalando tecnologías alternativas si las hubiere.
- Cantidad requerida de ácido sulfúrico, otros insumos básicos.

cos e insumos complementarios (agua, combustibles, energía eléctrica, otros).

- Especificaciones de los insumos.

- Consumo del producto en la República Argentina, últimos datos disponibles.

b) Análisis de los recursos locales.

A continuación se describen los procesos usuarios de ácido según lo indicado más arriba en a)

## ACIDO BORICO ( $H_3BO_3$ )

### Estado natural

El ácido bórico se encuentra en la naturaleza al estado libre y bajo forma de boratos metálicos.

El ácido bórico libre se halla en ciertas zonas volcánicas donde actúan corrientes de vapor de agua, tal como acontece en Toscana generando soluciones acuosas de ácido bórico que escurren hacia pequeños lagos.

Entre los boratos metálicos más importantes están:

1. La Boronatrocalcita o tetraborato de calcio y de sodio  $B_4O_7Na_2$ ,  $2B_4O_7Ca + 18H_2O$  que existe en cantidades considerables en el norte de Chile y en la República Argentina.
2. La Priceíta o tetraborato de calcio,  $B_4O_7Ca + 10H_2O$ , que se encuentra en California y en Asia Menor.
3. El Bórax o tetraborato de sodio,  $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$ , también denominado Tinkal. Se lo encuentra en los bordes de ciertos lagos de la India, en el Tibet, Ceylan, California y en ciertas aguas minerales como ser Vichy, Wiesbaden, etc.

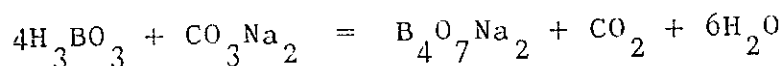
### Método de elaboración

El  $H_3BO_3$  es obtenido mediante la explotación de las soluciones acuosas naturales (también llamadas Suffioni) o bien mediante el tratamiento de los boratos naturales.

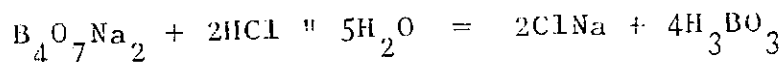
1. Acido bórico de los suffioni: las soluciones acuosas naturales volcánicas que conteniendo ácido bórico se encuentran en pequeños lagos o se las puede localizar en la zona volcánica, son bombeadas a tanques de almacenaje y de allí a evaporadores para concentrarles

hasta 1,3° Bé. De allí van a piletones para clarificar donde se precipitan los materiales terrosos que tienen en suspensión. El licor clarificado es sometido a una evaporación que debe ser ejecutada a una temperatura inferior a los 60°C para evitar que el  $H_3BO_3$  sea arrastrado por el vapor de agua. A tales efectos se lo hace pasar por encima de una gran placa de plomo provista con canaladuras que aumentan la superficie de evaporación, luego se lo realiza en una caldera rectangular donde la concentración es llevada hasta 10° Bé. Los aparatos evaporadores son calentados por los suffioni muy poco importantes para ser explotados. La solución teniendo 10° Bé es enviada luego a cubas de madera donde cristaliza el ácido bórico.

El  $H_3BO_3$  bruto obtenido contiene aún 20-25% de impurezas integradas por sulfato de calcio, sulfato de magnesio, de hierro y de amonio. Para purificarlo se lo disuelve en agua y se lo neutraliza con  $CO_3Na_2$  generando entonces bórax:



Este bórax es luego purificado mediante muchas recristalizaciones posteriores en agua por aportes de 5 kg de  $CO_3Na_2$  por cada 100 kg de bórax. Seguidamente se lo disuelve en 2,05 partes de agua hirviendo y se aporta ácido clorhídrico hasta que acuse reacción ácida al tornasol. El  $H_3BO_3$  es puesto en libertad y cristaliza mediante enfriamiento:

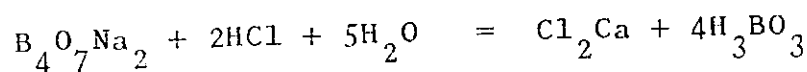
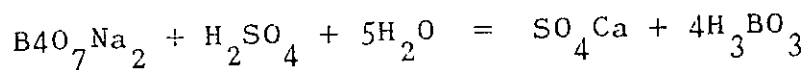


se lo lava con agua fría para eliminar el cloruro de sodio y nuevamente se lo cristaliza en agua. Después de que la cristalización ha sido realizada en presencia de una pequeña cantidad de alúmina,

se obtienen cristales brillantes muy hermosos.

Nota: el HCl usado anteriormente para acidificar, podría ser reemplazado con  $H_2SO_4$ .

2. Acido bórico a partir de los boratos naturales: los boratos naturales finamente pulverizados son tratados a  $60^\circ C$  con  $H_2SO_4$  ó con HCl y aporte de agua para disolver el  $H_3BO_3$  puesto en libertad:



Cuando se usa ácido sulfúrico se separa el licor de sulfato de calcio y el  $H_3BO_3$  se cristaliza por enfriamiento. Cuando el ataque se hace con ácido clorhídrico simplemente se deja enfriar, el cloruro de calcio es muy soluble quedando disuelto en el licor y en cambio el ácido bórico se separa por deposición. El  $H_3BO_3$  bruto es purificado mediante una suficiente cantidad de cristalizaciones.

### Métodos de elaboración

El ácido bórico es generalmente elaborado mediante la acidificación de una solución saturada boraxo a partir de los minerales de bórax como ser la:

rasonita:  $B_4O_7Na_2 \cdot 4H_2O$

ulexita:  $B_5O_9NaCa \cdot 8H_2O$

boronatrocalcita:  $B_4O_7Na_2, 2B_4O_7Ca \cdot 18H_2O$

priceita:  $B_4O_7Ca \cdot 10H_2O$

colemanita:  $B_6O_{11}Ca_2 \cdot 5H_2O$

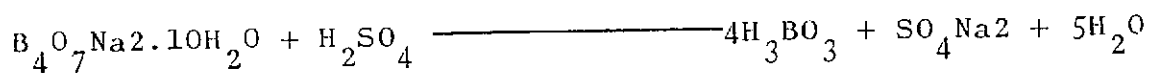
aplicanto para todos ellos el mismo método.

- a. El mineral viene acompañado con impurezas de distinto tipo. El mineral bruto es triturado, calcinado y concentrado para quitarle las impurezas y el producto depurado contiene entonces aproximadamente un 45% de tetraborato de sodio. El bórax refinado es producido mediante disolución del material bruto en agua caliente a presión. Los insolubles son separados por filtración y la solución caliente saturada es enviada a la planta de ácido bórico ó a piletones para cristalizarlo mediante enfriamiento.

Existen otras variantes de purificación, pero todas ellas dependen de las impurezas acompañantes existentes en la veta o mina de las diferentes ubicaciones geográficas.

- b. En la elaboración del ácido bórico se aplica entonces el bórax mineral depurado y en un acidificador se le agrega  $H_2SO_4$  ó  $HCl$  concentrado o diluido, hasta que la solución resultante es fuertemente ácida. Así por ejemplo, 3 partes de bórax en 12 partes de agua caliente requieren 1 parte de  $H_2SO_4$  concentrado. La solución caliente es transferida desde el acidificador a los cristalizadores al vacío donde se la enfría. El  $H_3BO_3$  cristalino se forma justo a una temperatura inferior a la que comienza a cristalizar el sulfato de sodio. A causa de ello, si se aplica  $H_2SO_4$ , se enfría la solución a la temperatura apropiada y los cristales de  $H_3BO_3$  son separados mediante filtración. El líquido madre, una solución saturada de sulfato de sodio, es luego enfriada para recuperar dicha sal. El  $H_3BO_3$  bruto puede ser refinado mediante una o varias recristalizaciones en agua para lograr  $H_3BO_3$  purificado (USP).

La reacción:



da un rendimiento del 80-90%.



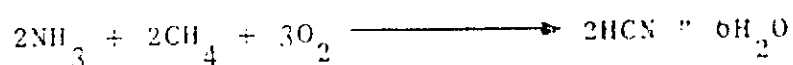
Los consumos específicos son aproximadamente los siguientes:

Bórax: 1.800 kg/ton  $H_3BO_3$  (técnico)

$H_2SO_4$  (d=1,84): 630 kg/ton  $H_3BO_3$  (técnico)

## ACIDO CIANHIDRICO (a partir de cianuro de sodio)

- a) La obtención de ácido cianhídrico a partir de cianuro de sodio y un ácido (p.ej. ácido sulfúrico) no es un método de elaboración industrial. Suele aplicarse para determinadas fumigaciones destinadas a ciertas finalidades agrícolas. Esta técnica ha sido prohibida en casi todo el mundo a causa de su peligrosidad frente al ser humano.
- b) En otro orden de cosas se expresa que lo dicho anteriormente se aplica con diversas variantes para finalidades de una guerra militar.
- c) En la actualidad se elabora ácido cianhídrico en escala industrial haciendo reaccionar gas metano y amoníaco en presencia de oxígeno o aire y de catalizadores (platino), conforme a la siguiente reacción:



que se lleva a cabo en una instalación indicada en el esquema adjunto. El HCN resultante por ser gaseoso y muy peligroso por su toxicidad mortal, debe ser licuado y envasado en recipientes especiales.

La aplicación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en este proceso se debe a la necesidad de neutralizar el amoníaco no convertido en ácido cianhídrico y transformar lo en sulfato de amonio.

El rendimiento del proceso en HCN es del 75% y se obtiene un producto con una pureza del 95,5%.

Los consumos específicos son los siguientes:

Amoníaco:	830 lb/1000 lb HCN
Gas natural:	20.000 scf/1000 lb HCN
Aire:	120.000 scf/1000 lb HCN
Acido sulfúrico:	725 lb/1000 lb HCN

Se trabaja a temperatura elevada, aprox. 1.000-1.100°C y a una presión de 5-10 psi.

La cantidad de sulfato de amonio, obtenido como subproducto depende de la eficiencia de conversión en catálisis.

Los equipos aplicados deben ser de aleación especialmente termorresistentes.

d) Existen otros métodos para obtener cianuro de sodio, pero son de tecnología obsoleta y antieconómica.

e) La producción de HCN sintético que aparenta ser sencilla, involucra una serie de dificultades a superar como es la tendencia del HCN hacia la polimerización y también que sus sales sódicas reaccionan con el gas carbónico del aire.

Únicamente la estricta observancia de las condiciones operativas del proceso, permite lograr uniformidad de calidad y eficiencia.

No se ha detectado consumos de este ácido como tal.

## HCl - ACIDO CLORHIDRICO

El ácido clorhídrico puede provenir de tres fuentes principales de generación:

1. A partir de ClNa y ClK por acción del  $H_2SO_4$ .
2. Síntesis directa a partir de  $H_2$  y  $Cl_2$ .
3. Subproducto de reacciones de cloración.

### Método de elaboración

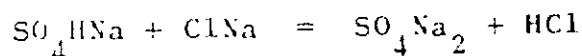
Fabricación de ácido clorhídrico y de sulfato de sodio (o potasio)  
a partir de sal y ácido sulfúrico

#### 1. Proceso Mannheim

Tiempo atrás se producía HCl haciendo actuar  $H_2SO_4$  sobre ClNa ubicado en bandejas para provocar la siguiente reacción:



El bisulfato así obtenido era luego nuevamente mezclado con ClNa y el total era puesto en hornos provistos con agitación mecánica, donde llevado a calcinación se impulsaba la reacción final:



Para evitar el molesto y tóxico manipuleo durante la elaboración del bisulfato de sodio, se cargan partes equivalentes de sulfato de sodio y ácido sulfúrico concentrado en un horno rotativo, que luego calentado al rojo es hecho reaccionar con el aporte de cloruro de sodio.

### Método operativo

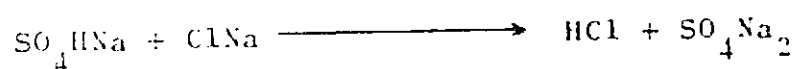
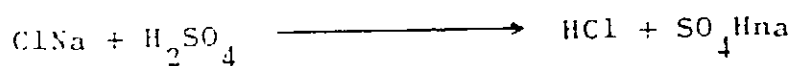
El proceso Mannheim consiste en cargar ClNa y  $H_2SO_4$  60° Bé (en ligero exceso) en un horno provisto con sistema de agitación (horno Mannheim) donde la masa reaccionante es calentada lentamente a una temperatura

justo inferior a la fusión (543°C). El HCl generado es conducido hacia un sistema de enfriamiento y condensado y luego hacia absorbedores.

La masa residual de sulfato de sodio es descargada en forma continua a una velocidad debidamente regulada. Los gases de combustión, conteniendo HCl (aproximadamente HCl 30%) salen del horno a una temperatura de 840°C, circulan por serpentinas de ferrosilicio enfriadas externamente con agua, lo que enfría el producto a una temperatura de 35°C. Los gases enfriados pasan luego por columnas cargadas con coke donde se elimina la presencia de humos de ácido sulfúrico y partículas sólidas arrastradas y después de ello pasan por otra serie de absorbedores de silicio (absorbedores Tyler) donde el HCl es absorbido con agua para dar solución de HCl.

Los gases agotados del absorbedor son a su vez lavados con agua para luego ser emitidos al medio ambiente.

Las reacciones de conversión:



acontecen con un rendimiento del 98%.

#### Consumos específicos

Sal (ClNa):	525 kg/ton HCl 20° bé (32% HCl)
Acido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 100%):	475 kg/ton HCl 20° Bé (32% HCl) + + 630 kg sulfato de sodio.

#### Grado técnico

El HCl comercial o de grado técnico, es generalmente conocido como ácido muriático y posee un color amarillento.

Las calidades en grado C.P. y USP (20° BÉ) son incoloras y de bajo contenido en componentes metálicos y otras impurezas.

Los tipos o grados comerciales corrientes son los siguientes:

<u>Grados Baumé</u>	<u>% HCl</u>	<u>Densidad</u>
16	24,5	1,124
18	28,0	1,142
20	32,0	1,160
22	36,0	1,179

La demanda actual por HCl incoloro está provocando un progresivo desplazamiento del HCl generado a partir de sal y ácido sulfúrico por el sintético a partir de cloro e hidrógeno. Ambos procesos perciben el impacto comercial del HCl obtenido como subproducto de la cloración de productos orgánicos. La situación del costo de cada elaboración decide las posibilidades en el mercado.

## 2. Existen variantes en lo que atañe al tipo de mufla mecánica

La aplicación de ciertos tipos de muflas con mejoras mecánicas permiten una reacción más perfecta y operar a temperatura más baja, es decir a 475°C en vez de 650°C.

En la mufla tipo Mactear el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico son ingresados en forma regularmente controlada. El ClNa se ingresa por un embudo de carga munido de un distribuidor variable y el  $H_2SO_4$  se ingresa por tubería hacia la cámara de reacción donde reacciona con el ClNa en forma continua. El producto pastoso se expande por una bandeja circular de material refractario donde se cumple la calanación. Un agitador mecánico ayuda al logro de una reacción uniforme. La mufla es calefaccionada a fuego y el HCl generado es separado vía un

conducto hacia refrigeración con sensación y absorción de agua.

3. Existe otra variante dada por el procedimiento de Meyer que carga  $H_2SO_4 + 2ClNa$  en bisulfato de sodio fundido a  $300^{\circ}C$ .

Lo dicho en 2. y 3. son detalles operativos que benefician al operador, pero el consumo específico es igual al de Mannheim.

El consumo aparente de ácido clorhídrico (expresado en toneladas al 33%) fué:

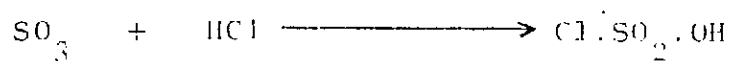
<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1974	68.047	-	217	67.830
1975	63.801	-	99	63.702
1976	62.593	-	102	62.491
1977	67.289	-	320	66.969

## ACIDO CLOROSULFONICO (Cl.SO<sub>3</sub>H)

### Descripción del proceso

El proceso mayormente usado se basa en la reacción directa del trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>) con cloruro de hidrógeno gaseoso. El trióxido de azufre, según las plantas, se usa en estado líquido o gaseoso. También en plantas acopladas a una de producción de ácido sulfúrico, se puede usar la mezcla gaseosa con trióxido de azufre diluido que se obtiene directamente del método de contacto de elaboración del ácido sulfúrico.

La reacción



trioóxido de azufre + cloruro de hidrógeno  $\longrightarrow$  ácido clorosulfónico

Se produce con gran desprendimiento de calor por lo que es necesario enfriar el reactor para que la temperatura no suba demasiado y obtener un producto más puro. En general, la temperatura se mantiene entre 60° y 120°C. Los reactores deben ser vidriados o de otro material no atacable.

### Consumo de ácido o del anhídrido sulfúrico y otros insumos

#### 1. Procesos que usan trióxido de azufre directamente:

Para producir 1 tonelada de ácido clorosulfónico se precisan:

Trióxido de azufre (como SO<sub>3</sub> 100%): 800 kg ( )

Cloruro de hidrógeno: 370 kg

(\*) corresponde a 980 kg expresados como ácido sulfúrico 100%.

#### 2. Procesos que usan oleum (solución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico)



Para producir una tonelada de ácido clorosulfónico se necesitan:

Oleum 65%: 1.240 kg (1.421 kg expresados como ác.100%)

Cloruro de hidrógeno: 370 kg

Diferencias en el consumo específico de ácido para las distintas tecnologías

1. Procesos con trióxido de azufre: 0,980 kg/kg

2. Procesos con oleum: 1,421 kg/kg

Características y calidad del ácido y otros insumos

Según las tecnologías usadas se necesitan trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) u oleum de grado técnico del 65%

Consumo del producto en la República Argentina (en toneladas)

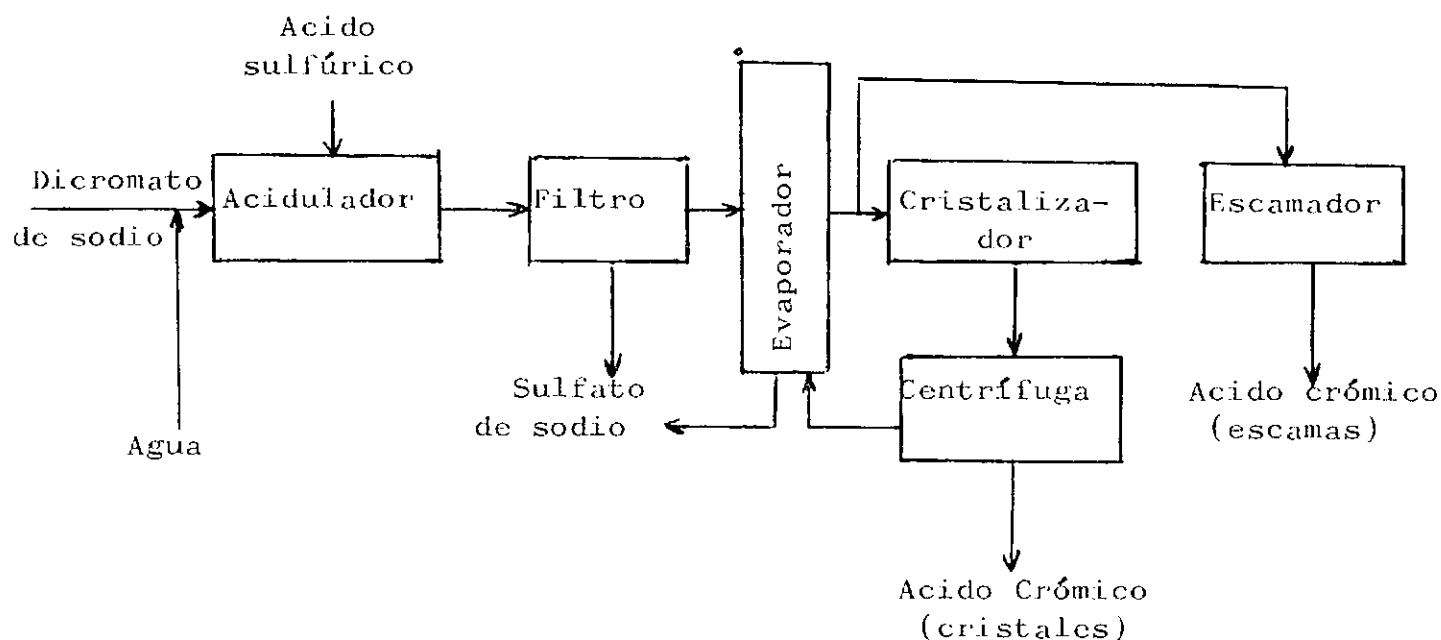
<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	53	637	-	690
1980 (*)	13	130	-	143

(\*) hasta junio 1980

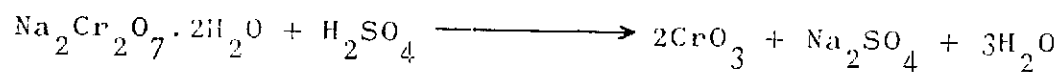
## ACIDO CROMICO (Trióxido de cromo o anhídrido crómico)

### Descripción del proceso

A partir del dicromato de sodio



### Reacción:



Dicromato de sodio

Acido crómico

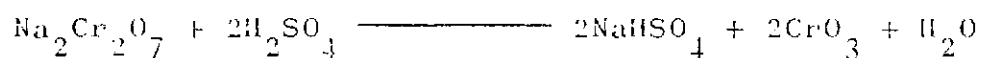
El mal llamado comercialmente, ácido crómico ( $\text{CrO}_3$ ) es en realidad el trióxido de cromo o anhídrido crómico.

Se produce por acción del ácido sulfúrico concentrado sobre una solución de dicromato de sodio. El dicromato de sodio y el agua son colocados en un acidificador en una relación de 3 a 1 y a temperatura ambiente. Como esta planta está, en general, junto a la de producción de dicromato de sodio se puede usar una solución saturada proveniente de uno de los pasos de este proceso.

El ácido sulfúrico concentrado (66° BÉ) se agrega lentamente a la solución de dicromato de sodio con enfriamiento y buena agitación. Se precisan aproximadamente 2 partes de dicromato por una de ácido sulfúrico. El dicromato es convertido en trióxido de cromo con producción de sulfato de sodio, el cual, parcialmente cristalizado, se separa después de la acidificación en filtros. El filtrado se concentra en un evaporador por lo que cristaliza algo más de sulfato de sodio. La solución saturada de ácido crómico para a un cristalizador donde por enfriamiento se separan cristales en agujas prismáticas rojas de trióxido de cromo. Las agujas madres retornan al evaporador. Los cristales se separan por centrifugación y son secados a una temperatura menor de 100°C. Se obtiene ácido crómico grado técnico.

#### Otras tecnologías disponibles

Proceso anhidro: se cargan el dicromato de sodio y el ácido sulfúrico sin agregado de agua en reactores especiales. Las materias primas pueden ser o bien dicromato de sodio dihidrato y ácido sulfúrico fumante o sinó dicromato anhidro y ácido sulfúrico concentrado 66° BÉ. Como subproducto se produce sulfato ácido de sodio según la siguiente reacción:



Una vez completada la reacción el producto se calienta a 197°C con lo cual se funde. El ácido crómico fundido, más pesado, sedimenta y se extrae por el fondo de donde se pasa a un escamador de rodillos enfriados con agua. Se obtiene ácido crómico de grado técnico.

#### Consumo a ácido y otros insumos

Proceso con agua: para 1 tonelada de ácido crómico se necesitan:

Dicromato de sodio dihidrato:	1.753 kg
Acido sulfúrico oleum 40%:	1.000 kg (*)

(\*) Equivalente a 1.090 de ácido sulfúrico 100%

Proceso anhidro: para 1 tonelada de ácido crómico se necesitan:

Dicromato de sodio anhidro: 1.510 kg

Acido sulfúrico (como 100%): 1.090 kg

Diferencias en el consumo específico para las diferentes tecnologías

Proceso con agua: 680 kg por ton de ácido crómico

Proceso anhidro: 980 kg por ton de ácido crómico

Características y calidad del ácido y otros insumos

El ácido y el dicromato usados no deben contener cloruros.

Consumo del producto en la República Argentina (kg)

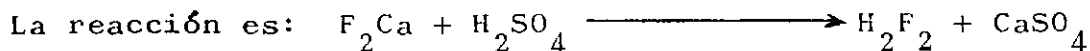
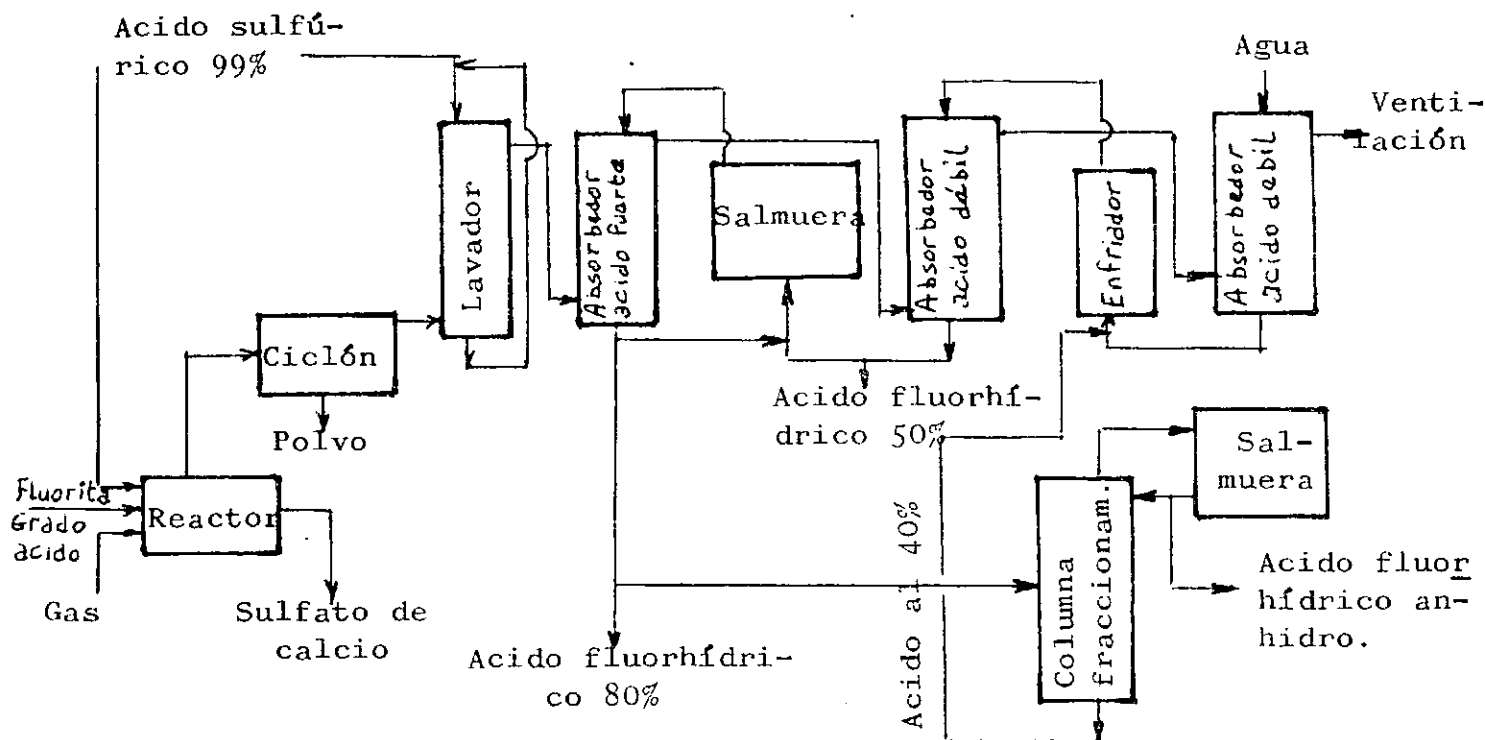
<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	-	74.000	-	74.000
1980 (*)	-	3.364	-	

(\*) cuatro meses

## ACIDO FLUORHIDRICO

Se obtiene por tratamiento de la fluorita con ácido sulfúrico, el fluorhídrico obtenido se absorbe en agua de donde se obtiene a diversas concentraciones o anhidro por destilación.

Esquemáticamente el proceso es como sigue:



El rendimiento oscila entre 85-90%.

El contenido de fluoruro de calcio depende en general de la procedencia de la fluorita, pero oscila entre 50 y 90%.

Cuando los porcentajes son muy bajos el mineral debe ser enriquecido antes de su procesamiento, lo que usualmente se hace por flotación

llegándose por este procedimiento hasta 98% de fluoruro de calcio.

El polvo de fluoruro de calcio, seco y finamente dividido es alimentado a una retorta giratoria junto con ácido sulfúrico concentrado (95 a 98%). Esta retorta que gira de 3 a 5 r.p.m., lo hace dentro de un horno en la que está en contacto con gases calientes. Una retorta cilíndrica de 12 mt de largo por 2 m de diámetro tiene una capacidad de producción de 8 a 10 toneladas diarias de ácido fluorhídrico.

La alimentación del cilindro es de 1 mol de fluorita por 1,1 a 1,3 moles de ácido sulfúrico.

Por un extremo de horno se retira el yeso formado y por otro extremo el ácido fluorhídrico a 120-150°C. El gas pasa por un ciclón para eliminar partículas sólidas de fluorita arrastrada. Luego se pasa a un lavador donde el ácido sulfúrico arrastrado es eliminado con sulfúrico concentrado, que recicla el proceso.

Los gases a una menor temperatura, 65°C aproximadamente, circulan por un sistema de siete torres de absorción (de 4,5 mt de altura cada una). Las cinco primeras son llenadas de ácido débil y las dos últimas de ácido fuerte; por un sistema de concentración en contracorriente, de las primeras se extrae ácido al 50/52% mientras que de las últimas se extrae al 80%.

El fluorhídrico anhidro se obtiene fraccionando el ácido de 80% en una columna convencional construida en cobre.

El ácido anhidro como producto de cabeza es condensado en un intercambiador de tubos refrigerado con salmuera enfriada con freón.

El producto de cola es ácido al 40% que se envía a las torres de absorción.

Los consumos específicos de materias primas y servicios necesarios para producir 1 tonelada de ácido fluorhídrico anhidro son:

fluorita (98% de $\text{CaF}_2$ ):	1,6 ton
ácido sulfúrico 98%:	3,0 ton
electricidad:	700 kWh
fuel oil:	1.746.000 cal
agua:	18.500 lts

La producción nacional de ácido fluorhídrico entre 1973 y 1977 fué:

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION (TON)</u>
1973	1.980
1974	2.300
1975	2.510
1976	2.550
1977	2.410

---

Se estima que la producción durante los dos últimos años osciló alrededor de 2.000/2.200 toneladas, de las cuales el 80% fué producida por Ducilo y el resto por La Fluorhídrica.

El perfil nacional de consumo es:

Hidrocarburos fluorclorados:	70%
Salas de ácido fluorhídrico:	25%
Catálisis de olefinas:	5%

## ACIDO FLUOBORICO

El ácido fluobórico no existe en la realidad como un compuesto puro. Habitualmente se lo comercializa en soluciones al 48%.

Los métodos de producción descriptos en la literatura (Encyclopedia of Chemical Technology - Kirk-Othmer, Third Edition, Vol 10, pag. 694) indican que el ácido fluobórico se obtiene haciendo reaccionar directamente ácido fluorhídrico al 70% con ácido bórico. Como la reacción es muy exotérmica debe ser controlada mediante el uso de refrigeración. El producto comercial contiene un ligero exceso de ácido bórico para evitar la acción fumante del ácido fluorhídrico.

La enciclopedia consultada no menciona el uso de ácido sulfúrico en este proceso por lo que consideraremos como tal el consumido en la formación del ácido fluorhídrico. De esta manera tendríamos un consumo aproximado a los 3,5 - 4 kg de ácido sulfúrico por kg de ácido fluobórico. De todos modos la utilización de este ácido no implica el consumo de grandes volúmenes, ya que el consumo estimado para los Estados Unidos en el año 1973 fué menor que 90 toneladas, por lo cual debemos considerar que desde el punto de vista del consumo de ácido sulfúrico en nuestro país, la magnitud resultaría despreciable.

En las estadísticas oficiales no se registran importaciones de ácido fluobórico ni de sus sales en los últimos ocho años.

Las principales aplicaciones de ácido fluobórico y/o de sus sales es para el electropulido de aluminio. También se usa para el acabado de metales.

Por ejemplo, antes de una operación de plateado o cualquier otro tratamiento superficial, muchos metales son limpiados y decapados con



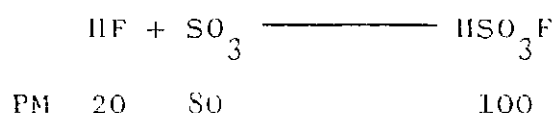
ácido fluobórico.

Consideramos que los comentarios realizados respecto del consumo nacional estimado de ácido fluobórico, nos exime de extendernos en este tema.

## ACIDO FLUORSULFONICO O FLUORSULFURICO

El ácido fluorsulfónico es producido mediante la técnica que utiliza el producto que se elabora como solvente. En este caso, se mezclan en cantidades estequiométricas soluciones de ácido fluorhídrico y anhídrido sulfúrico en ácido fluorsulfónico. Otro método consiste en introducir ácido fluorhídrico y anhídrido sulfúrico en una corriente de ácido fluorsulfónico. De esta manera se forma ácido fluorsulfónico puro. Una parte del producto se recicla para servir de nuevo como solvente a otras cantidades de ácido fluorhídrico y anhídrido sulfúrico.

Si se considera la reacción:



Con un rendimiento (estimado) de 80% sobre el anhídrido sulfúrico, el consumo del mismo es de 1 kg por kg de ácido fluorsulfónico producido.

Si por otro lado, también se produjera el ácido fluorhídrico (que consume 3 kg de ácido sulfúrico por kg de fluorhídrico producido), el consumo total de ácido sulfúrico por kg de fluorsulfónico es:

$$\frac{20}{100} \times 3 + 1 = 1,6 \text{ kg de ácido sulfúrico}$$

Las principales aplicaciones del ácido fluorsulfónico son en la alquilación de parafinas con cadenas ramificadas y de compuestos aromáticos y en la polimerización de monoolefinas.

Como reactivo el ácido fluorsulfónico ha sido empleado en la preparación de trifluoruro de boro, tetrafluoruro de silicio, etc.

En el país no hay productores de este ácido, ni se registran importaciones del mismo entre 1973/80.

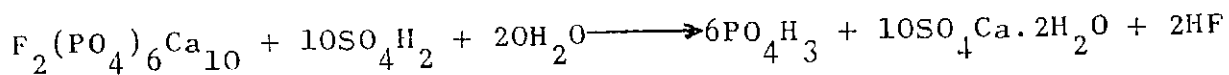
## ACIDO FOSFORICO

El objetivo básico en la industria de fertilizantes fosfatados es convertir la fluoroapatita de la fosforita en una forma que pueda ser absorbida por las plantas. El método más usado para hacerlo es por tratamiento con un ácido mineral: ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico. (Ver Fertilizantes fosfatados).

El ácido sulfúrico se usa de dos maneras: para hacer superfosfato normal y para elaborar ácido fosfórico. El ácido fosfórico, a su vez, se usa en el tratamiento de la fosforita para hacer superfosfato triple y se hace reaccionar con amoníaco para obtener fosfatos de amonio.

El ácido fosfórico no se obtiene sólo por tratamiento de la fosforita con ácido sulfúrico sino también por combustión de fósforo elemental y absorción del óxido resultante en agua. Este ácido así obtenido se llama "ácido de horno" y se usa para otras aplicaciones además de la de fertilizantes. El ácido que se obtiene a partir de fosforita y ácido sulfúrico se llama "ácido de proceso húmedo".

La producción de ácido fosfórico por el proceso húmedo comprende los siguientes pasos: a) disolución de la fosforita en ácido sulfúrico; b) maduración del barro así obtenido hasta que los cristales de sulfato de calcio crezcan a un tamaño adecuado; c) separación del ácido y el sulfato de calcio por filtración y d) concentración del ácido al nivel deseado. La reacción para el proceso más conveniente empleado es la siguiente:



El ácido así obtenido contiene 30-32%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Rara vez se lo usa con esta composición sino que se lo concentra. Para la fabricación de

fosfatos de amonio y superfosfato triple, los dos principales productos fabricados con ácido fosfórico, las concentraciones preferidas son 40-42% y 52-54% de  $P_2O_5$ , respectivamente.

El ácido obtenido por el proceso húmedo es muy impuro pues contiene pequeñas cantidades de una variedad de materiales. La mayoría proviene de la fosforita y consiste de material orgánico y compuestos de hierro, aluminio, calcio y flúor. Parte están en suspensión y otras permanecen en solución, principalmente como hierro soluble y compuestos de aluminio. Se encuentra también ácido sulfúrico.

La principal diferencia entre los distintos procesos de obtención del ácido por el proceso húmedo, es el grado de hidratación del sulfato de calcio. El dihidrato  $SO_4Ca \cdot 2H_2O$  se precipita a bajas concentraciones y temperaturas. La práctica industrial se centra en la variación de precipitación del dihidrato (yeso).

Hay muchas variaciones en este proceso, centrándose fundamentalmente en el tipo de filtro y en el diseño y ubicación del equipo digestor (acidulación).

La fosforita usada como materia prima es del mayor grado posible, pudiendo variar del 30 al 35% y 1,5 a 4% de óxidos de hierro y aluminio. Se debe moler de manera que el 60-70% pase por malla 200.

El ácido sulfúrico utilizado normalmente es de 66° Be (93-98%).

Los consumos específicos en una planta típica de 34.000 toneladas anuales de  $P_2O_5$  equivalente, como  $PO_4H_3$  al 75% (54%  $P_2O_5$ ) son los siguientes, para 1 kg del ácido mencionado (1):

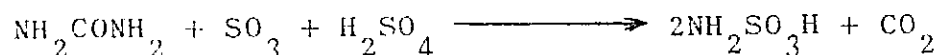
Fosforita (33,9-34,4% $P_2O_5$ ):	1,65 kg
Azufre:	0,45 kg a)

(1) The Sulfur Institute, Washington, DC.

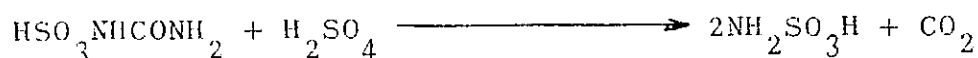
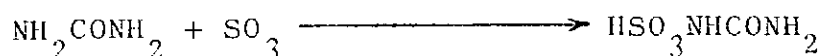
## ACIDO SULFAMICO Y SULFAMATO DE AMONIO

El ácido sulfámico es la monoamida del ácido sulfúrico y es un ácido muy estable en estado seco. En soluciones es un ácido relativamente fuerte. El ácido sulfámico es moderadamente soluble en agua y prácticamente insoluble en ácido sulfúrico concentrado 70/100%).

El ácido sulfámico es producido haciendo reaccionar úrea con trióxido de azufre y ácido sulfúrico, de acuerdo a la siguiente reacción:



Teóricamente se considera que la reacción tiene lugar en dos etapas:



Una mezcla líquida de cantidades equimolares de úrea y ácido sulfúrico se agrega a un exceso de trióxido de azufre líquido, mientras se agita y enfría para evitar la formación de dióxido de carbono. Después que se ha completado la fase inicial de la reacción, la masa es posteriormente calentada para formar el ácido sulfámico. El exceso de trióxido de azufre es eliminado por destilación, por secado en spray o por ambos métodos. De acuerdo a la reacción antes descrita el consumo de ácido sulfúrico puede estimarse en 1,2/1,3 kg por kg de ácido sulfámico. Si además consideramos el consumo de trióxido de azufre como equivalente a un mol adicional de ácido sulfúrico, el consumo unitario total de este último puede estimarse en 2,4/2,6 kg/kg de ácido sulfámico.

Las sales del ácido sulfámico son preparadas neutralizando el ácido con la base apropiada o el respectivo carbonato. El sulfamato de amonio, que es la sal más importante comercialmente, se prepara agregando amoníaco anhidro y ácido sulfámico a licores madres de sulfamato de amonio

provenientes de una cristalización previa, hasta que una solución concentrada y caliente de sulfamato de amonio es obtenida. El calor se elimina por medio de serpentines enfriadores. La solución concentrada es enviada a un cristalizador donde se recuperan los cristales de sulfamato de amonio y los licores madres se envían a un nuevo ciclo como el descripto.

Los principales usos del ácido sulfámico son:

1. Usos analíticos en laboratorio.
2. Retardante de fuego. El sulfamato de amonio encuentra gran aplicación en la industria textil y en la del papel, debido a que no cambia la apariencia ni la textura en los artículos en que ha sido aplicado. Por esta propiedad encuentra gran aplicación en la fabricación de telas para servicios antillama, cortinas, materiales decorativos, etc.
3. Agente ablandador. Algunas aminas de sales del ácido sulfámico tienen aplicación como ablandadores en la industria del papel y textil.
4. Limpiador de metales. El ácido sulfámico es usado en la industria del azúcar como desincrustante de los equipos de transferencia de calor. También encuentra aplicación en la industria lechera. Se ha encontrado que para muchos metales, soluciones de ácido sulfámico son menos corrosivas que otros ácidos comunmente usados, como por ejemplo sulfúrico o clorhídrico.
5. Finalmente, otras aplicaciones más que pueden mencionarse del ácido sulfámico son la elaboración de colorantes, el electroplateado, como agente edulcorante, etc.

En la información consultada no se registran productores locales. En los últimos años no ha habido importaciones de ácido sulfámico o de sulfamato de amonio.

## ACIDO SULFANILICO

Los ácidos anilinsulfónicos tienen multitud de usos como intermedios orgánicos, particularmente en la preparación de colorantes azoicos. De los tres isómeros del ácido anilinsulfónico el más usual es el p-anilinsulfónico o ácido sulfanílico.

El mismo se prepara mezclando cantidades equimoleculares de anilina con ácido sulfúrico con lo que se forma el sulfato ácido de anilina, que se calienta a 180-190°C hasta completar la reacción. El ácido sulfanílico se usa como intermediario en la producción de los siguientes colorantes: anaranjado de metilo, curcumina, anaranjado I y II, azofucsina y otros. En los Estados Unidos se produjeron 1.000 toneladas de ácido sulfanílico en el año 1945.

En nuestro país no se registran importaciones entre 1974 y 1980. La única sal importante mencionada en Kirk-Othmer es el sulfamilato de zinc, aunque se presume que su consumo no es importante porque su única aplicación es el oftalmología y como astringente.

El consumo específico de ácido sulfúrico es de aproximadamente 700/800 kg de ácido sulfúrico 98% por tonelada de ácido sulfanílico.

No hay productores locales de ácido sulfanílico ni se registran importaciones del mismo.

## ACIDO SULFHIDRICO (SULFURO DE HIDROGENO)

### Descripción del método de obtención

Las fuentes, por lejos más importantes, del ácido sulfhídrico ( $\text{SH}_2$ ) son aquellas en que se obtiene como subproducto de otros procesos. Frecuentemente la recuperación del sulfuro de hidrógeno se debe a la necesidad de purificar el gas más que a la obtención del ácido sulfhídrico. Esto ocurre en especial en las industrias del petróleo, del gas natural y operaciones industriales en fase gaseosa donde el sulfuro de hidrógeno sea una impureza no deseada.

Todos los procesos de purificación para eliminar el ácido sulfhídrico consisten en tratar el gas con soluciones básicas del que luego es eliminado con vapor para regenerar la solución.

Este tipo de procesos no consumen ácido sulfúrico, por lo menos en cantidades apreciables.

En realidad hay descripciones de procesos en que se obtiene ácido sulfúrico a partir de ácido sulfhídrico proveniente de la purificación de gases.



## ACIDO TUNGSTICO (Acido Wolfrámico) $WO_4H_2$

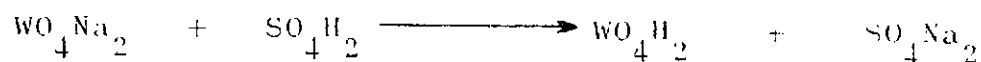
### Proceso de obtención

El ácido túngstico no se usa como tal sino que se produce como intermedio en la producción de óxido túngstico  $WO_3$ , erróneamente llamado a veces ácido túngstico. La digestión ácida del mineral se realiza cuando se parte de Scheelita ( $CaWO_4$ ). Cuando la materia prima es Wolframita se usa un ataque alcalino.

La Scheelita molida y concentrada es tratada con ácido clorhídrico en caliente con lo cual precipita el ácido wolfrámico (o túngstico) y queda en solución el cloruro de calcio. No se podría usar ácido sulfúrico porque se forma sulfato de calcio muy poco soluble.

Un tercer proceso consume algo de ácido sulfúrico. A partir de Wolframita, una vez obtenida la solución de Wolframato de sodio, es acidificada y puesta en equilibrio con un sulfato de una amina terciaria en un medio orgánico, generalmente kerosene. El equipo usado es de múltiples etapas. el wolframato intercambia con el ión sulfato y pasa a la fase orgánica de la cual es luego extraído con hidróxido de amonio y separado como tungstato de amonio.

La acidificación del wolframato o tungstato de sodio ocurre según la reacción siguiente:



### Consumo de ácido sulfúrico y otros insumos

Para obtener una tonelada de óxido túngstico ( $WO_3$ ) se precisan (estimados):

Wolframita (expresada en $WO_3$ ):	1.250 kg
Acido sulfúrico (al 100%):	470 kg

Diferencias en consumo específico para diferentes tecnologías

No se detectaron otras tecnologías que consuman ácido sulfúrico.

Características y calidad del ácido sulfúrico

Se usa ácido sulfúrico 60 Bé de grado técnico.

Consumo del producto en el país (kg)

<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>PRODUCCION (*)</u>
1977	1	
1978	3	
1979	-	
1980	-	

(\*) la firma Tantal Argentina de Buenos Aires 1135, Castelar, produce en forma intermitente óxido tángstico en cantidades reducidas.

## DICROMATO DE POTASIO ( $K_2Cr_2O_7$ )

Algunas propiedades del dicromato de potasio son las siguientes: forma cristales brillantes de color rojo anaranjado; cristaliza en el sistema tridínico o alfa, que cuando se calienta a  $236^{\circ}C$  cambia a la forma monodínica o beta, la cual funde a  $397^{\circ}C$  y se transforma en cromato alrededor de los  $500^{\circ}C$  liberando oxígeno y óxido crómico; es soluble en agua y no forma hidratos.

El dicromato de potasio es preparado por reacción del cloruro de potasio sobre dicromato de sodio:

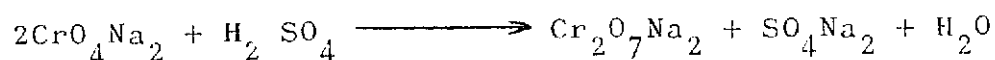


En la práctica la solución saturada en frío que proviene de los granuladores, en la cristalización de dicromato de sodio, es tratada con la cantidad teórica de cloruro de potasio y agua caliente en cantidad suficiente para formar una solución de 3,5 libras de  $K_2Cr_2O_7$  por galón (0.419 kg/lt). Esta solución puede ser enviada a grandes tanques donde se enfría lentamente, durante dos semanas aproximadamente para producir grandes cristales; o también puede ser rápidamente enfriada en tanques con lo que se producen cristales granulares pequeños.

Los cristales son centrifugados, lavados con agua fría y secados. Los licores madres contienen una libra por galón de dicromato de potasio y están saturados con cloruro de sodio. Concentrando esta solución a un cuarto de su volumen cristaliza la mayor parte del cloruro de sodio. La sal se separa y se lava en una caja filtro con fondo falso y la solución es ligeramente diluída con agua y recristalizada nuevamente o mezclada con un nuevo batch.

El dicromato de potasio tiene generalmente los mismos usos que el de sodio, sin embargo la sal de sodio es más barata y por lo tanto su uso está más extendido. La sal de potasio es usada para algunos productos textiles especiales y para algunos artículos de cuero, en imprenta y algunos colorantes especiales en cerámica. Además como la sal anhidra no es deliquescente se usa en fósforos de seguridad, artículos pirotécnicos y en medicina.

Respecto del consumo de ácido sulfúrico objeto de este capítulo, el mismo es utilizado en la preparación del dicromato de sodio y que, como fué descrito, es usado como materia prima. Por tal motivo describiremos sucintamente la producción de dicromato de sodio. La reacción de producción es:



La reacción se realiza bombeando ácido sulfúrico (60° Bé) y una solución de cromato de sodio (40° Bé o mayor) en relación estequiométrica dentro de un tanque de 50 galones provisto de una vigorosa agitación. La solución que rebalsa este tanque de reacción es enviada a un tanque de calentamiento abierto, donde se calienta la solución hasta un punto cercano al de ebullición para eliminar el dióxido de carbono originado en el carbonato de sodio usualmente presente en la solución de cromato. La solución hirviente y libre de carbonato es enviada a un evaporador de triple efecto. Alrededor de la mitad del sulfato de sodio es eliminada durante la concentración.

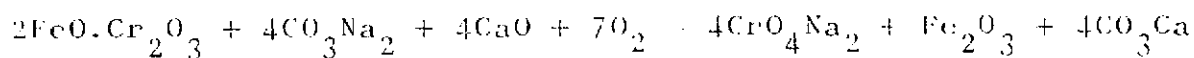
La otra mitad que es insoluble en la solución concentrada de dicromato de sodio, es eliminada cuando la misma es enviada a una batería de granuladores de 4.500 galones cada uno y que se enfrían con agua hasta 35°C. Esta solución de dicromato de sodio que tiene una concentración de 13,5-14 libras de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por galón, cris-

## BICROMATO DE SODIO ( $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ )

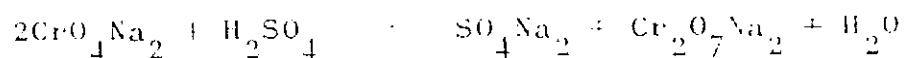
### Método de elaboración

Los cromatos y los bicromatos se obtiene a partir del mineral de cromo ("cromita", hierro cromado  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ) ó sino a partir del óxido de cromo residual de diferentes fabricaciones donde el bicromato ha sido aplicado como agente oxidante. Generalmente se fabrica bicromato de sodio.

El mineral, finamente pulverizado y mezclado con carbonato de sodio y cal es calentado a  $900^\circ\text{C}$  en un horno rotativo sometido a una corriente de aire, hasta que el oxígeno deja de ser absorbido. Se genera con ello el cromato de sodio conforme a la siguiente reacción:



El calor interviene especialmente para fundir la masa reaccionante y para mantenerla en un estado de porosidad que facilite la oxidación con el aire y la extracción ulterior por el agua. La masa es tratada con agua en un autoclave a una presión de 2,5 atmósferas a fin de disolver el cromato neutro de sodio y esta disolución puede tardar entre 2 y 4 horas. Después de ello se neutraliza esta solución acuosa con ácido sulfúrico a fin de precipitar la alúmina y la sílice presentes. Después de la filtración pertinente se concentra el licor a 56 grados Baumé y el cromato de sodio es transformado luego en bicromato de sodio mediante el agregado de la cantidad necesaria de ácido sulfúrico, conforme a la siguiente reacción:



El sulfato de sodio precipita en su mayor parte y se lo separa; la solución restante es evaporada a 60° BÉ, se separa el sulfato de sodio durante el proceso de evaporación y el líquido concentrado se deja cristalizar, separándose cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### Consumos específicos

Mineral cromita:	1.100 kg/	
CaO:	1.500 kg/	/1,0 ton $\text{CrO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Carbonato de sodio:	800 kg/	
Acido sulfúrico (d = 1,84):	500 kg/	6
Fuel oil:	500 lt/	
Vapor:	3.000 kg	1 ton $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Energía eléctrica:	550 kwh	

#### Calidad

El bicromato de sodio obtenido es de grado técnico, puro y neutro. Tiene forma cristalina granular, forma cristales anaranjados monoclinicos que son delicuescentes.

#### Otros métodos de elaboración

Se trata de una elaboración clásica y la preocupación principal radica en usar mineral cromita de alta calidad como es la de Sudáfrica o de Rusia. Las plantas más modernas aplican  $\text{CO}_2$  en vez de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para convertir el cromato en bicromato y obtienen entonces bicarbonato de sodio en vez de sulfato de sodio como subproducto, lo cual es más interesante desde el punto de vista económico, pero habiendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  disponible se aplica este último.

#### Consumo de bicromato de sodio en la R. Argentina:

Este producto se comenzó a fabricar en el país a fines de 1980, por lo cual no existen todavía estadísticas de producción nacional.

Las importaciones registradas son las siguientes:

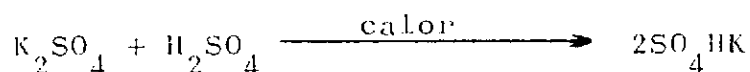
<u>AÑO</u>	<u>TONELADAS</u>
1974	11.950
1975	10.276
1976	13.391
1977	13.892
1978	11.236

## BISULFATO DE POTASIO

Sinonimia: sulfato ácido de potasio ( $\text{SO}_4\text{HK}$ )

### Método de obtención

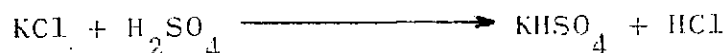
Generalmente se obtiene fundiendo sulfato de potasio con ácido sulfúrico concentrado, de acuerdo con la siguiente reacción:



Si se lo desea purificar se disuelve en agua al producto crudo, se concentra y se agrega un exceso de ácido sulfúrico, por enfriamiento cristaliza el bisulfato de potasio.

### Otro método de obtención

A partir de cloruro de potasio y tratando con un exceso de ácido sulfúrico, según la siguiente reacción:



cloruro de potasio + ácido sulfúrico	bisulfato + cloruro de hidró- de potasio geno
---	--

El ácido clorhídrico (o cloruro de hidrógeno) formado se elimina del sistema por calor o por extracción con solventes como butanol.

### Consumo de ácido y otros insumos

Proceso a partir del sulfato de potasio: para producir un kilogramo de bisulfato de potasio se precisan (rendimiento supuesto 80% del teórico):

Sulfato de potasio:	0,800 kg
Ac. sulfúrico (como 100%):	0,450 kg

Proceso a partir del cloruro de potasio: para producir 1 kg de bisulfato de potasio se precisan:



Cloruro de potasio (mineral expresado por su contenido en KCl):	0,686 kg
Acido sulfúrico (como 100%):	0,900 kg

Diferencias en consumos específicos para las distintas tecnologías:

Proceso del sulfato de potasio:	0,45 kg/kg
Proceso del cloruro de potasio:	0,9 kg/kg

Características y calidad del ácido y otros insumos.

El ácido debe ser concentrado (98%) y de grado técnico.

Consumo del producto en la República Argentina

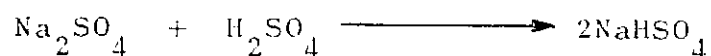
La firma Lucarni S.A., de Tellier 3900, Capital Federal, fabricó cantidades reducidas hasta 1979 en que cesó su producción. No figura en la Nomenclatura Arancelaria de Importaciones por lo cual no se puede precisar si se importa en cantidades apreciables.

## BISULFATO DE SODIO

Sinonimia: sulfato ácido de sodio( $\text{NaHSO}_4$ )

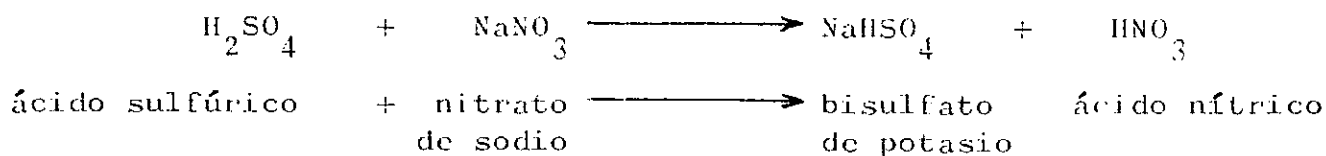
### Método de obtención

Se produce en las plantas de fabricación del sulfato de sodio y éste último es muchas veces un subproducto de otras industrias como la del rayon, de dicromato, fenol, etc. Calentando el sulfato de sodio junto con ácido sulfúrico, se forma bisulfato de sodio según la siguiente reacción:



### Otra tecnología

Un antiguo proceso para fabricar ácido nítrico a partir de nitrato de sodio atacado por ácido sulfúrico, produce bisulfato de sodio como subproducto.



### Consumo de ácido y otros insumos

1. A partir del sulfato de sodio (suponiendo un rendimiento del 55% del teórico), para producir una tonelada de bisulfato de sodio se precisan:

sulfato de sodio:	696 kg
ác. sulfúrico (como 100%):	480 kg

2. A partir de nitrato de sodio (suponiendo un rendimiento del 80% del teórico), para producir 1 ton de bisulfato de sodio se necesitan:

nitrato de sodio:	555 kg
ác. sulfúrico (como 100%):	1.020 kg

Diferencias en consumos específicos para las distintas tecnologías

A partir del sulfato de sodio: 0,48 kg/kg

A partir del nitrato de sodio: 1.02 kg/kg

Características y calidad del ácido y otros insumos

Se usa ácido sulfúrico de grado técnico de concentración del 98%.

Consumo del producto en el país (kg)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO ESPECIFICO</u>
1979	-	95.000	-	95.000
1980	-	- (*)	-	

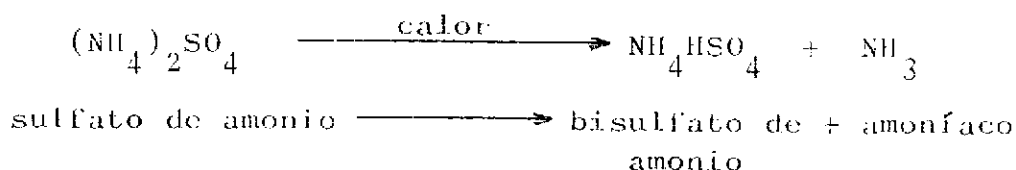
(\*) Hasta junio de 1980

## BISULFATO DE AMONIO

Sinonimia: sulfato ácido de amonio  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$

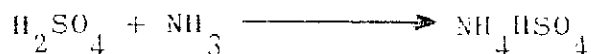
### Proceso de obtención

Se produce paralelamente con la manufactura del sulfato de amonio y usando a este último como materia prima de acuerdo con la siguiente reacción:



Calentando el sulfato de amonio a  $100^\circ\text{C}$  se descompone dando bisulfato de amonio y amoníaco.

Otra tecnología: haciendo reaccionar el ácido sulfúrico y el amoníaco en condiciones bien reguladas de temperatura se puede obtener el sulfato ácido de amonio o bisulfato de amonio, según la reacción siguiente:



### Consumo de ácido sulfúrico y otros insumos

A partir de ácido sulfúrico y amoníaco: para obtener una tonelada de bisulfato de amonio se precisan (con 80% de rendimiento del teórico):

Acido sulfúrico (100%):	1.005 kg
Amoníaco (gas):	185 kg

### Consumo específico de ácido

A partir de sulfato de amonio: cero

A partir de amoníaco: 1.005 kg/kg

Características y calidad del ácido y otros insumos

Se necesita ácido sulfúrico de grado técnico y de concentración del 95%.

El amoníaco debe ser gaseoso.

Consumo del producto en el país (kg)

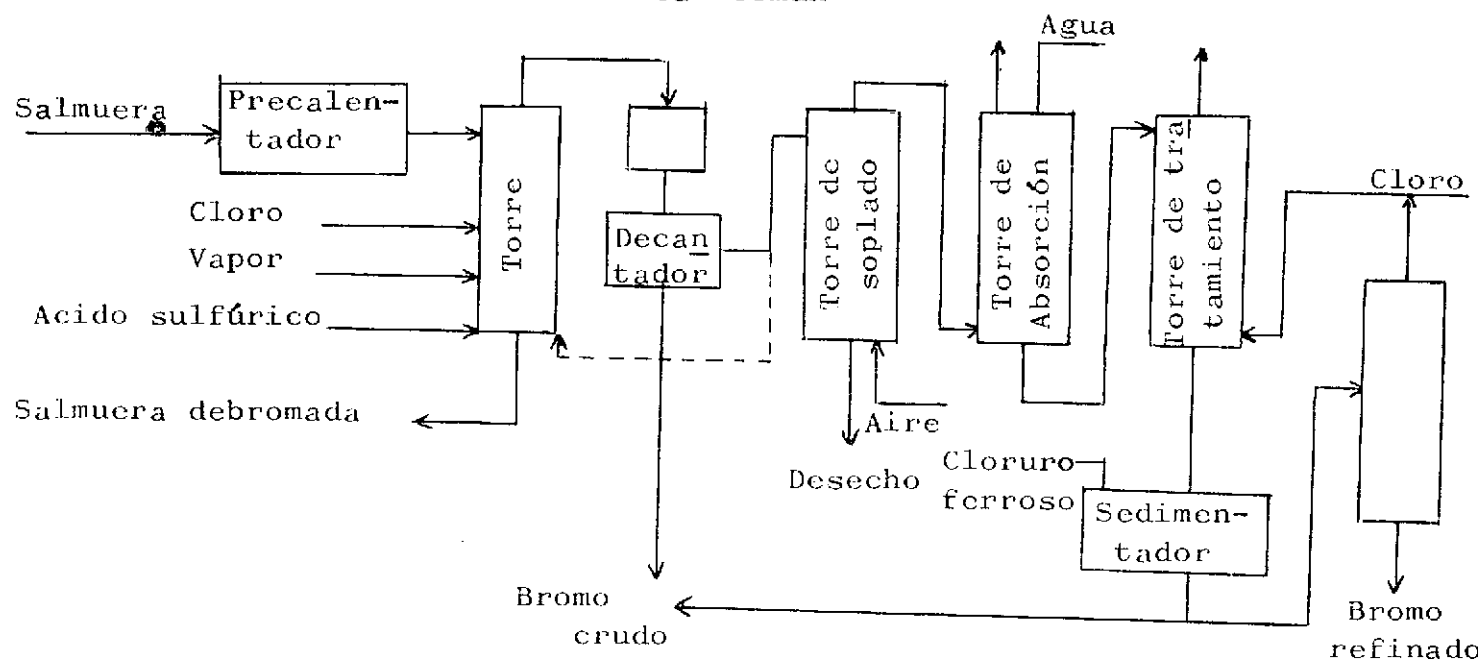
<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1978	3	3

No se produce en el país.

## BROMO

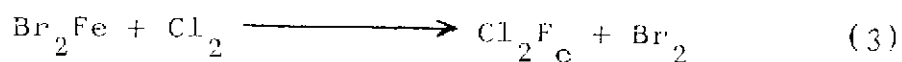
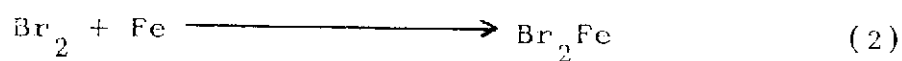
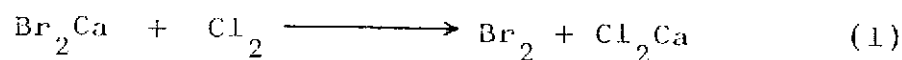
### Descripción del proceso

A partir de salmuera natural o de las aguas madres de la cristalización del cloruro de sodio o sal común:



Rendimiento: 95%

Reacciones:



La salmuera (o las aguas madres de la sal común) se precalientan e incorporan a una torre de reacción donde se inyecta cloro, vapor y ácido sulfúrico. Se libera el bromo de acuerdo con la reacción (1) y el bromo es arrastrado por el vapor de agua y condensado. En el decantador se separa el bromo crudo y la capa superior de agua de bromo o bien se retorna a la torre o se pasa a la torre de soplado donde el aire arrastra el bromo y en la torre siguiente se absorbe

en presencia de hierro húmedo según la reacción (2) el líquido que sale por el fondo va a la torre de tratamiento donde se inyecta cloro y el bromo es liberado nuevamente según la reacción (3). El bromo crudo sedimenta y se separa por el fondo. El bromo crudo se purifica por destilación separándolo de restos de cloro.

#### Otras tecnologías disponibles

\* De agua de mar: el proceso es sustancialmente igual al anteriormente descrito, pero obviamente, es impracticable en una zona del interior.

\* Modificación del 1er. proceso: el bromo liberado por la acción del cloro es absorbido en una solución de carbonato de sodio y luego recuperado de la solución mediante un tratamiento con ácido sulfúrico.

#### Consumo de ácido y otros insumos

Primer proceso: (de aguas madres) se necesitan:

Para obtener 1 tonelada de bromo:

salmuera (con 0,13% de Br): 1.000 ton.

Cloro: 500 kg.

Acido sulfúrico: pequeña cantidad no consignada.

Proceso modificado de los anteriores se necesitan:

Para obtener 1 tonelada de bromo:

Salmuera (con 0,13% de Br): 1.000 ton

Cloro: 300 kg

Acido sulfúrico (como ácido 100%): 818 kg

Diferencias entre las distintas tecnologías del consumo unitario de ácido sulfúrico:

Primer proceso: no especificado

Proceso modificado: 0,818 kg de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  por kg de bromo.

Características y calidad del ácido y otros insumos

El ácido sulfúrico es el común de grado técnico concentrado. El agua madre de salinas o salmueras naturales debe contener una cantidad de bromuros que haga rentable la operación (aproximadamente 0,10-0,13% como Br.)

Consumo del producto en la República Argentina (kg)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	-	0.132	-	0.132
1980	- (*)	18.205	-	18.205

(\*) primeros cuatro meses.



## CLORURO DE SULFURILO ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ )

### Descripción del método de obtención

El cloruro de sulfurilo se prepara haciendo reaccionar dióxido de azufre seco con cloro gaseoso en presencia de carbón activado como catalizador; también el alcanfor es un buen catalizador.

El catalizador se suspende (o se disuelve) en el dióxido de azufre líquido y en él se burbujea el cloro. La reacción se efectúa en recipientes de acero. El cloruro de sulfurilo formado se destila de la masa de reacción y se condensa en refrigerantes de acero. El proceso debe llevarse a cabo en ausencia de humedad.



El dióxido de azufre se produce en las fábricas de ácido sulfúrico por tostación de las piritas o calcopiritas y se desvía del sistema antes de su oxidación a trióxido de azufre, de modo que en el cálculo de consumo el dióxido de azufre se expresará también con el ácido sulfúrico equivalente al dióxido de azufre desviado del sistema y procesado especialmente para la obtención de dióxido de azufre líquido.

### Consumo de ácido y otros insumos

Para producir una tonelada de cloruro de sulfurilo se precisan: (suponiendo un rendimiento del 80% del teórico):

Cloro: 657 kg

Dióxido de azufre: 585 kg equivalentes a 800 kg de  
ácido sulfúrico 100%

### Consumo específico

0,585 kg/kg de dióxido de azufre que si se convirtieran en ácido

sulfúrico equivalen a 0,896 kg/kg como ácido sulfúrico 100%

Características y calidad del ácido y otros insumos

Se usa dióxido de azufre purificado y seco (menos de 50 ppm de agua) que se desvía del sistema, justamente antes de su oxidación a trióxido de azufre en la manufactura del ácido sulfúrico por el método de contacto.

Consumo del producto en la República Argentina (kg)

<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	160.574	160.574
1980	26.109 ( )	26.109

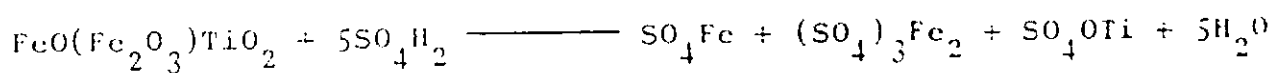
(\*) Los primeros cuatro meses del año

No se produce en el país.

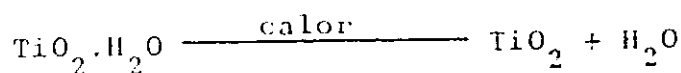
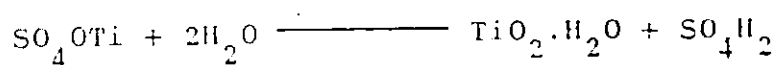
## DIOXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio tipo anatasa, la forma más común del pigmento, puede fabricarse por digestión de ilmenita con ácido sulfúrico, seguida por lixiviación de los sulfatos de titanio y hierro, solubles. El resto del proceso consiste en la separación del titanio de las sales de hierro, conversión del sulfato de titanio al hidrato, calcinación, molido y secado.

Las reacciones químicas involucradas son las siguientes:



Ilmenita



La ilmenita molida ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) se hace reaccionar en grandes tanques con ácido sulfúrico 66° Bé a 35°C, con agitación de aire. Generalmente se agrega ácido en una proporción del 150% sobre el peso de mineral. Se suele agregar una pequeña proporción (0,4 - 0,5%) de trióxido de antimonio. Los sulfatos de hierro y titanio resultantes se lixivian con agua de la masa de reacción sólida resultante. Se forman sulfatos ferrosos y férricos. El ión férrico se reduce a ferroso por tratamiento con hierro metálico para prevenir la coloración del  $\text{TiO}_2$ . Una pequeña proporción de titanio tetravalente se reduce a trivalente. De esta manera se evita la posterior oxidación del ión ferroso. Luego de todas estas operaciones, todas las cuales pueden llevarse a cabo en el mismo tanque, la solución se drena, se clarifica, se enfría y se manda a un cristalizador al vacío. El sulfato ferroso cristaliza como  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Los cristales se separan de los licores madres por

centrifugación. Aquellos se descartan, se venden como sulfato ferroso o se utilizan como materia prima para la fabricación de ácido sulfúrico.

Los licores madres se clarifican por filtración y se concentran en un evaporador al vacío. Luego se siembran cristales en otros agentes de nucleamiento y los licores concentrados se tratan con vapor durante 6 horas. Durante el período de calentamiento, alrededor del 95% del titanio se hidroliza a hidrato de titanio, insoluble (ácido metatitánico,  $(\text{TiO}_3\text{H}_2)$ ). El hidrato se elimina por filtración, se lava y filtra. La torta lavada se calcina a  $900-950^\circ\text{C}$  para producir  $\text{TiO}_2$ . El producto calcinado se muele, enfría y se dispersa en agua. Las partículas gruesas se separan, agregándose soda cáustica para mantener pH constante. Las partículas gruesas se vuelven a moler. La suspensión de  $\text{TiO}_2$  se filtra y la torta se seca en un secador a vapor rotativo y se pulveriza. El producto es dióxido de titanio tipo anatasa. Puede prepararse dióxido de titanio tipo rutilo sembrando licor en el tanque de hidrólisis con cristales de rutilo y agregando  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al pigmento precipitado previo a la calcinación.

Los consumos específicos por kg de dióxido de titanio (95%), además del sulfato ferroso y ácido sulfúrico recuperado son:

Ilmenita: (50% $\text{TiO}_2$ ):	2,25 kg
Ac. sulfúrico (66° Bé):	4,50 kg
Hierro metálico } Soda cáustica }	pequeñas cantidades
Ayuda filtrante:	cantidad variable

En aquellos casos en que se encuentra disponible el rutilo como mineral, se prefiere un sistema de obtención que no utiliza ácido sulfúrico sino que se clora el mineral y los vapores de cloruro de titanio se oxidan con aire en un quemador.

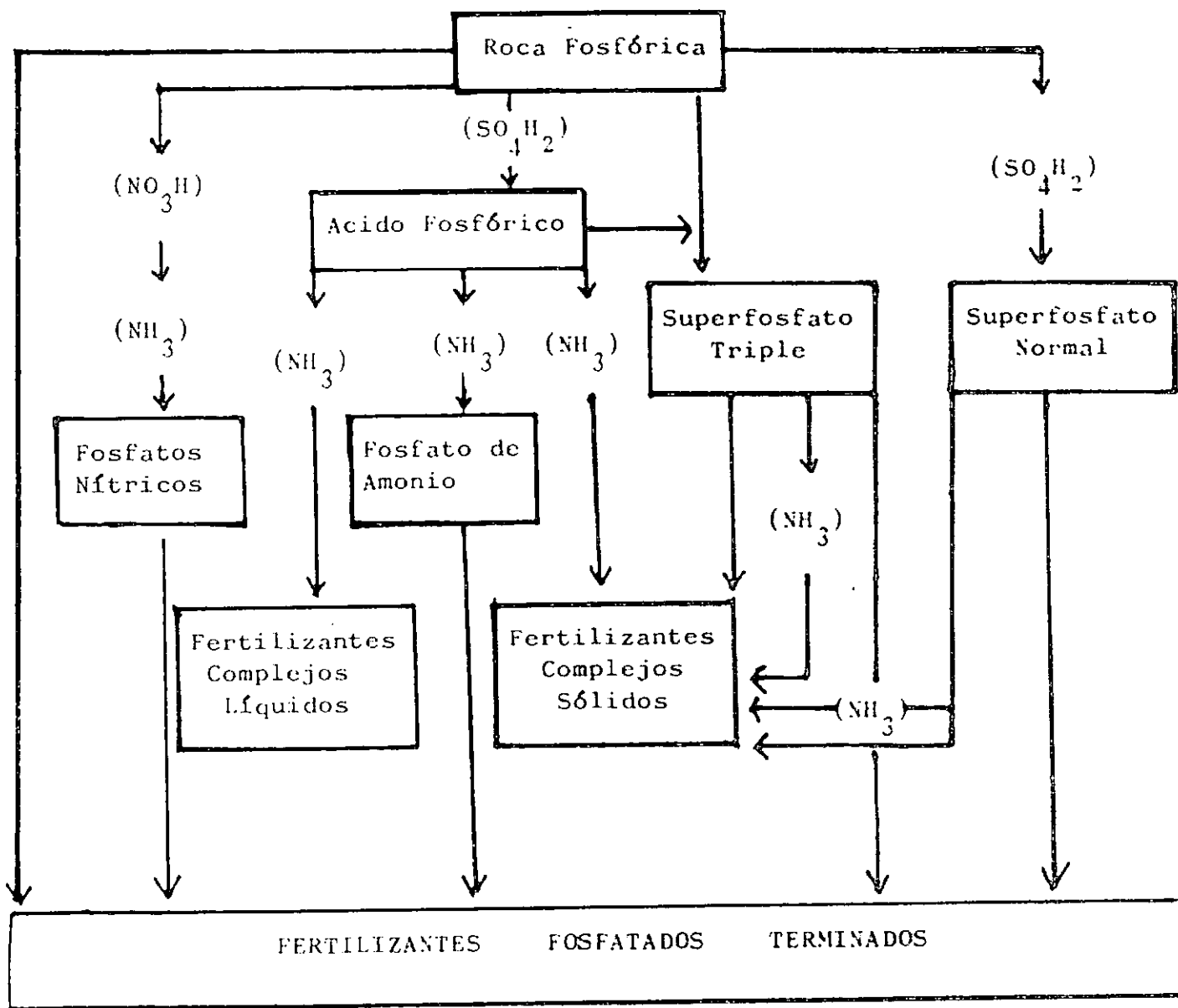
No se produce dióxido de titanio en el país y la demanda se abastece con producto importado.

El consumo aparente fué el siguiente (en toneladas):

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1978	-	421	-	421
1979	-	1.205	-	1.205
1980	-	421	-	421

## FERTILIZANTES FOSFATADOS

La estructura algo compleja de la industria de fertilizantes fosfatados se muestra en el diagrama siguiente



Hay muy pocos fertilizantes fosfatados de importancia comercial además de los mostrados, y se producen en muy pequeña cantidad o son ya obsoletos.

Desde el punto de vista del uso del ácido sulfúrico, se estudiarán a combinación los siguientes tipos de fertilizantes fosfatados:

A) SUPERFOSFATO NORMAL:

Se fabrica por tratamiento de la roca fosfórica con suficiente ácido sulfúrico para convertir el fosfato del mineral en fosfato monocálcico. Este producto se utiliza de varias maneras: aplicación directa sin posterior tratamiento, en mezcla con otros materiales, y por reacción con amoníaco y posterior mezclado con otros productos.

B) SUPERFOSFATO TRIPLE:

Se elabora por tratamiento de la roca fosfórica con ácido fosfórico en cantidad suficiente para convertir el fosfato del mineral y del ácido en fosfato monocálcico. Se usa de la misma manera que el superfosfato normal.

C) FOSFATOS DE AMONIO:

Se fabrican por reacción del ácido fosfórico con amoníaco para obtener productos sólidos. Se usan como tal o en mezcla con otros materiales.

D) FOSFATOS NITRICOS:

Se elaboran por disolución a la roca fosfórica en ácido nítrico (o ácido nítrico más ácido sulfúrico o fosfórico) y posterior neutralización del barro obtenido con amoníaco y posterior granulación. Debido a la relativa importancia comercial de este tipo de fertilizantes y al hecho que el uso de ácido sulfúrico no es necesario, no se estudiarán en más detalle.

Prácticamente todos los fosfatos provienen de una sola materia prima, un mineral de fosfato de calcio, llamado comunmente fosforita o roca fosfórica. La otra única fuente significativa de fosfatos son las escorias básicas provenientes del del procesamiento de hierro. Los de origen natural han perdido toda importancia práctica.

La apatita  $(\text{PO}_4)_6 \text{Ca}_{10} (\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$  es el principal mineral encontrado en las fosforitas. La apatita más común es la fluoroapatita,  $\text{F}_2 (\text{PO}_4)_6 \text{Ca}_{10}$ , que se encuentra principalmente junto con carbonato de calcio.

A continuación se dan composiciones típicas de fosforitas explotadas en los principales yacimientos mundiales (EE.UU, norte de África y USSR):

	<u>EE.UU. de NA.</u> (FLORIDA)	<u>MARRUECOS</u>	<u>U.R.S.S.</u>
$\text{P}_2\text{O}_5$	35,5	35,1	40,0
OCa	48,8	53,0	52,8
OMg	0,04	0,2	0,01
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,9	0,5	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,7	0,1	0,3
$\text{SiO}_2$	6,4	0,8	0,3
$\text{SO}_3$	2,4	1,4	
F	4,0	4,2	3,6
$\text{CO}_2$	1,7	4,1	
$\text{Na}_2\text{O}$	0,07	1,2	1,1
$\text{H}_2\text{O} (1)$	1,8	1,4	0,5

(1) Secado a 100°C por varias horas.

El tipo y cantidad de impurezas de la fosforita son muy importantes: determinarán el proceso en que se utilizará la roca fosfórica y el



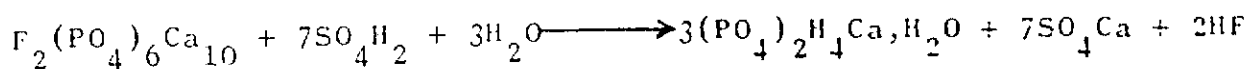
tipo de dificultades operativas en su procesamiento. También es de suma importancia otra propiedad de las fosforitas, denominada vagamente como "reactividad" y que está relacionada con el tamaño último de la partícula de fosfato. Depende de esta propiedad la velocidad de reacción de la fosforita con ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

#### a. Superfosfato normal

El superfosfato normal (SFN) fué el primer fertilizante fosfatado comercial y ha mantenido una posición preminente, aunque ha ido perdiendo terreno a expensas de fosfatos más concentrados fabricados en plantas de mayor escala económica.

La gran ventaja del SFN es su facilidad de producción. Simplemente la fosforita se mezcla con el ácido sulfúrico. La mezcla fragua rápidamente en una masa sólida y al cabo de un tiempo se completa la reacción hasta obtener el fosfato soluble. El producto se usa tal cual sin posterior tratamiento, sólo moliéndolo al tamaño deseado.

La reacción principal es:



Puesto que el sulfato de calcio no se elimina, la concentración de fósforo es relativamente baja, usualmente 20% de  $P_2O_5$ , pudiendo variar en un rango entre 16 y 22%.

Para fabricar un superfosfato con un contenido de 20% de  $P_2O_5$  se necesita una fosforita con por lo menos 33,5% de  $P_2O_5$ . Generalmente se especifican contenidos de óxidos de hierro y aluminio menores del 3%; con una cantidad excesiva de estos óxidos se obtiene un fertilizante que se aglomera.

En la mayoría de las plantas productoras se utiliza ácido sulfúrico

concentrado (93-98%). Se diluye posteriormente a una concentración del 71% (de 68% a 75%) o se introduce directamente al mezclador junto con agua.

En los EE.UU. el promedio de relación ácido sulfúrico (100%)/fosforita es 0,55 a 0,65 kg por kg, pudiéndose tomar un promedio de 0,604 kg de ácido 100% por kg de fosforita.

Se puede considerar como consumo específico típico el siguiente, para obtener 1 kg de SFN con un contenido de 19,57% de  $P_2O_5$  :

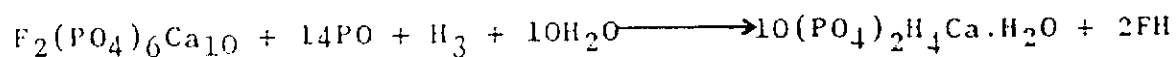
Fosforita (34,4%  $P_2O_5$ ): 0,610 kg

Acido sulfúrico (60°Be, 77,67%): 0,450 kg

Esto representa un consumo de 1,826 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de  $P_2O_5$ . Otras fuentes (1) dan un consumo específico algo menor: 1,79 kg ácido sulfúrico 100% por kg de  $P_2O_5$ .

#### b. Superfosfato triple

El superfosfato triple (SFT) es básicamente fosfato monocálcico impuro, obtenido de acuerdo a la siguiente reacción:



El proceso de obtención es muy similar al del SFN. El contenido de  $P_2O_5$ , 44-47%, es alrededor de tres veces mayor al del SFN.

La fosforita utilizada para fabricar el SFT es generalmente de malla más fina que la usada para obtener el SFN; el contenido de  $P_2O_5$  varía alrededor de 32-33%. La tolerancia a impurezas es similar a la mencionada para SFN.

Se utiliza normalmente ácido sulfúrico obtenido por vía húmeda con un contenido de  $P_2O_5$  de 52-54%, a temperatura ambiente, sin diluir.

(1) SRI - Chemical Economic Handbook

La relación molar  $P_2O_5:OCa$ , incluyendo el  $P_2O_5$  aportado tanto por la fosforita como por el ácido, está en el rango de 0,92-0,95. El tamaño de partícula de la fosforita debe ser más del 70% menor de malla 200.

En procesos de granulación (por ej. el Dorr-Oliver) la fosforita se mezcla con ácido relativamente débil, diluido, con 38-40% de  $P_2O_5$ .

Se deben considerar los siguientes consumos específicos, para la fabricación de 1 kg de SFT de 46% de  $P_2O_5$  (1):

Acido fosfórico (100%):	0,45 kg
Fosforita (34% $P_2O_5$ ):	0,42 kg
Energía eléctrica, kwh:	0,00772 (a)

(a) incluye molido de la fosforita.

Esto representa un consumo de 0,978 kg de ácido fosfórico 100% por kg de  $P_2O_5$  contenido en el SFT, con la calidad de fosforita arriba mencionada.

(1) Planta de una capacidad de 104.000 toneladas/año de SFT. Proceso TVA. The Sulfur Institute, Washington DC.

### c. Fosfatos de amonio

Las ventajas de los fosfatos de amonio (alta solubilidad en agua, alto contenido de nutrientes, buenas características físicas y bajo costo de producción) han hecho que estos productos adquieran creciente importancia en la industria de fertilizantes.

Los fosfatos de amonio usados como fertilizantes varían ampliamente en propiedades, dependiendo de la calidad del ácido fosfórico que se usa y, fundamentalmente si el producto es fosfato diamónico,  $PO_4H(NH_4)_2$  ó fosfato monoamónico,  $PO_4H_2(NH_4)$ , o una mezcla de ambos.

Siempre se obtienen por neutralización directa del ácido fosfórico con amoníaco. Los fertilizantes comerciales obtenidos por diversos procesos a partir del ácido fosfórico producido por vía húmeda varían ampliamente, desde un fosfato monoamónico crudo (11-48-0) a un material que se aproxime al fosfato diamónico (18-46-0). En ambos casos, las impurezas del ácido diluyen el producto final. Se obtienen muchos otros grados, variando la relación de amoníaco a ácido fosfórico o incluyendo materiales que suministran nitrógeno y potasio en la formulación. Por ejemplo, un 16-48-0 es una mezcla de fosfatos mono y diamónico; un 16-20-0 se obtiene por agregado de ácido sulfúrico en la formulación para fijar nitrógeno adicional y grados tales como 14-14-14 y 10-20-20 contienen sulfato de amonio y cloruro de potasio.

Los consumos específicos para fabricar fosfato diamónico (18-46-0) se detallan a continuación. Corresponden a cantidades necesarias para fabricar 1 kg de un fosfato amónico (18-46-0), o sea 18% de N y 46% de  $P_2O_5$ : (1)

Acido fosfórico (40% $P_2O_5$ ):	1,175 kg
Amoníaco:	0,23 kg
Energía eléctrica, kwh:	0,0220
Fuel oil, litros:	0,0125

(1) Corresponde a una planta para elaborar 73.000 toneladas anuales de (18-46-0), proceso TVA, incluye granulación.

The Sulfur Institute, Washington, DC.

El consumo aparente de fertilizantes fosfatados (sólo importaciones, ya que no hay producción local ni exportaciones) es el siguiente (toneladas):

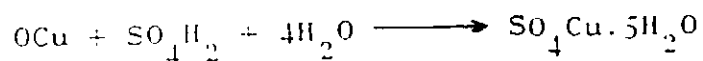
	<u>1976</u>	<u>1977</u>	<u>1978</u>	<u>1979</u>
* Superfosfatos	3.805	14.709	12.885	52.087
* Fosfato bibásico de amonio	29.740	34.385	45.731	71.151
* Abonos compuestos y complejos	192	50	112	7.702

## LIXIVIACION DE MINERALES DE COBRE

### SULFATO DE COBRE

El sulfato cúprico se produce por la acción del ácido sulfúrico sobre minerales de cobre oxidados (carbonatos, óxidos, cobre metálico, etc) tales como azurita y malaquita.

El mineral se percola con ácido sulfúrico caliente al 80%, en grandes tanques rectangulares, durante aproximadamente 8 días. La solución resultante de sulfato de cobre se deja decantar y luego se filtra. La solución se evapora, obteniéndose el pentahidrato, secándose luego los cristales.



Para la obtención de 1 kg de sulfato cúprico (pentahidrato) se requieren las siguientes cantidades de materias primas:

Oxido cúprico:	0,32 kg
Acido sulfúrico 100%:	0,39 kg

En aquellos lugares donde no haya disponible mineral de cobre se puede usar de igual manera desperdicios de cobre, utilizándose un proceso similar al mencionado.

Aquellos productores de cobre que deben recuperar el azufre de los gases de la refinación y que están a gran distancia de los centros de consumo del ácido sulfúrico, pueden utilizar éste en la extracción de cobre de minerales oxidados en depósitos y minas de desperdicios. De la solución de sulfato cúprico obtenida por lixiviación se recupera el cobre por electrólisis o precipitación con hierro.

El consumo específico de ácido varía de acuerdo a la naturaleza del mineral. Se puede tomar como una cifra promedio de 3 a 5 toneladas

de ácido por tonelada de cobre recuperable, siendo la cifra más alta para minerales con alto contenido de carbonatos.

Durante la electrólisis, el cobre se deposita en el cátodo regenerando ácido sulfúrico. La solución ácida de sulfato de cobre que deja la celda puede ser usada nuevamente con un nuevo lote de mineral. La solución usada de la celda puede bombearse a tanques de plomo para obtener por evaporación y cristalización el sulfato de cobre pentahidrato.

## OLEUM

El oleum es una solución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico.

### Descripción del método de obtención

El oleum es obtenido haciendo recircular ácido sulfúrico concentrado manteniéndolo en contacto con el gas cargado de trióxido de azufre que proviene de las cámaras de conversión. Es en cierto modo un sub-producto de la manufactura del ácido sulfúrico. Las torres de absorción son de acero de relativamente gran diámetro y rellenas con materiales para aumentar la superficie de contacto gas-líquido. El calor de absorción es disipado en enfriadores externos. El sistema de absorción comprende entre una y tres torres en serie con un absorbedor final, dependiendo de la concentración final en trióxido de azufre del oleum deseado y de la concentración de trióxido de azufre en los gases disponibles.

El oleum se produce generalmente en tres concentraciones de trióxido de azufre, éllas son: del 20%, del 40% y del 65%. Es de notar que, en general, comercialmente el oleum no es más que una forma de presentación del ácido sulfúrico.

### Consumo de ácido y otros insumos

En el cálculo del ácido sulfúrico usado para la fabricación del oleum debenos tener en cuenta el ácido sulfúrico 100%, que contiene más el ácido que se formaría si el trióxido de azufre que contiene en solución se combinara con agua para dar más ácido sulfúrico.

Para obtener una tonelada de oleum del 40% se precisan (considerando un 10% de pérdidas varias):

Acido sulfúrico (como 100%): 600 kg



Trióxido de azufre: 440 kg

El total equivale a 1.200 kg de ácido sulfúrico 100%.

Consumo específico

Se dejan de producir 1,2 kg de ácido sulfúrico 100% por cada kilogramo de oleum 40% producido.

Características y calidad del ácido y otros insumos

Se parte de ácido sulfúrico grado técnico del 98% y del trióxido de azufre proveniente del enfriador a la salida de la cámara de conversión.

Consumo del producto en la República Argentina

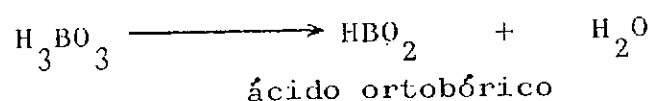
Consumo estimado en 1980: 30.000 toneladas.

## OXIDO BORICO - $B_2O_3$

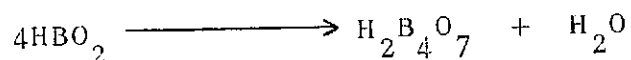
Se lo obtiene mediante la calcinación del ácido bórico o mediante la combustión del boro en una corriente de oxígeno.

1. La calcinación del ácido bórico por acción del calor en muflas adecuadas discompone el ácido bórico conforme a las siguientes reacciones:

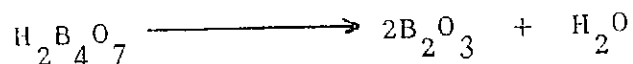
a. El primer calentamiento produce una pérdida inicial de agua:



b. A temperaturas mayores de 150°C se transforma el ácido metabórico en ácido pirobórico o tetrabórico:

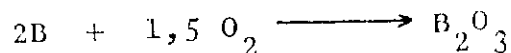


c. A temperaturas aún mayores funde el ácido pirobórico generando óxido bórico y agua:



El óxido bórico queda como un residuo sólido de naturaleza vítrea. El agua se evapora totalmente.

2. La combustión del boro en corriente de oxígeno es un proceso de oxidación común:



3. La anhidración del ácido bórico con ácido sulfúrico es un proceso descartado por ser antieconómico.

No hay datos sobre consumos específicos, salvo los estequiométricos.

## PROCESAMIENTO DE MINERAL DE URANIO

El uranio es el combustible básico en los programas de generación de energía nuclear. Los minerales que se tratan contienen generalmente porcentajes muy bajos de uranio (en EE.UU. p.ejemplo de 0,1 a 0,5%); por este motivo las plantas recuperadoras de uranio deben estar ubicadas cerca de las minas a los efectos de minimizar los costos de transporte.

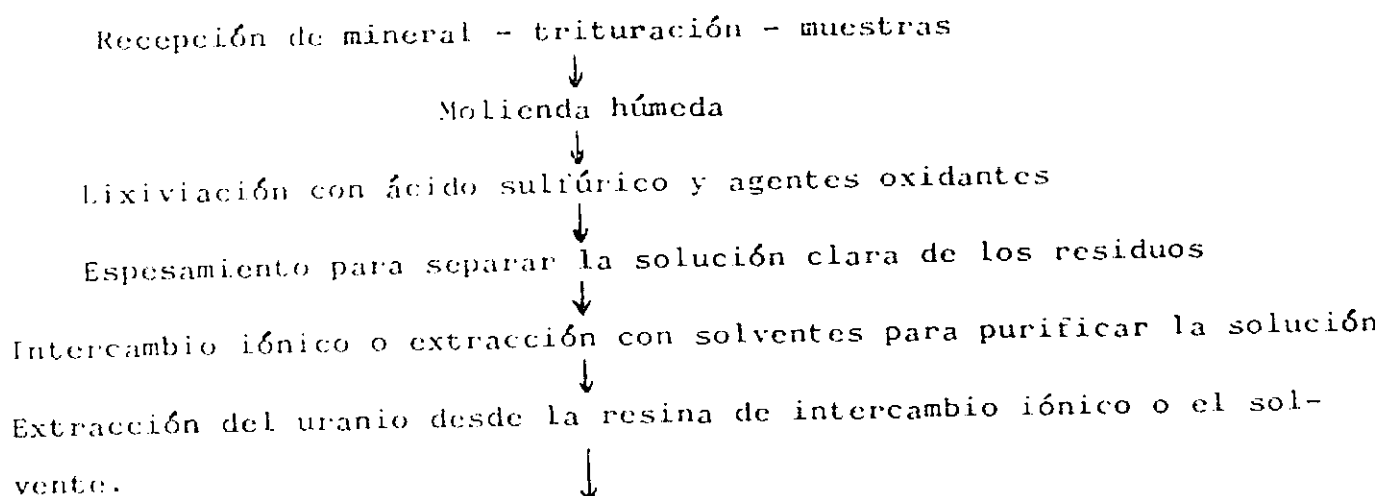
El producto final del tratamiento de mineral es un producto crudo con una concentración de 70 a 95% de  $U_3O_8$ . Esta materia puede ser refinada en plantas a mayor a un costo relativamente menor.

### Métodos de concentración de mineral de uranio

Los métodos físicos, tales como la flotación, dan resultado en muy pocos casos, como por ejemplo cuando el mineral de uranio se encuentra asociado con otro mineral que pueda ser flotado como p.ejemplo la pirita.

Por este motivo se emplean métodos químicos que pueden ser alcalinos con carbonato de sodio, o ácidos con ácido sulfúrico. Al efecto del presente estudio tiene interés el método mencionado en último término.

Un esquema del tratamiento es como sigue:



↓

Precipitación del producto, filtración y secado.

Después que el mineral ha sido triturado y molido en agua, el barro es lixiviado durante 8 a 12 horas con ácido sulfúrico diluido, conteniendo un reactivo oxidante. El ácido sulfúrico es universalmente empleado para este objeto debido a su bajo costo. Los oxidantes usados más frecuentemente son el clorato de sodio y el bióxido de manganeso.

La solución conteniendo el uranio disuelto es separado de los restos sólidos de mineral, en una serie de tanques decantadores llamados espesadores. En los mismos se van lavando con agua y transfiriendo al tanque siguiente. La transferencia se efectúa en contracorriente con el agua de lavado. Juntamente con el uranio se disuelven otros metales presentes en el mineral, por lo que es necesario una purificación posterior. Con este propósito se usan resinas de intercambio iónico o sistemas de extracción con solvente que en una sola operación permiten obtener un producto de pureza satisfactoria.

Las resinas de intercambio retiene un sulfato complejo de uranio, mientras que otros metales pasan en la solución. Luego se eluye el uranio con una solución de un nitrato o de un cloruro acidificado. El uranio se precipita de la solución por un agregado adicional de álcali, luego se filtra, lava y seca.

Los métodos de extracción por solventes son usados únicamente para tratar soluciones eluidas de resinas de intercambio. No puede ser usado en suspensiones de mineral pulverizado, debido al costo de las pérdidas inevitables de solventes. Estos últimos son usualmente aminas orgánicas. El material así obtenido es un producto crudo concentrado conocido como "yellow cake" con un contenido de 80 a 90% de  $U_3O_8$ . En la actualidad se están realizando estudios tendientes a obtener un producto refinado.

El consumo específico de ácido sulfúrico para el tratamiento descripto puede ser estimado en: 0,000 toneladas de ácido sulfúrico por tonelada de mineral.

Las reservas de mineral de uranio calculadas para la República Argentina en 1970 por Nuclear Energy Agency de los Estados Unidos es de (expresadas como  $U_3O_8$ ):

1. Razonablemente aseguradas: 20.000 toneladas
2. Estimadas adicionalmente: 45.000 toneladas

Estas estimaciones están realizadas en base al costo de extracción que es una función de la concentración del  $U_3O_8$  que varía del 0.1 al 0.5%. Estimamos para las primeras 20.000 toneladas una concentración promedio de 0.2%, que es igual a la de los Estados Unidos y para las restantes 45.000 toneladas estimaremos 0,1%. Con estos datos tendremos una cantidad de mineral equivalente a:

$$20.000 \times \frac{100}{0.2} = 10.000.000 \text{ toneladas}$$

$$45.000 \times \frac{100}{0.1} = 45.000.000 \text{ toneladas}$$

$$\underline{\text{Total: 55.000.000 toneladas}}$$

## PROCESAMIENTO DE MINERAL DE VANADIO

El principal mineral de vanadio es la Vanadinita, clorovanadato de plomo  $(VO_4)_2Pb_3Cl_2Pb$  que se encuentra por ej. en Argelia, España, Norteamérica y en la República Argentina.

La Carnotita es un vanadato doble de uranilo y de potasio:

$V_2O_5 \cdot 2UO_3 \cdot K_2O$  que se encuentra en USA (zona de Utah y en Colorado).

También se encuentra en Perú un carbón cuyas cenizas son relativamente ricas en vanadio.

### Métodos de elaboración

a) La vanadinita es sometida a una fusión reductora en presencia de  $CO_3Na_2$  lo que separa al plomo y deja un residual que contiene al vanadio. Este material es sometido entonces a una fusión oxidante con una suficiente cantidad de  $CO_3Na_2$  para pasar el vanadio al estado de vanadato de sodio que es soluble en agua. Por lo tanto se lo toma con agua, neutraliza con ácido nítrico, evapora a sequedad para insolubilizar la sílice. Se vuelve a disolver en agua, se agrega amoníaco para precipitar la alúmina y al lignito filtrado se le agrega cloruro de amonio sólido el cual provoca la lenta precipitación del metavanadato de amonio. La calcinación de este último genera  $V_2O_5$  anhídrido vanádico también denominado pentóxido de vanadio.

b) La Carnotita al igual que las cenizas vanadíferas son tratadas con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) caliente disolviéndose así el vanadio (y el uranio). El vanadio es separado de la solución por intermedio del meta vanadato de amonio.

La facilidad con la cual el  $V_2O_5$  es reducido y reoxidado, es básica para un excelente catalizador de oxidación.

El  $V_2O_5$  es aplicado en la fabricación del  $H_2SO_4$  para convertir el  $SO_2$  en  $SO_3$  y para catalizar la oxidación de la anilina en negro de anilina mediante el clorato de sodio.

Consumos específicos

No hay datos.

## SILICAGEL

### Método de obtención

#### 1. Proceso gelificación en masa

Se prepara un hidrosol mezclando silicato de sodio con un ácido mineral como el ácido sulfúrico. El hidrosol se deja coagular en una masa gelatinosa rígida. El hidrogel formado se rompe mecánicamente. La temperatura y el pH en el que se forma el gel tienen importancia decisiva en el tiempo de gelificación y también en la superficie de las partículas y el volumen de los poros del producto final.

El hidrogel desmenuzado se lava para eliminarle los electrolitos. Aquí nuevamente la temperatura, el pH y el tiempo de lavado pueden alterar drásticamente las propiedades del producto final.

El hidrogel lavado se seca y se activa mediante un proceso térmico. La velocidad del secado y las condiciones de temperatura modificarán las propiedades de la silicagel obtenida. Con este proceso se obtiene un producto granular y vítreo.

Si se desea un producto en forma de pequeñas esferas, se trata de acortar el tiempo de gelificación modificando convenientemente el pH de la mezcla silicato-ácido. El hidrogel se hace luego, rotar en una paila convenientemente calefaccionada con lo cual se completa la gelificación en forma de pequeñas perlititas. Estas esferitas son luego lavadas y secadas en la forma convencional.

#### 2. Proceso gel en suspensión

Consiste en mezclar el silicato de sodio y el ácido sulfúrico en un pH y una concentración de sílice adecuados para que precipite inmediatamente el hidrogel. El proceso puede ser tipo "batch" o semicontínuo. El hidrogel de sílice puede ser luego lavado con un



secado previo o sin él. El secado final se hace generalmente en un se  
cadero del tipo "spray". Este tipo de producto es usado generalmente  
para base de catalizadores.

#### Consumo de ácido y otros insumos

El consumo estimado para producir 1 tonelada de silicagel es:

Silicato de sodio (  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} = 3$  ): 850 kg  
Acido sulfúrico (como 100%): 680 kg

#### Diferencias en consumos específicos en las diversas tecnologías

No las hay, en ambas el consumo de ácido es aproximadamente 0,68 kg/kg.

#### Características y calidad del ácido y otros insumos

Se debe usar ácido sulfúrico de calidad técnica y del 98%, contenien-  
do sólo trazas de hierro y metales pesados.

#### Consumo del producto en el país (toneladas):

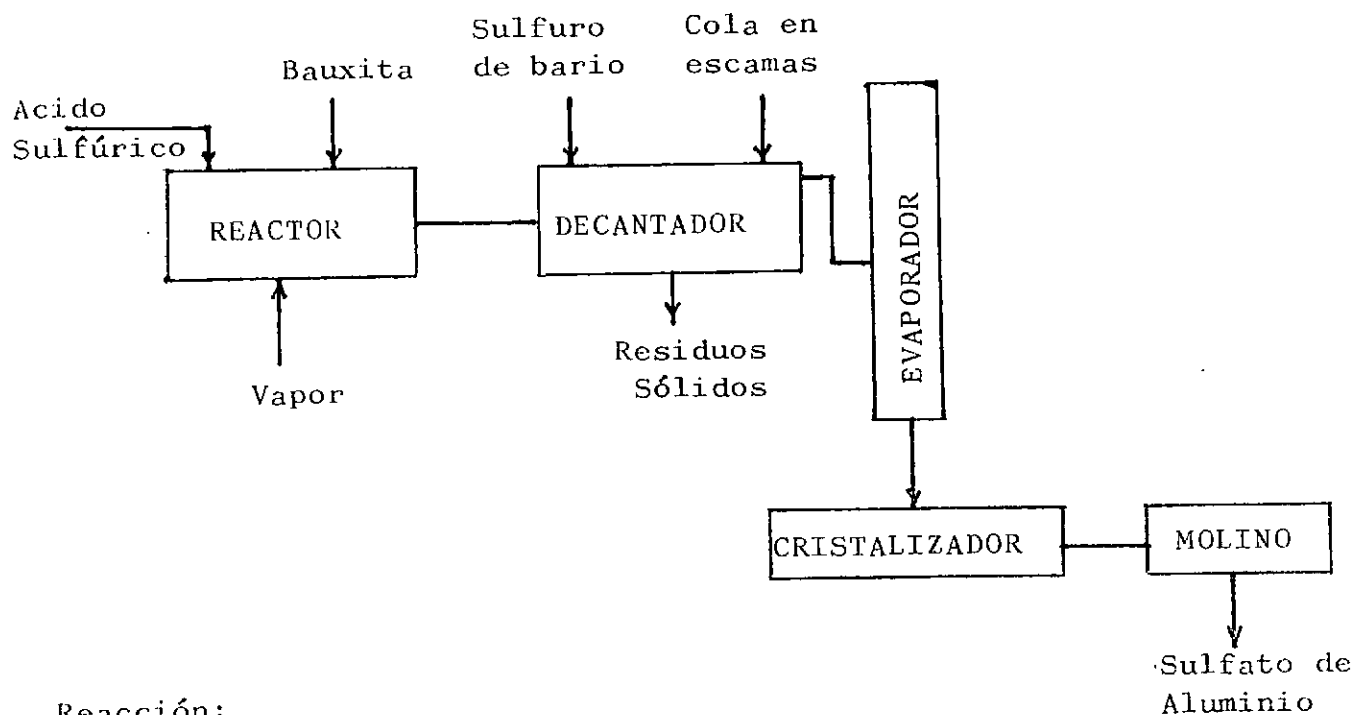
<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1978	180	620	-	800
1979	130	560	-	690
1980	90	100 (*)	-	400 (**)

(\*) hasta junio de 1980

(\*\*) valor estimado

## SULFATO DE ALUMINIO

### Obtención a partir de bauxita



Reacción:



Rendimiento: 92%

Materiales necesarios para obtener 1 tonelada de sulfato de aluminio (17% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):

Bauxita (55% de $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):	0,304 ton
Acido sulfúrico (60° Bé):	0,520 ton
Sulfuro de bario (70% Ba S):	0,006 ton
Cola en escamas:	0,0002 ton

### Proceso

El sulfato de aluminio es producido por reacción del ácido sulfúrico sobre la bauxita, un mineral de alúmina hidratada que se encuentra

en la naturaleza y cuya fórmula aproximada es la siguiente  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El material extraído de las minas varía en composición y generalmente contiene de 1 a 3 moléculas de agua más algunas impurezas tales como hierro, sílice, titanio y selenio. El contenido de óxido de aluminio soluble en una bauxita típica varía desde 52 a 57% y puede llegar a contener entre 1 a 10% de óxido férrico.

El mineral de bauxita cruda es molido para convertirlo en un polvo fino (el 80% debe pasar una malla 200) y cargado dentro de un reactor abierto de acero revestido con plomo. Se agrega ácido sulfúrico de 60° Bé mientras se agita toda la masa, usando un agitador de paletas, aire o vapor vivo. La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 105-110°C por inyección de vapor vivo o por medio de un serpentín calefactor revestido en plomo.

La bauxita se carga en exceso, en cantidad tal de tener un exceso de 0.1 a 0.2% de óxidos solubles de aluminio. Para completar la reacción hacen falta de 15 a 20 horas. Transcurrido este tiempo se carga un reductor para reducir el hierro (sulfato férrico) a una sal ferrosa que es incolora. El reductor más comunmente usado es el sulfuro de bario en forma de ceniza negra, aunque se pueden usar otros reductores tales como sulfuro de sodio, sulfuro de hidrógeno, bisulfato de sodio o dióxido de azufre. Si la operación se efectúa por batches, se deja decantar la carga en tanques especiales. Algún material coagulable tal como almidón en escamas u otro similar, se agrega para remover el material finamente dividido, que está suspendido en los licores sobrenadantes. Estos licores son eliminados y el material decantado es lavado varias veces. Los lavados se reúnen con el licor previamente decantado y se envían a los concentradores.

El proceso se realiza generalmente en forma continua usando una

batería combinada de reactores con decantadores. Una variación común de este proceso es el procedimiento Dorr el cual utiliza mecanismos agitadores en serie para realizar la reacción. Los reactivos son intensamente mezclados y calentados, usando agitadores mecánicos y vapor vivo. En el último reactor se agrega sulfuro de bario para reducir el sulfato férrico. La mezcla de reacción es enviada a través de una serie de espesadores que operan en contracorriente y que eliminan los materiales no disueltos. Al mismo tiempo se va lavando el material de residuo de modo tal que no contenga sulfato de aluminio cuando sea descartado. Como coagulante se agrega almidón en el primer espesador. La solución clarificada de sulfato de aluminio, que proviene desde el sistema de decantación en contracorriente, se concentra en un evaporador abierto y revestido en plomo, calefaccionado con un serpentín por el que circula vapor. La densidad pasa desde 35° Bé que contiene la alimentación hasta 59 o 62° Bé del producto concentrado. La solución concentrada es enviada a unos recipientes de hierro de poca profundidad o sinó a una superficie de enfriamiento. El líquido solidifica rápidamente y cuando está frío es pulverizado a un polvo de tamaño uniforme para su empaque.

El sulfato de aluminio comercial generalmente contiene 13 moléculas de agua de las 18 que teóricamente debiera tener. También es usual que en la forma básica contenga exceso de alúmina. El sulfato de aluminio anhidro puede obtenerse por deshidratación.

De acuerdo a la información suministrada en O.S.N. el consumo de sulfato de aluminio para tratamiento sanitario es de 90.500 ton/año y el consumo total, incluyendo otros usos (industria del papel, etc.) asciende a 135.000 toneladas anuales.

## SULFATO DE AMONIO

El sulfato de amonio se obtiene fundamentalmente por tres métodos:

- a. Tratamiento de gases de coquería
- b. A partir de amoníaco sintético
- c. Como co-producto de otros procesos, fundamentalmente caprolactama y metacrilato de metilo (ver estos productos)

Se describen aquí los dos primeros procesos:

### a. Tratamiento de gases de coquería

El sulfato de amonio se produce como coproducto de las plantas de coquería, por reacción de ácido sulfúrico con el amoníaco de los gases residuales. En el proceso común de coquificación a alta temperatura, 15 a 20% del nitrógeno del carbón aparece en el gas residual como amoníaco, correspondiendo a aproximadamente 2,7 kg de amoníaco por tonelada de carbón.

Hay diversos métodos para la purificación de los gases y recuperación de amoníaco. Estos métodos son similares en varios aspectos: en la mayoría de los casos los gases calientes de los hornos se preenfrian y se pasan por baño ácido (saturador). En un proceso típico, los gases, luego de separarles el agua y productos pesados, se calientan a 65-70°C y se hacen burbujear bajo la superficie de una solución de ácido sulfúrico al 5-10%, contenida en un saturador recubierto de plomo. A intervalos se agrega ácido sulfúrico 60° Bé para mantener la concentración necesaria.

Los cristales de sulfato de amonio se depositan en el fondo, se lavan y secan.

El rendimiento de sulfato de amonio es de 11,5 kg por tonelada de

carbón que contiene 1 a 1,5% de nitrógeno. A su vez se requieren 0,76 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de sulfato de amonio.

b. A partir de amoníaco sintético

El método típico para obtener sulfato de amonio a partir de amoníaco sintético, siendo los rendimientos prácticamente los teóricos (0,74 kg de ácido sulfúrico y 0,26 kg de amoníaco por kg de sulfato de amonio). El amoníaco anhidro se disuelve en agua y se bombea como una solución al 18-26% al reactor, donde encuentra una corriente de ácido sulfúrico. Luego se siguen los pasos descriptos de cristalización, lavado y secado.

El consumo aparente de sulfato de amonio ha sido (ton):

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1974	45.182	-	-	45.182
1975	34.910	-	-	34.910
1976	38.971	26	-	38.997
1977	40.650	55	50	40.655

### SULFATO DE ANTIMONIO

El ácido sulfúrico concentrado disuelve el óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). De esta solución es posible cristalizar el sulfato de antimonio.

$(\text{SO}_4)_3\text{Sb}_2$ , sal que se hidroliza rápidamente.

El consumo específico es 0,58 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de sulfato de antimonio.

Esta sal se usa en explosivos. No se elabora en el país y no se han detectado importaciones.

### SULFATO DE BARIO

El uso de ácido sulfúrico en la producción de sulfato de bario es prácticamente despreciable en escala comercial, ya que todas las sales de bario se obtienen a partir del sulfato de bario natural (barita).



### SULFATO DE BERILIO

El sulfato de berilio ( $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) cristaliza de sus soluciones y puede ser purificado, lavado y separado fácilmente. Se prepara por disolución del hidróxido de berilio en ácido sulfúrico.

Se utiliza como producto intermedio en la fabricación de óxido de berilio de elevada pureza, necesario en artículos cerámicos para la industria nuclear y electrónica. El sulfato de berilio, al calentarlo cuidadosamente a  $900^\circ\text{C}$  en una atmósfera reductora, produce óxido de berilio de elevada pureza.

El consumo específico es de 0,43 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Esta sal no se fabrica en nuestro país y no se han detectado importaciones (no posee partida específica en la NADI).

## SULFATO DE CADMIO

Se obtiene un sulfato de cadmio hidratado ( $3\text{SO}_4\text{Cd} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) por tratamiento con ácido sulfúrico del cadmio metálico, el óxido, sulfuro o carbonato de calcio. La sal del hidrato se separa por enfriamiento o concentración.

El sulfato de cadmio anhidro ( $\text{SO}_4\text{Cd}$ ) se obtiene por reacción por fusión del cadmio o por reacción del sulfato de dimetilo con el correspondiente nitrato, carbonato, haluro u óxido finamente molido.

Se comercializan ambas formas de sulfato de cadmio: la sal hidratada y la anhidra.

El consumo específico es de 0,40 kg de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  100% por kg. de sal hidratada.

El sulfato de cadmio se usa en tratamientos antihongos, para obtener cadmio metálico por electrólisis de sus sales, para elaborar pigmentos en base a sulfuros y jabones como estabilizantes para polímeros vinílicos. Se utiliza también como electrolito en la pila de Weston y otras y en baños electrolíticos.

El sulfato de cadmio no se fabrica en la República Argentina y no se han detectado importaciones (no posee partida específica en la NADI).

## SULFATO DE ZINC

El sulfato de zinc se prepara por lixiviación de minerales concentrados tostados de zinc con ácido sulfúrico, filtrando el residuo y tratando la solución con polvo de zinc para eliminar metales pesados, tales como el cadmio. Luego del filtrado, el líquido claro se evapora, cristalizando el sulfato de zinc que se separa por filtrado o centrifugado.

Los líquidos provenientes de procesos de galvanizado se usan también como fuentes de zinc para fabricar el sulfato. El consumo específico de ácido sulfúrico 100% es de 0,64 kg por kg de sulfato de zinc.

Los principales usos del sulfato de zinc son: la fabricación de rayón y en agricultura como fertilizante y para curar ciertas enfermedades de las plantas.

La producción local de sulfato de zinc es del orden de 300/800 toneladas anuales. No se han detectado importaciones.

### SULFATO COBALTOSO

Cuando se disuelven en ácido sulfúrico diluído el óxido, hidróxido o carbonato cobaltoso, se obtiene una solución acuosa de sulfato cobaltoso, que cristaliza como heptahidrato ( $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Esta sal muestra menos tendencia a alterar su composición por delicuescencia o deshidratación que las correspondientes cloruro o nitrato y es preferida por lo tanto en muchas aplicaciones. La sal  $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aparece en la naturaleza como el mineral bieberita.

El consumo específico es 0,37 kg de ácido sulfúrico puro por kg de  $\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

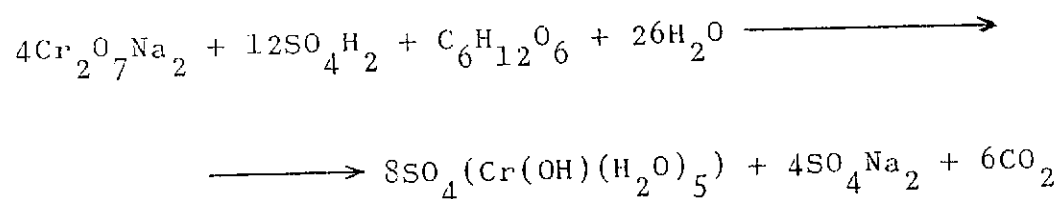
El sulfato cobaltoso encuentra aplicaciones en la industria cerámica, en la elaboración de pigmentos, esmaltados y revestimientos metálicos.

No se fabrica en el país y no hay importaciones.

## SULFATO BASICO DE CROMO

El sulfato básico de cromo se produce para ser usado como agente de curtido de cueros. Se prepara por reducción del bicromato de sodio, en presencia de ácido sulfúrico. Se obtiene un sólido que contiene además sulfato de sodio, ácidos orgánicos (si se usa un carbohidrato como agente reductor) y tal vez varios aditivos como el sulfato de aluminio. Tales productos se venden generalmente como mezclas con marca registrada, sin composición determinada, especificándose sólo el contenido de óxido de cromo y la "basicidad".

La solución de bicromato se coloca en un tanque construido de material resistente a los ácidos e equipado con un agitador. Si se desea un producto "1/3 básico", se agrega ácido sulfúrico en cantidad equivalente al sodio para obtener sulfato de sodio y 1/3 equivalentes al cromo como sulfato crómico normal. Se agrega lentamente glucosa u otro azúcar, hasta que la reducción sea completa. La reacción es altamente exotérmica y debe ser llevada a cabo lentamente. Si se usa glucosa comercial, la ecuación teórica para un producto "1/3 básico" es:



Sin embargo, no toda la glucosa se oxida completamente, ni la fórmula dada representa el estado exacto del complejo crómico, puesto que ocurren hidrólisis, polimerización y la incorporación de sulfato y residuos orgánicos en el complejo de cromo.

Se necesitan aproximadamente 0,72 kg de ácido sulfúrico 100% por

kg de sulfato básico de cromo puro.

Este sulfato se puede obtener también por reducción directa del bicromato de sodio con anhídrido sulfuroso.

El consumo aparente en nuestro país es el siguiente:

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1974	40.300	-	-	40.300
1975	36.600	-	-	36.600
1976	50.500	-	-	50.500
1977	53.800	-	-	53.800

SULFATO FERRICO  $(SO_4)_3 Fe_2$

El sulfato férrico se prepara por la oxidación del sulfato ferroso o por la acción de ácido sulfúrico sobre polvo de óxido férrico ( $Fe_2O_3$ ) recuperado de hornos de tostación de cobre.

Sus principales usos son la preparación de alumbres férricos y otras sales y pigmentos de hierro y como coagulante en la purificación de aguas.

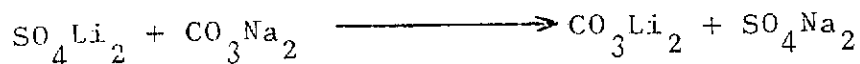
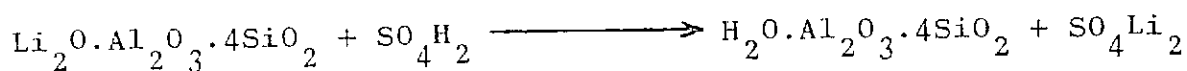
El consumo específico es de 0,75 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de sulfato férrico.

No se detectó producción local ni tampoco importaciones.

## SULFATO DE LITIO

El espomudeno ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), el mineral de litio más abundante, es la materia prima para la fabricación de carbonato de litio, siendo el sulfato de litio el producto intermedio. El espomudeno se encuentra solamente en una matriz compleja llamada pegmatita, que es una mezcla de cristales de cuarzo, feldespato, espomudeno y mica. Luego del tratamiento del mineral con calor y ácido sulfúrico, el litio se extrae como sulfato soluble en agua, que a su vez se trata con carbonato de sodio para obtener el carbonato de litio.

La forma natural de espomudeno (la forma  $\alpha$ ), contiene 8% de  $\text{Li}_2\text{O}$  en estado puro. Los trozos de mineral, que contienen en general 3 a 5% de  $\text{Li}_2\text{O}$  se alimentan a un horno rotativo y se calienta a  $1.100^\circ\text{C}$ . En el horno la forma  $\alpha$  de espomudeno se convierte en la  $\beta$ . El mineral luego se enfría a  $66^\circ\text{C}$  y se muele. El mineral, finalmente molido, se trata con ácido sulfúrico 66° Bé (230 kg por tonelada de mineral) y se calienta a  $250^\circ\text{C}$  en un reactor rotativo.



El sulfato de litio se lixivia con agua en un tanque. El exceso de ácido sulfúrico se neutraliza con carbonato de calcio.

La solución de  $\text{SO}_4\text{Li}_2$  se filtra, se trata con sal y carbonato de sodio para eliminar Mg y Ca y se vuelve a filtrar. Al filtrado se le ajusta el pH a 7,0-7,5 para precipitar Fe y Al y se concentra la solución hasta un contenido de 20% de  $\text{SO}_4\text{Li}_2$ . La solución se trata entonces con carbonato de sodio a  $90^\circ\text{C}$  para precipitar el  $\text{CO}_3\text{Li}_2$ , que se purifica por sucesivos pasos de recristalización.



Los consumos son los siguientes, por kg de carbonato de litio:

Espomudeno (4% $\text{Li}_2\text{O}$ ):	7,0 kg
Acido sulfúrico (66° Bé):	1,75 kg
Carbonato de sodio (58% $\text{Na}_2\text{O}$ ):	1,04 kg
Carbonato de calcio:	0,47 kg

El sulfato de litio se utiliza en productos farmacéuticos.

No se fabrica en el país ni hay importaciones.

## SULFATO DE MAGNESIO

El sulfato de magnesio,  $\text{SO}_4\text{Mg}$ , no puede obtenerse a partir de soluciones, sino por deshidratación de uno de los hidratos. Los hidratos más conocidos son el monohidrato ( $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y el heptahidrato ( $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) que se encuentran en la naturaleza como los minerales kieserita y epsomita, respectivamente.

Los grados técnicos de sulfato de magnesio se preparan a partir de varias materias primas, incluyendo kieserita natural ( $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), langbeinita ( $\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{SO}_4\text{Mg}$ ), brucita ( $(\text{HO})_2\text{Mg}$ ), barros de hidróxido de magnesio, salmueras de desecho de la producción de cloruro de potasio, salmueras naturales, concentrados de agua de mar y magnesita.

Los grados más puros de sulfato de magnesio (sal de Epson) se obtienen por neutralización de  $\text{OMg}$  ó  $(\text{HO})_2\text{Mg}$  con ácido sulfúrico. Se agrega un exceso de  $\text{OMg}$  para precipitar el hierro y otras impurezas. La solución se filtra y se concentra hasta un peso específico de 1,35. Al enfriar precipita el  $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Los consumos específicos de  $\text{OMg}$  y ácido sulfúrico 100% son 0,17 kg y 0,41 kg por kg de  $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

La producción de sulfato de magnesio a partir de epsomita y pikerin-gita ( $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ), alcanzó a 7.801 toneladas y 1.800 toneladas en 1978 y 1979 respectivamente. No se detectan importaciones.

### SULFATO MERCURIOSO

El sulfato mercurioso ( $\text{SO}_4\text{Hg}_2$ ) puede separarse por agregado de ácido sulfúrico diluído a una solución acidificada de nitrato mercurioso y por lavado del precipitado con ácido sulfúrico diluído.

Puede prepararse también por electrólisis de ácido sulfúrico diluído sobre una capa de mercurio que actúa como ánodo.

El uso principal del sulfato mercurioso es como componente de células standard, tales como las de Clark y Weston.

El consumo específico es de 0,20 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de sulfato mercurioso.

No se fabrica en el país y no hay importaciones.

### SULFATO MERCURICO

El sulfato mercurico ( $\text{SO}_4\text{Hg}$ ) se prepara por reacción de una pasta de óxido mercurico con la cantidad calculada de ácido sulfúrico. Los cristales de sulfato se filtran y se secan.

Aparte de su uso ocasional como catalizador, el sulfato mercurico ha sido empleado, junto con cloruro de sodio, para extraer oro y plata de piritas tostadas.

El consumo específico es de 0,33 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de sulfato mercurico.

No se fabrica en el país no habiendo tampoco importaciones.

### SULFATO DE NIQUEL

La disolución de carbonato u óxido de níquel en ácido sulfúrico, seguido por un proceso de concentración, produce la cristalización de sulfato de níquel:  $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

El heptahidrato forma sales dobles tales como  $(\text{SO}_4)_2\text{Ni}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que es isomorfa con la sal de Mohr y se utiliza en electrodeposición.

El sulfato de níquel como tal se emplea en la fabricación de catalizadores de níquel, en niquelado e impresión de telas.

El consumo específico es 0,37 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de  $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### SULFATO BASICO DE PLOMO

Los sulfatos básicos de plomo ( $\text{SO}_4\text{Pb} \cdot 0\text{Pb}$  a  $\text{SO}_4\text{Pb} \cdot 40\text{Pb}$ ) se preparan por reacción de litargirio ( $0\text{Pb}$ ) y ácido sulfúrico en suspensión acuosa. La reacción se completa por la acción del calor y por la presencia de pequeñas cantidades de ácidos nítrico o acético. El sólido blanco resultante se recupera por filtración y secado.

Se prepara también en escala industrial por el tostado en hornos flash de galena de alta pureza finamente molida o quemando plomo pulverizado en una atmósfera diluída de  $\text{SO}_2$  en hornos especialmente diseñados.

El consumo específico de ácido sulfúrico 100% y litargirio por kg de un sulfato básico tipo  $\text{SO}_4\text{Pb} \cdot 0\text{Pb}$  es de 0,20 y 0,45 kg, respectivamente.

Los sulfatos básicos de plomo se pueden usar como pigmentos de pinturas y estabilizantes para materiales plásticos.

Los sulfatos básicos de plomo no se fabrican en la República Argentina y no se han detectado importaciones.

## SULFATO DE POTASIO

El sulfato de potasio se obtiene a partir del mineral langbeinita ( $\text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{SO}_4\text{Mg}$ ). Se obtiene también de salmueras, a partir de sulfato de sodio y cloruro de potasio.

En casos en que el ácido clorhídrico sea un material valioso, puede obtenerse mediante la siguiente reacción:



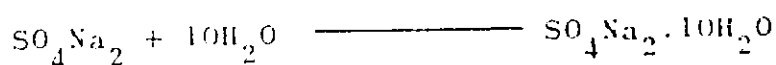
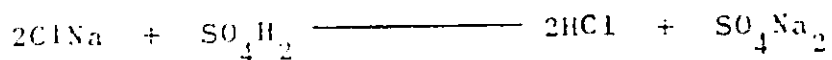
El equilibrio se desplaza hacia la derecha, evaporizando el ácido clorhídrico a altas temperaturas en equipos destinados a la fabricación de sulfato de sodio. En este caso el consumo específico es de 0,63 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de sulfato de potasio.

Además de su uso como fertilizante, se emplea en la fabricación de alumbre y en la elaboración de látices SBR.

No se detectó producción local. La importación (si la hay, pues aparece en conjunto con otros sulfatos) es en cantidades mínimas.

## SULFATO DE SODIO

La principal fuente de sulfato de sodio es el proceso sal-ácido sulfúrico, para la producción de ácido clorhídrico. El sulfato de sodio es un subproducto. Las reacciones químicas involucradas son:



Cloruro de sodio y ácido sulfúrico 66° Bé (en ligero exceso) se cargan a un horno equipado con un agitador (horno Mannheim), donde se calienta lentamente la masa reaccionante a una temperatura justo por debajo del punto de fusión (543°C). Se desprende cloruro de hidrógeno que se lleva, a través de un sistema de enfriamiento y condensación, a absorbedores. El sulfato de sodio se descarga continuamente de la periferia del horno.

Si se desea obtener la sal de Glauber (sulfato de sodio decahidratado), el sulfato de sodio en bruto se disuelve en agua caliente para obtener una solución 32° Bé. Se agrega carbonato de sodio o cal para neutralizar el exceso de ácido sulfúrico y precipitar el hierro y la alúmina. El precipitado se deja decantar y el licor claro sobrenadante se bombea a un cristalizador. El barro de la fase inferior se filtra y el filtrado enviado también a un cristalizador. La torta filtrada se descarta. Luego de cristalizar la sal de Glauber se almacena en depósitos cerrados para evitar la desecación. Los licores madres se devuelven al tanque de la solución para su reproceso. Para que los cristales sean incoloros, el licor de cristalización debe ser ligeramente ácido. El ácido libre en el producto final será del orden de 0,01%.



Los consumos específicos por kg de sulfato de sodio (anhidro) son los siguientes:

Sal:	0,835 kg
Ac. sulfúrico(100%):	0,75 kg
Carbón:	0,59 kg

Se obtienen 1.575 kg de ácido clorhídrico (20° Bé) por kg de sulfato de sodio anhidro.

Otras fuentes muy importantes de obtención de sulfato de sodio son a partir de sales naturales, que pueden contener cantidades variables de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  y por recuperación de baños de rayon viscosa (se produce 1,1 kg de sulfato de sodio por kg de rayon). Se obtiene también sulfato de sodio como subproducto en la producción de sales de cromo y fenol por el proceso de sulfonación.

En la República Argentina se produce por calcinación del sulfato de sodio decahidratado, proveniente éste de depósitos naturales o de recuperación de otras producciones químicas como subproducto.

Consumo aparente (expresado en toneladas de producto anhidro):

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1974	10.544	-	-	10.544
1975	10.324	-	-	10.324
1976	13.006	-	-	13.006
1977	12.888	-	-	12.888

### SULFATO DE VANADILO

El sulfato de vanadilo ( $\text{SO}_4\text{VO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) puede obtenerse por la reducción del  $\text{V}_2\text{O}_5$  con  $\text{SO}_2$  en ácido sulfúrico.

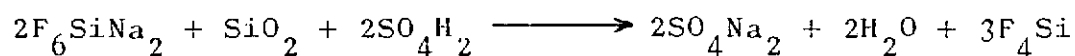
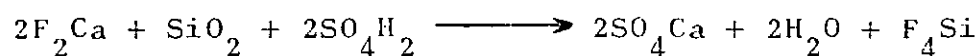
Se utiliza como mordiente, en la fabricación de negro de anilina y en cerámica.

No se ha detectado su uso en la República Argentina.

## TETRAFLUORURO DE SILICIO

El tetrafluoruro de silicio o tetrafluorsilano ( $\text{F}_4\text{Si}$ ) es un gas que sólo se comercializa en pequeñas cantidades en los países industrializados, pues su uso es muy limitado y el manejo y transporte del gas a presión sería demasiado costoso.

Se puede obtener por reacción de ácido sulfúrico con fluoruros o fluorsilicatos:



Los consumos específicos de ácido sulfúrico 100% y  $\text{F}_2\text{Ca}$  por kg de  $\text{F}_4\text{Si}$  son 1,58 y 1,98 kg, respectivamente.

La fuente principal de obtención del tetrafluoruro de silicio es en los gases residuales de las plantas elaboradoras de fertilizantes fosfatados. Se recupera como ácido fluorsilícico o fluorsilicato.

Los usos directos del  $\text{F}_4\text{Si}$  son muy pocos, pero es una fuente de ácido fluorsilícico y fluorsilicatos metálicos. Estos se utilizan en fluorización de agua en fabricación de criolita.

## ACIDO CITRICO

El ácido cítrico se obtiene a partir de melazas de remolacha o de caña de azúcar conteniendo porcentajes variables de azúcar entre 52 y 57% en peso. Con este objeto se usan sistemas de fermentación que pueden ser en bandejas (actualmente en desuso) o a micelio sumergido. Los organismos que se usan pueden ser diversas variedades de hongos aunque los más usados son cepas seleccionadas de *aspergillus niger*. La literatura describe varios métodos de este proceso biológico (Prescott y Dunn, Microbiología Industrial, Tercera Edición, 1962, pág. 560 á 606). En esta fase del proceso el consumo de ácido sulfúrico es nulo o muy reducido y la descripción de todas las etapas del proceso biológico excede los alcances de este estudio, por lo que para profundizar en detalles técnicos se remite al lector a la precitada bibliografía.

En la actualidad se menciona en algunas publicaciones, métodos de fermentación usando carbohidratos ó hidrocarburos alifáticos y algunas levaduras de las variedades candida como elemento biológico. Como dato ilustrativo se consigna que la duración de la fermentación es de 5 a 7 días y los rendimientos de conversión del azúcar en ácido cítrico oscilan entre 62 y 72%, dependiendo de las materias primas utilizadas como suministradoras de glúcidos y los microorganismos empleados para la fermentación.

Respecto de la fase química, el proceso de producción de ácido es aproximadamente como sigue:

El caldo fermentado se filtra por medio de un filtro rotativo con vacío, el hongo (micelio) es descartado o utilizado convenientemente como fertilizante o nutriente para animales. El filtrado se

deja decantar durante algunas horas y a una temperatura entre 80 y 90°C, se agrega una lechada de cal (dos partes de lechada por cada parte de licor aproximadamente). El citrato de calcio formado se separa por medio de un filtro; el filtrado se descarta.

El citrato se trata luego con ácido sulfúrico concentrado con lo cual el cítrico queda en solución y el calcio en forma de yeso se descarta. La solución conteniendo cítrico se decanta para eliminar restos de yeso, se trata con carbón, se filtra y se concentra en evaporadores al vacío. El ácido cítrico cristaliza anhidro o hidratado de acuerdo a la forma como se haya conducido la concentración. Los cristales se separan por medio de una centrífuga, se secan y se fraccionan. Los licores madres tratados convenientemente se reciclan al proceso de los que se cosechan nuevas cantidades de ácido cítrico. El rendimiento de este proceso referido al ácido cítrico contenido en el caldo fermentado oscila entre 75 y 85%.

El consumo específico de ácido sulfúrico 98% es de 1 ton/ton de ácido cítrico. Otros consumos importantes son:

melazas:	3,800	ton/ton	ác. cítrico
cal viva:	0,500	"	" "
carbón	0,200	"	" "

Un perfil aproximado del consumo de ácido cítrico en los Estados Unidos durante el año 1978 es como sigue:

bebidas sin alcohol:	60%
productos farmacéuticos:	18%
citrato de sodio y otros ésteres:	10%
cosmética	2%
otros productos industriales:	<u>10%</u>
<u>Total:</u>	100%

Algunos autores estiman que la mínima capacidad de producción para llegar a costos competitivos es de 2000/2200 toneladas anuales de ácido cítrico.

El costo de instalación de una planta de esta magnitud está estimado entre 2,6 y 3,5 dólares por kg de capacidad anual instalada.

En la República Argentina hay una planta de producción de Laboratorios Pfizer, instalada en Moreno y con una capacidad de producción cercana a las 1000 toneladas anuales.

El principal competidor del ácido cítrico es el tartárico y, eventualmente pueden mencionarse el fumárico y el málico.

El mercado de ácido cítrico en la República Argentina se puede estimar entre 900 y 1.200 toneladas anuales.

Desde mediados del año 1975 no se produce en el país y los últimos datos disponibles sobre importación, indican que en 1979 se importaron 968 toneladas.

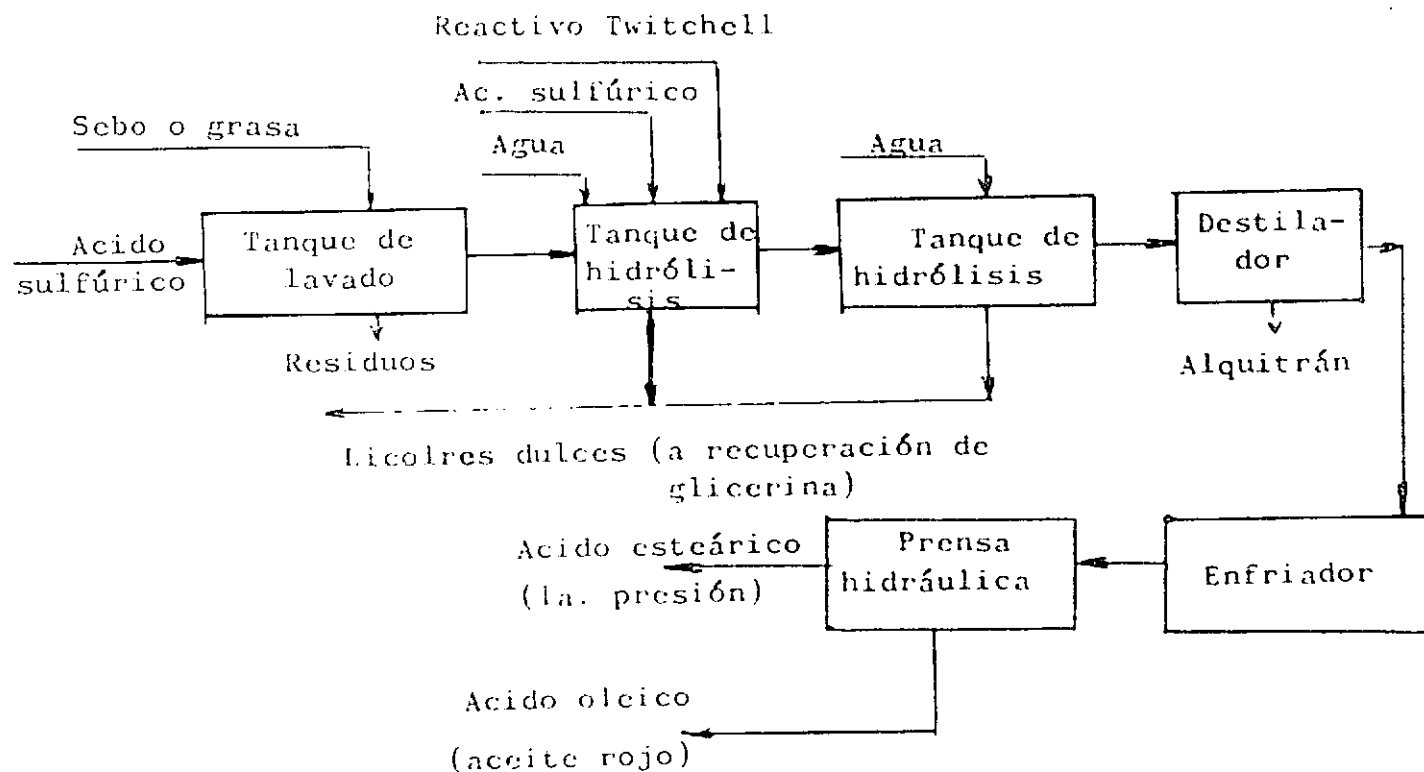
## ACIDO ESTEARICO

El ácido esteárico es el más importante de los ácidos grasos. Se encuentra naturalmente en grasas animales y vegetales.

Los procesos de producción dependen de la materia prima usada y de la calidad del producto deseado. De cualquier modo la producción de esteárico incluye dos operaciones comunes:

1. Hidrólisis de la grasa o aceite para producir una mezcla de ácidos grasos y glicerina, seguida por una separación de los dos productos y
2. Purificación y separación de la mezcla de ácidos grasos en dos o más productos.

El siguiente flow sheet muestra uno de los procesos más comunes para la producción de ácidos grasos, aún cuando no sea uno de los métodos más modernos. El mismo es conocido como método de Twitchell:



Grasas y sebos son las materias primas más comunes para producción de ácido esteárico. Cualquiera de ellas rinden cantidades razonables de esteárico.

La grasa y el sebo son lavados con ácido sulfúrico concentrado para eliminar albúminas y otros materiales que podrían envenenar al catalizador.

La grasa es luego mezclada con 25/30% de agua (en peso), alrededor de 1% de reactivo de Twitchell (que es un ácido sulfónico aromático que actúa como catalizador) y un 0,5% de ácido sulfúrico.

Luego se calienta de 24 a 36 horas usando vapor vivo para hidrolizar las grasas. Las aguas glicerinosas (llamadas licores dulces) son extraídas y su volumen reemplazado con agua. Esta operación se repite de 2 a 4 veces. El rendimiento de la hidrólisis supera el 90%. La glicerina es posteriormente recuperada y purificada de los licores dulces.

Los ácidos grasos que muestran un color oscuro son destilados por arrastre con vapor o con vacío en un equipo de destilación batch.

La composición típica de la mezcla de ácidos obtenidos es 40-50% de ácidos saturados (palmítico y esteárico principalmente) hasta 10% de maleico y 40-45% de ácido oléico.

Para separar los sólidos y los ácidos saturados de los no saturados, el producto destilado es enfriado. El producto sólido es retirado, cargado en bolsas de arpillera y prensado hidráulicamente. El líquido que fluye, conocido como aceite rojo, es ácido oleico comercial y el sólido es ácido esteárico de primera presión (aunque realmente contiene 55% de palmítico y 45% de esteárico, con un índice de iodo de 9 a 14).

Si el producto obtenido es prensado nuevamente en una prensa con vapor se obtiene ácido esteárico de segunda presión. El prensado se puede



repetir usando mayores temperaturas.

Los cambios típicos en la composición del ácido con cada prensado son como sigue:

	<u>ácido palmítico %</u>	<u>ác. oleico %</u>	<u>ác. esteárico</u>
Primera presión	47	13	40
Segunda presión	51	6	42
Tercera presión	53	4	42

El ácido oleico puede ser mejorado por más destilaciones al vacío.

Materiales y servicios requeridos por tonelada de ácido esteárico

(además 1,25 ton de aceite rojo y 0,154 ton de glicerina)

grasa (conteniendo 28% ácidos grasos):	2.290 kg
reactivo de Twitchell:	22 kg
agua:	variable
vapor:	3.400 kg
electricidad:	13 kWh

A partir de grasa por separación continua con alta presión y cristalización con solventes

Primeramente se degasifica la grasa para evitar su oscurecimiento por oxidación durante el proceso. La grasa es bombeada a 60°C al fondo de una cámara de reacción o columna donde fluye agua caliente en contracorriente. La grasa fundida alimenta la entrada al reactor a través de un distribuidor el cual dispersa la grasa en gotitas para mejorar el contacto con el agua. El líquido en el medio de la columna es calentado a 260°C (750 p.s.i.) por la introducción de vapor a 300 p.s.i. en un determinado lugar de la torre. El tiempo de contacto es de 3 á 5 horas.

Los licores dulces que salen por el fondo de la columna contienen de 10 á 25% de glicerina y necesitan un ligero tratamiento antes de su concentración.

Los ácidos grasos que salen por la cabeza de la columna separadora pueden purificarse o separarse por otra destilación fraccionada o por cristalización.

Este proceso cuyo flow sheet se muestra más abajo es mucho más versátil que el método de presión descrito anteriormente, ya que este último proceso requiere determinada relación de palmítico a esteárico para que cristalice fácilmente. En el proceso continuo no existe esta limitación.

Los solventes más usados son acetona, metanol acuoso y propano líquido.

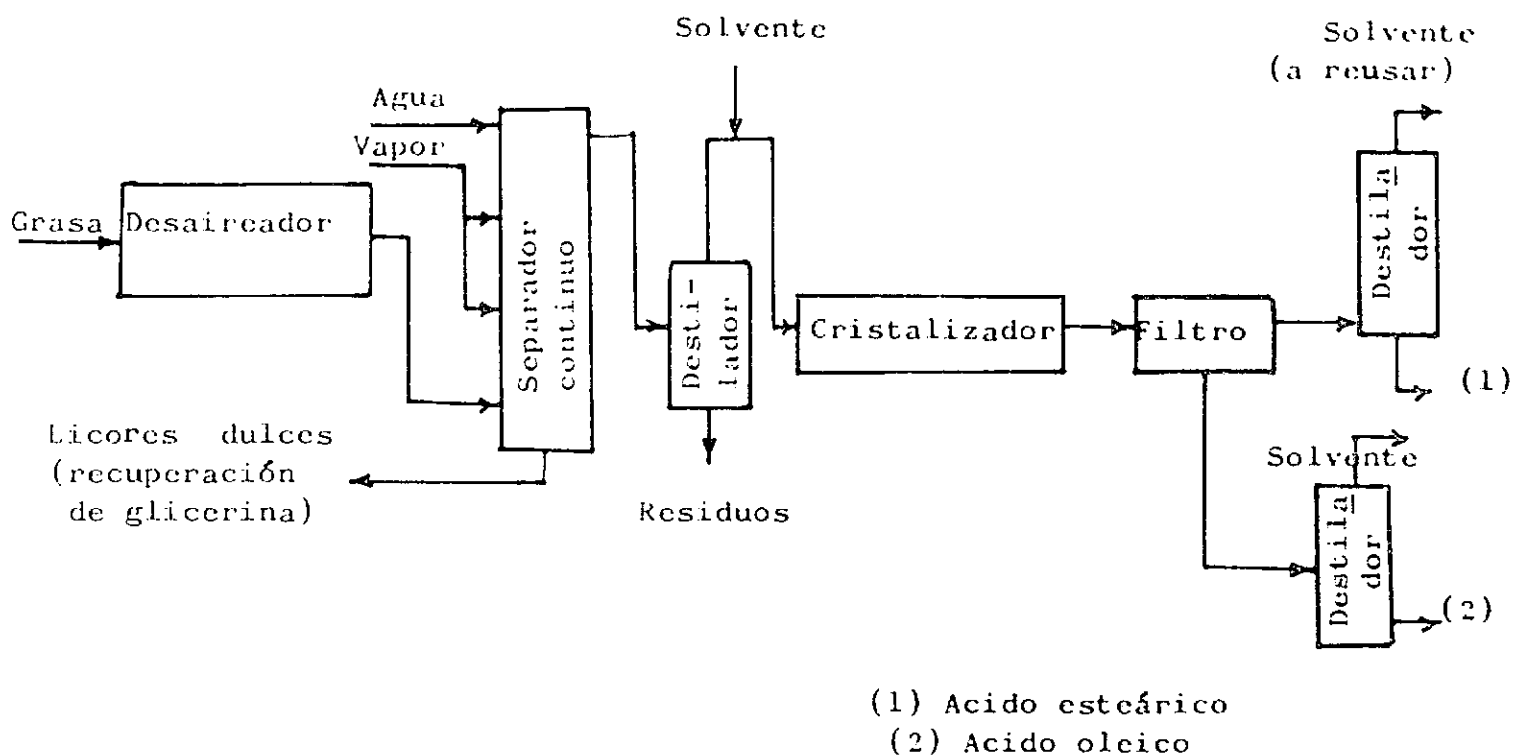
En el proceso mostrado la solución de ácido graso en metanol acuoso es bombeada a través de un cristizador multitubular en el cual la solución es enfriada indirectamente.

Los ácidos grasos saturados cristalizan y son removidos por un filtro continuo al vacío.

La torta va a un evaporador donde se recupera el solvente y queda ácido esteárico como producto en el evaporador.

La calidad del ácido obtenido es equivalente al de doble presión.

Similarmente, el ácido oleico es recuperado desde el filtrado con una pureza del 90%.



Los materiales y servicios requeridos por tonelada de ácido esteárico

(además 1,220 ton de ácido oleico y 0,160 ton de glicerina)

grasa (28% de ácidos grasos):	2.140 kg
vapor de 800 p.s.i.:	310
vapor de baja presión:	23
electricidad:	20 kWh
agua:	variable

Un perfil de consumo de ácido esteárico para los Estados Unidos muestra la siguiente tabla:

jabones:	5%
productos químicos:	15%
lubricantes:	8%

otros (comidas, sulfonados, etc.):

72%

Total: 100%

Indudablemente la producción de ácidos grasos se halla estrechamente ligada en sus aspectos económicos al suministro de materias primas y a la utilización de sus subproductos. En este caso particular la glicerina, cuya producción nacional en 1979 fué de 6.000 toneladas aproximadamente, muestra un perfil de consumo como el que sigue:

<u>RUBRO</u>	<u>TON/AÑO</u>	<u>%</u>
Pinturas y resinas	2.000	33,4
Cosmética	1.100	18,3
Celofán	1.000	16,7
Explosivos	950	15,8
Exportación	500	13,3
Varios	<u>150</u>	<u>2,5</u>
<u>Total:</u>	6.000	100,0

En el rubro de mayor consumo que es el de resinas y pinturas, la glicerina compite con el pentaeritritol, producto actualmente importado pero del que existen proyectos para producirlo localmente.

Para calcular la producción aproximada de ácido esteárico en la República Argentina tomaremos la relación anteriormente expresada de que, por cada tonelada de ácido esteárico producido, se generan 0,154 toneladas de glicerina.

Multiplicando la producción nacional de glicerina por 1/0,154 tendremos una aproximación de la producción de ácido esteárico.

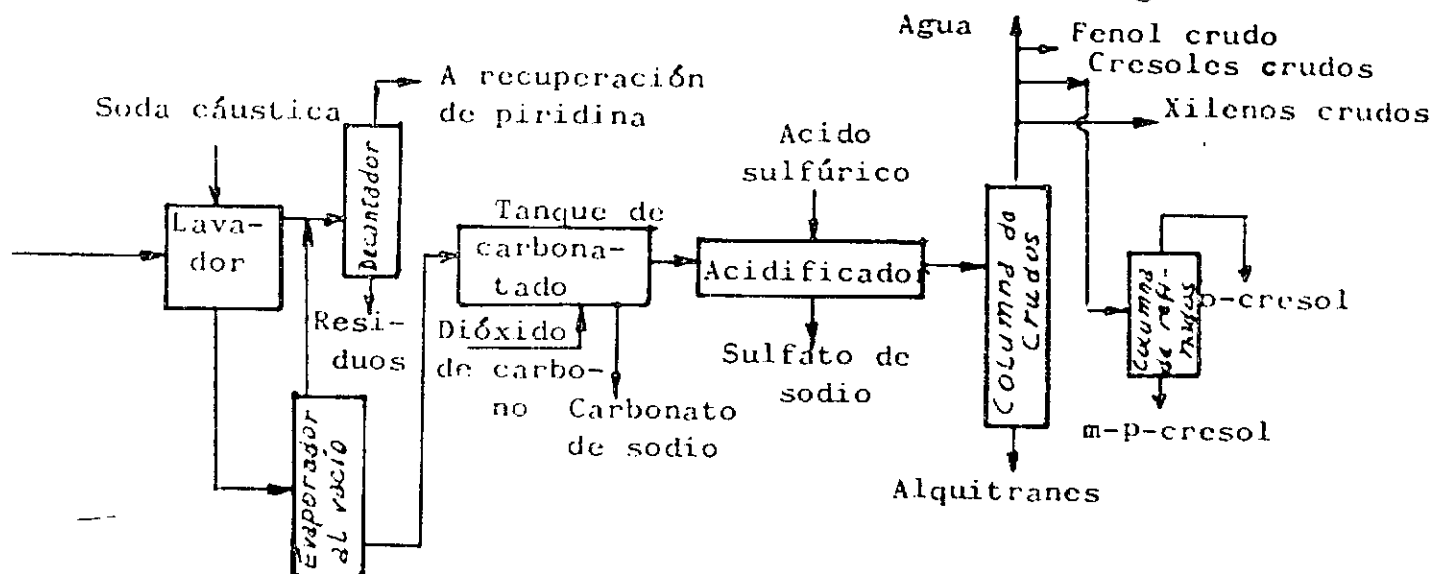
<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION GLICERINA</u> (Tons)	<u>FACTOR</u> <u>1/0,154</u>	<u>PRODUCCION ESTEARICO</u> <u>ESTIMADA (Tons)</u>
1973	5.867	6.494	38.100
1974	6.273	6.494	40.735
1975	5.792	6.494	37.615
1976	6.105	6.494	39.645
1977	5.000	6.494	32.470

Es decir que la producción nacional puede estimarse entre 35.000 y 40.000 toneladas anuales.

ACIDO CRESILICO O CRESOLES

El ácido cresílico puede obtenerse a partir de alquitrán de carbón o a partir de petróleo por crackeo de nafta.

El flow sheet para el primero de los procesos es como sigue:



El cresol o ácido cresílico es una mezcla de cresoles isómeros (o-, m-, p-cresol) y se obtiene por refinación de los llamados alquitranes ácidos. Estos ácidos comprenden los constituyentes fenólicos presentes en el alquitrán de hulla. Los componentes de la coquización del carbón producen aproximadamente 40 lts de alquitrán por tonelada de carbón. Este alquitrán es destilado y la fracción conocida como aceite medio, creosota o aceite alquitrán ácido es recogida. Esta fracción constituida por 15-20% de alquitrán es nuevamente procesada para eliminar la mayor parte de naftaleno. Los fenoles y cresoles presentes en el alquitrán entre 0,3 y 1,1% son extraídos mediante el procedimiento siguiente:

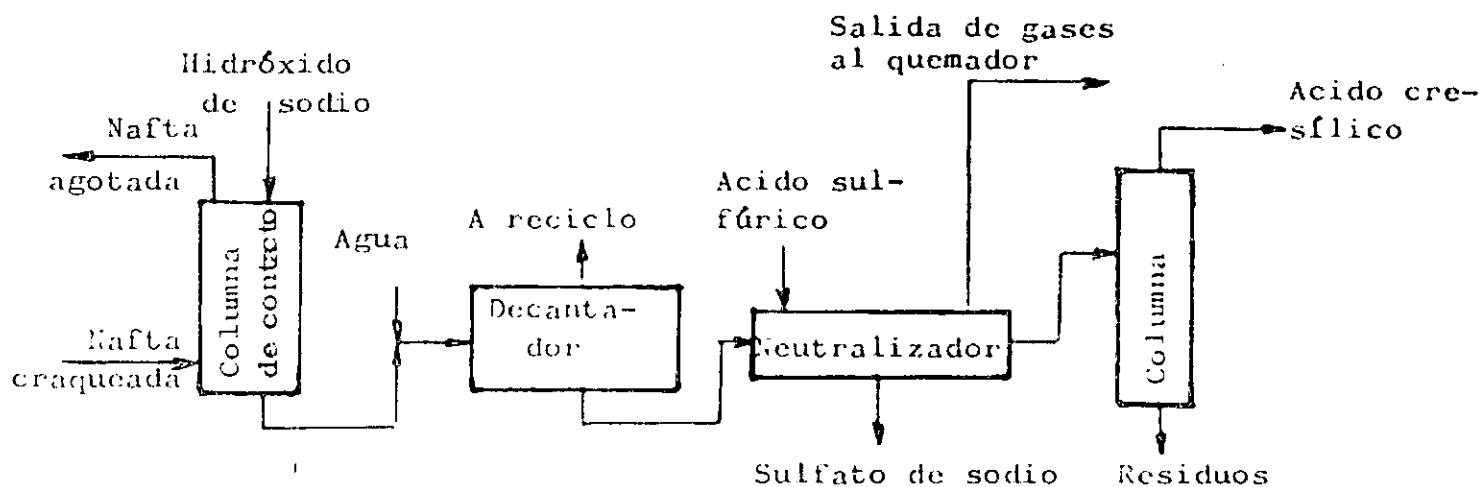
El producto remanente de la extracción del naftaleno, es tratado con una solución de soda cáustica al 50% aproximadamente para remover las partes fenólicas. De este modo los fenatos y cresilatos de sodio se solubilizan en la fase acuosa, la que se decanta y se separa por el fondo del reactor. De la capa no acuosa que es la superior se recupera piridina. La capa inferior se destila al vacío y la solución concentrada de cresilato de sodio se envía a un tanque de neutralización o carbonatación. Los ácidos liberados son decantados de la solución de carbonato de sodio. Estos ácidos son tratados con ácido sulfúrico a varias concentraciones para eliminar los restos de carbonato de sodio. Los cresoles y fenoles liberados son nuevamente decantados, del sulfato de sodio esta vez. La capa superior que contiene los fenoles y cresoles es destilada en forma continua o por batch. De este modo se elimina el agua y otras fracciones como fenoles crudos, cresoles y xiloles son recuperadas. La fracción de fenol es enviada a planta de refinación para su posterior refinación.

El cresol crudo es posteriormente fraccionado con lo que se separa o-cresol y una mezcla de m- y p-cresol. Los últimos dos se comercializan directamente mezclados pues su separación es muy costosa.

El consumo de ácido sulfúrico y soda cáustica para obtener 1 tonelada de ácido cresílico refinado es:

ácido sulfúrico 98%:	0,9 ton
soda cáustica 50%:	0,7 ton

El flow sheet del proceso de crackeo de nafta es como sigue:



En el crackeo térmico o catalítico del petróleo se producen cantidades variables de productos cresílicos llamados petróleo ácido. Los métodos de recuperación de los petróleos ácidos son muy similares al anteriormente descrito en el método del carbón mineral.

La nafta craqueada es pasada a través de una columna de contacto en contracorriente con una solución de soda cáustica. Se forma un cresilato de sodio que es retirado por el fondo de la columna. Luego se la diluye con agua y se la envía a un tanque de decantación donde se separa en dos capas. La capa superior que es la de hidrocarburo es retirada por la parte superior y reciclada. Alternativamente y especialmente cuando se desea un producto de alta pureza, la solución de cresilato de sodio puede ser vaporizada, filtrada y extraída con solventes para remover impurezas adicionales de hidrocarburos.



En cualquier caso la solución es posteriormente cargada en un reactor donde se agita con aire, y luego se neutraliza por adición de ácido sulfúrico. Los gases que se forman se envían a un horno donde se queman antes de ser enviados a la atmósfera.

El sulfato de sodio formado es descargado por el fondo del reactor. El ácido cresílico crudo es extraído por la parte superior y rectificado en una columna de destilación batch. Esta columna trabaja con vacío que aumenta a medida que avanza la destilación, para poder mantener baja la temperatura. Se separan varios cortes de ácido cresílico entre 175°C y 275°C. Se obtiene el isómero orto y una mezcla de meta y para. Con estos cortes se preparan mezclas de acuerdo a necesidades del mercado.

Los consumos de materias primas son para obtener una tonelada de ácido cresílico:

ácido sulfúrico 98%:	0,850 ton
soda cáustica 50%:	0,340 ton

Además de los métodos descriptos existen otros procedimientos para obtener cresoles por vía de síntesis.

Un perfil del consumo de ácidos cresílicos en Estados Unidos es aproximadamente como sigue:

	<u>%</u>
Resinas fenólicas:	50,0
Esteres del ácido fosfórico:	20,9
Solvente p/barnices de cables:	7,1
Agente de flotación:	3,2
Varios:	3,8
Limpieza de metales:	1,9
Exportación:	7,1
<u>Total:</u>	<u>100,0</u>

Las importaciones de ácidos cresílicos durante los últimos cinco años son:

<u>AÑO</u>	<u>TONELADAS</u>
1975	720
1976	770
1977	670
1978	370
1979	590

## ACIDO LACTICO

El ácido láctico puede ser obtenido por métodos de fermentación o de síntesis.

Las materias primas fermentables son numerosas y entre ellas pueden citarse azúcares como glucosa, sacarosa o lactosa.

Las féculas de maíz y papa especialmente pueden hidrogenarse por enzimas o por ácidos (con preferencia ácido sulfúrico) a maltosa y glucosa. Suelen ser fuentes económicas de azúcares las melazas y el suero. En la elección del hidrato de carbono se debe considerar su disponibilidad, la fermentabilidad con o sin tratamientos y su costo.

Los microorganismos empleados son lactobacilos y todas las variedades usadas son homofermentativas. La duración de la fermentación es de 1 a 6 días y el rendimiento oscila del 85 al 90%, referido al azúcar fermentado.

Independientemente de las materias primas usadas, la fermentación se conduce por métodos similares y las técnicas de recuperación son análogas.

Algunos detalles de esta última fase del proceso en el cual se consume ácido sulfúrico son como sigue:

Finalizada la fermentación se agrega un exceso de hidróxido de calcio con lo cual la totalidad del ácido láctico es convertido en lactato de calcio. La solución es calentada a 90°C con lo que coagulan las lactoalbúminas que se separan por filtración.

El filtrado conteniendo lactato de calcio se trata con carbón, filtra y concentra al vacío. Parte del lactato de calcio cristaliza, se separa, se seca y se comercializa como tal.

Una porción del concentrado del cual se cristalizó lactato de calcio, se trata con ácido sulfúrico, se filtra, se concentra al vacío y se obtiene un ácido láctico crudo de 22 ó 44%.

- 1.- Fermentador
- 2.- Tanque de coagulado
- 3.- Filtro
- 4.- Evaporador
- 5.- Cristalizador
- 6.- Acidificador
- 7.- Disolvedor
- 8.- Secadero

- A.- Cultivo de lactobacilos
- B.- Lechada de cal
- C.- Suero
- D.- Residuos (proteínas)
- E.- Lactato de calcio
- F.- Acido láctico crudo (22 ó 44%)
- G.- Acido láctico comestible (50 ó 55%)
- H.- Carbón más ayuda filtrante
- I.- Residuos (proteínas más sulfato de calcio)
- J.- Residuos (sulfato de calcio)
- K.- Acido sulfúrico.

El rendimiento del ácido láctico obtenido referido a la lactosa es de 80 a 85%.

La producción de ácido láctico por métodos de síntesis se basa en la hidrólisis del lactonitrilo para producir una solución acuosa del ácido. El lactonitrilo a su vez puede ser producido haciendo reaccionar acetaldehído con ácido cianhídrico. La solución de ácido láctico puede ser concentrada y purificada en sucesivas operaciones que incluyen extracción con solventes, destilación, tratamientos con carbón activado y con resinas de intercambio iónico.

Las calidades comerciales de ácido láctico producido son:

1. ácido láctico bruto (concentraciones de 22, 44 y 80%).
2. ácido láctico comestible (concentraciones de 50 y 80%).
3. ácido láctico para plásticos (concentraciones de 50 y 80%).
4. ácido láctico grado U.S.P. (concentraciones de 75 y 85%).

Un perfil del consumo de ácido láctico en los Estados Unidos es aproximadamente como sigue:

alimentos y bebidas:	40%
productos químicos:	30%
procesamiento de cueros:	15%
plásticos y textiles:	<u>15%</u>
<u>Total:</u>	100%

Los consumos específicos de algunas materias primas para la producción de 1 tonelada de ácido láctico son como sigue:

suero:	22,650 ton
cal hidratada:	0,900 ton
ácido sulfúrico 98%:	1,200 ton

El único productor local de ácido láctico fué Química Rhodia, pero discontinuó la producción del mismo hace 5 años aproximadamente.

Las cantidades importadas entre los años 1973 y 1979 inclusive oscilan en las 100 toneladas anuales.

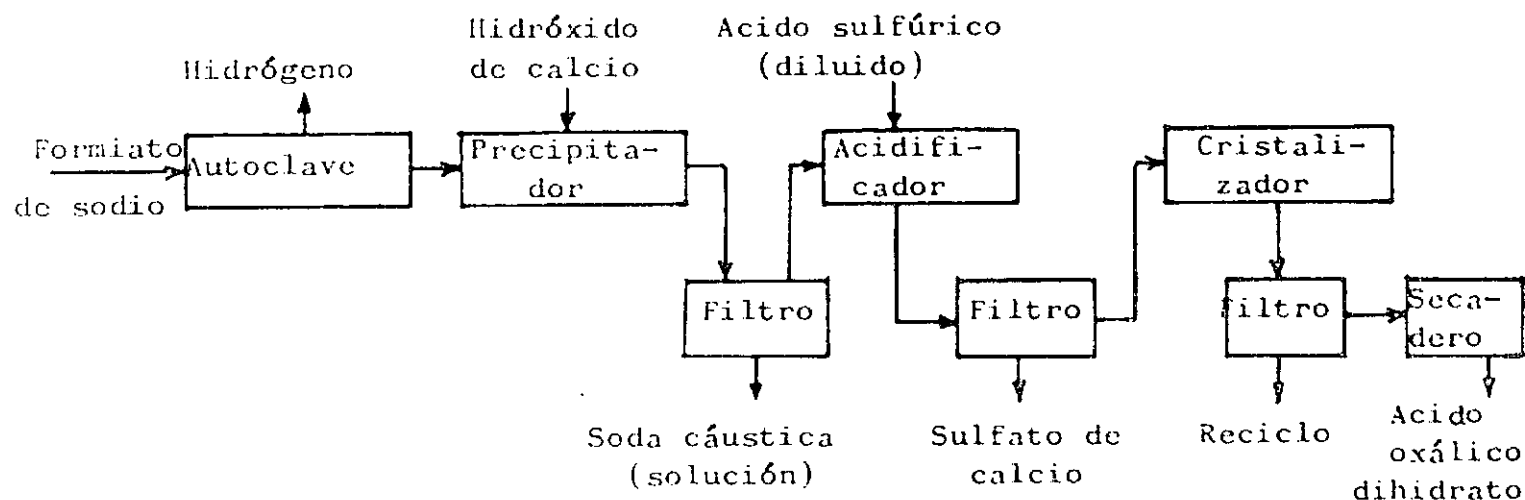
## ACIDO OXALICO

El ácido oxálico no es producido localmente y sus importaciones en los últimos 10 años oscilaron en las 600/700 toneladas anuales.

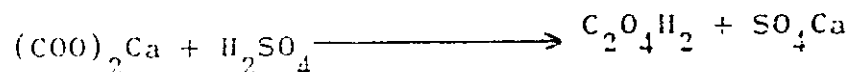
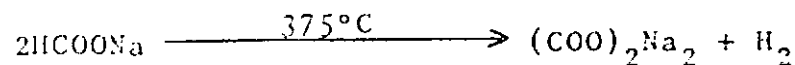
Los métodos de producción de ácido oxálico pueden partir de formiato de sodio o de carbohidratos, cada uno de ellos con diversas variantes.

### 1. A partir de formiato de sodio

El esquema del proceso es como sigue:



Las reacciones de producción son las siguientes:



El rendimiento del proceso oscila en 80-90%. Las materias primas requeridas para obtener 1 tonelada de ácido oxálico dihidrato son:



formiato de sodio:	1,25 ton
hidróxido de calcio:	0,6 ton
ácido sulfúrico 98%:	0,9 ton

Brevemente, el proceso es como sigue:

El formiato de sodio se produce por reacción de hidróxido de sodio sólido (97-98%) y monóxido de carbono en un autoclave a 200°C y 10 atmósferas de presión.

Cuando la reacción se completa se elimina la presión y se levanta la temperatura a 400°C. El formiato de sodio pasa a oxalato con desprendimiento de hidrógeno.

La mezcla de reacción constituida por oxalato de sodio es tratada en un reactor con hidróxido de calcio. El oxalato insoluble se separa por filtración y los filtrados se concentran para reusar la soda cáustica.

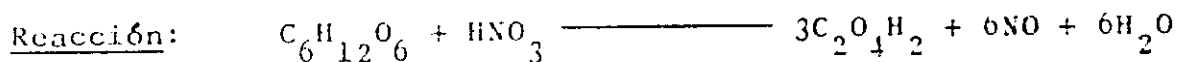
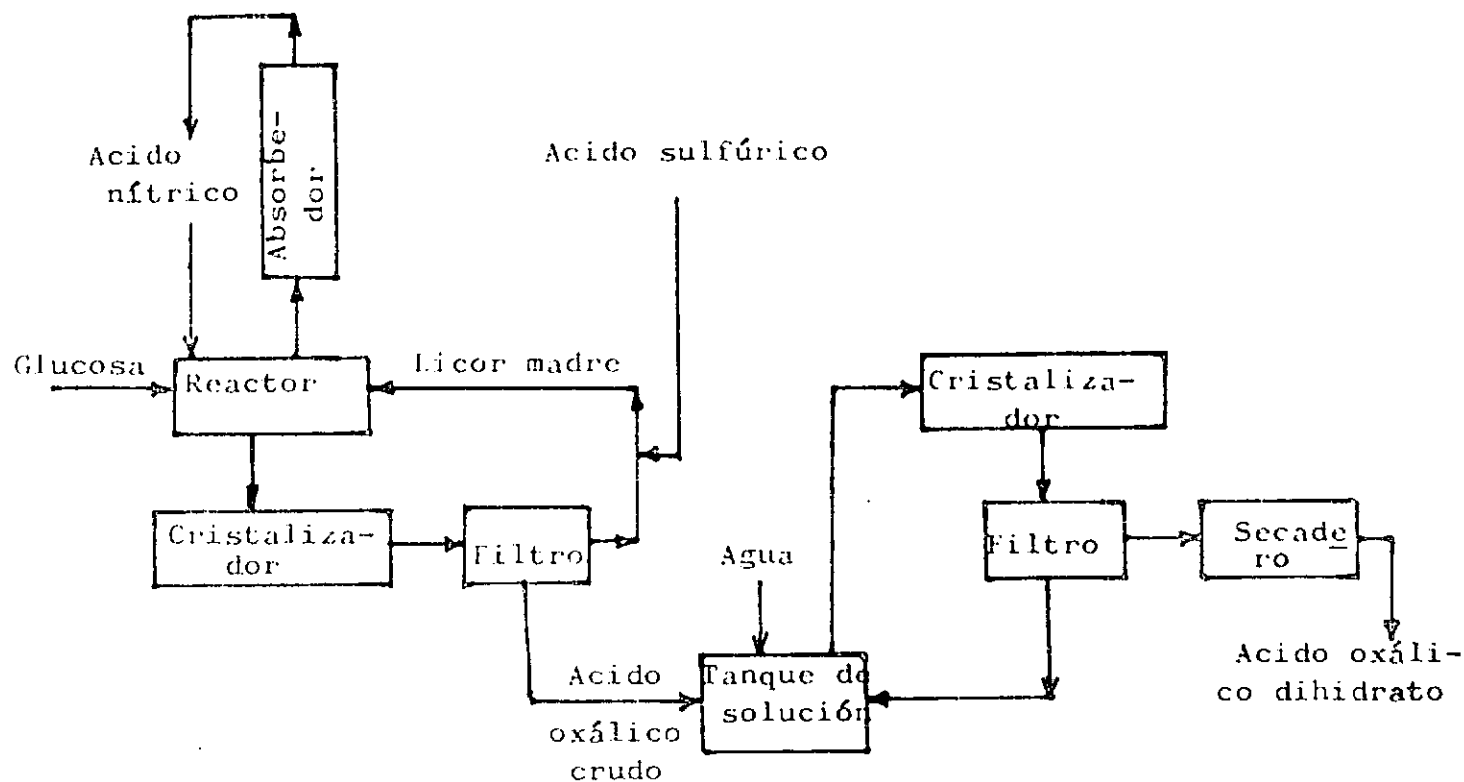
El oxalato es tratado con ácido sulfúrico concentrado con lo que precipita en mayor parte del calcio como sulfato que se separa por filtración. El filtrado es concentrado, precipitando el sulfato de calcio remanente que se separa por filtración.

El filtrado se concentra y luego se enfría con lo que cristaliza el ácido oxálico. Los licores madres se reciclan para nuevas cosechas de oxálico. El ácido oxálico se lava, seca y fracciona.

Este oxálico es dihidrato pero puede convertirse en anhidro calentándolo a 100°C.

## 2. A partir de carbohidratos

El esquema del proceso es como sigue:



Rendimiento del proceso: 60-70%.

Materias primas requeridas por tonelada de ácido oxálico dihidrato:

glucosa (60%):	1 ton
ácido nítrico (90%):	2,3 "
ácido sulfúrico (98%):	0,05 "

Considerando que el consumo de ácido sulfúrico por este método es significativamente menor que el de aquél descrito previamente, se omitirá la descripción de este procedimiento.

#### Comentarios generales

La mayor cantidad de óxido producido mundialmente es partiendo de

formiato de sodio. El método de oxidación con ácido nítrico ha sido prácticamente abandonado.

También puede obtenerse oxálico como subproducto de fermentación cítrica, para lo cual se conduce la operación de modo tal de optimizar la producción de oxálico.

Los principales usos del ácido oxálico radican en sus propiedades reductoras y la insolubilidad de sus sales cálcicas.

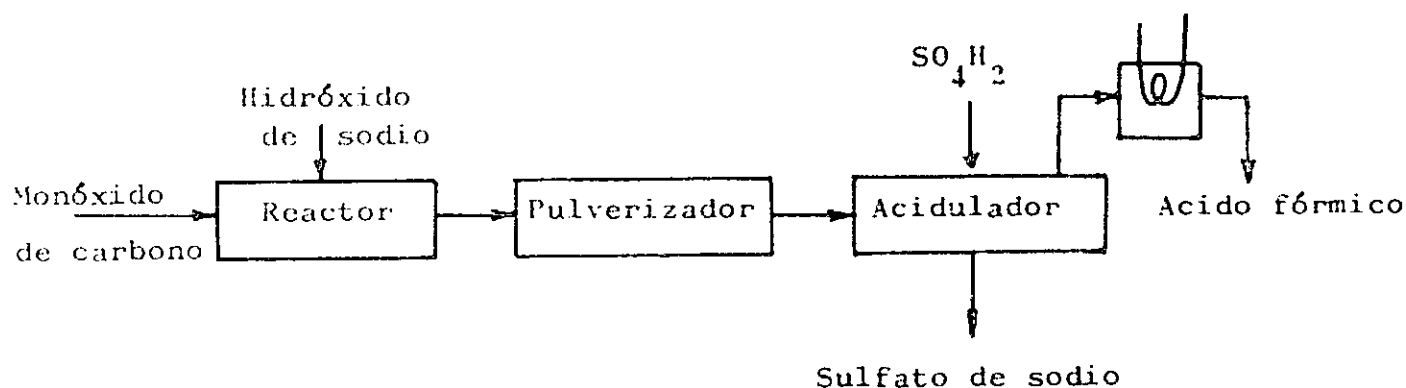
Algunas de sus principales aplicaciones son: lavanderías (blanqueo ácido), industria de la curtiembre, secuestrante de hierro, colorantes y tintas, etc.

## ACIDO FORMICO

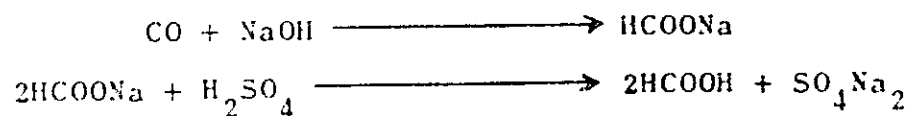
El ácido fórmico y sus sales más comunes -formiato de sodio y de calcio- no son procesados localmente y son importados en su totalidad.

El ácido fórmico puede producirse desde formiato de sodio, desde formiato de metilo o puede obtenerse como un subproducto en la elaboración de formol o en la de alcetaldehído. Desde el punto de vista de la utilización de ácido sulfúrico, objeto del presente estudio, tiene interés el primero de los métodos mencionados.

El flow sheet del proceso es como sigue:



### Reacción:



Rendimiento: 90-95%.

El hidróxido de sodio sólido (97-98%) es cargado en un autoclave con camisa y agitador o en una torre de relleno. Monóxido de carbono, usualmente obtenido de combustión incompleta de gas y al que se le ha eliminado el dióxido de carbono, se lo hace reaccionar con la soda

cáustica a 150-200°C y a una presión de 7 a 10 kg/cm<sup>2</sup>. El producto de reacción es formiato de sodio crudo. Este formiato o el que se obtiene como subproducto en otros procesos, se trata con ácido sulfúrico diluido y el fórmico liberado se recupera por destilación. El ácido que se obtiene por destilación es diluido (debajo del 75%) por la proximidad del punto de ebullición del fórmico (100,6°C) y el del agua. Si para obtenerlo anhidro se usara sulfúrico concentrado en el desdoblamiento del formiato de sodio, habría una carbonización y descomposición con producción de monóxido de carbono. La descomposición se puede minimizar agregando ácido sulfúrico concentrado, a una suspensión de formiato de sodio en polvo en una cantidad de ácido fórmico 85 a 90%. El ácido fórmico obtenido que tendrá una concentración de 85 a 90% se separa por destilación del sulfato de sodio.

Las materias primas requeridas para la producción de 1 tonelada de ácido fórmico son:

hidróxido de sodio:	0,9 ton
monóxido de carbono:	0,7 "
ácido sulfúrico 98%:	1,1 "

#### Consideraciones generales

El ácido fórmico desde el punto de vista de las ventas es mucho menos importante que su homólogo el ácido acético, a pesar de que en muchas aplicaciones tengan usos intercambiables. Esto se debe a que el acético es más barato y por tal motivo se usará fórmico cuando su uso sea imprescindible o lo aconsejen razones técnicas. En tintorería como en acabados textiles y también en curtiduría tiene aplicación importante como agente reductor y como ácido relativamente fuerte. Su uso es aconsejado cuando luego deba ser eliminado por oxidación o por calentamiento.

La importación de ácido fórmico y sus sales en los últimos cinco años fué:

(Posición NADI: 29.14.01.01)

<u>AÑO</u>	<u>TON/AÑO</u>
1975	2.350
1976	4.890
1977	3.850
1978	4.500
1979	6.087

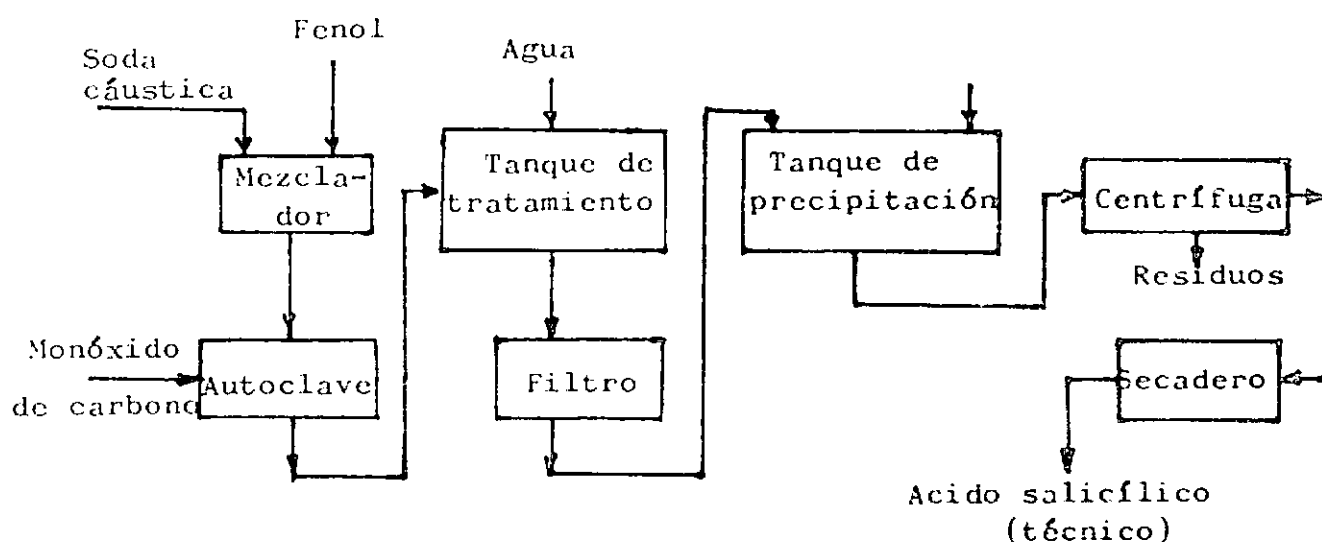
---

Estudios realizados en el mercado nacional muestran la industria de la curtiembre consume aproximadamente el 50% del fórmico y sus sales y la mitad restante está distribuída entre teñido y acabado de textiles y papeles, productos químicos, insecticidas, refrigerantes, electrodeposición, lacas, plastificantes para PVC, etc.

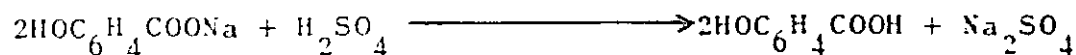
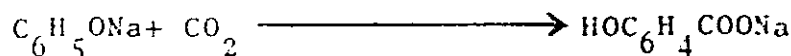
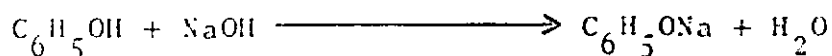
## ACIDO SALICILICO

El ácido salicílico lo produce localmente Salix S.A. con planta de producción en San Nicolás. La capacidad de producción de la misma es de 1.650 toneladas anuales y fué instalada en 1961.

El método de producción se basa en la carboxilación de fenol disuelto en soda cáustica, a presión y temperatura, y tratamiento final con ácido sulfúrico. El flow sheet es como sigue:



Las reacciones verificadas en el proceso son:



El rendimiento de conversión oscila en 85/90%.

Los materiales necesarios para obtener 1 tonelada de ácido salicílico son:

fenol:	0,73 ton
soda cáustica:	0,31 ton
dióxido de carbono:	0,45 ton
ácido sulfúrico:	0,41 ton

El fenol se carga con soda cáustica caliente en un mezclador. La solución resultante se calienta a 130°C y se evapora a sequedad en un evaporador al vacío y provisto de agitador. Esta operación es realizada muchas veces en un molino de bolas para asegurar la sequedad como así también el molido del fenato de sodio resultante. Luego se enfría a 100°C y se introduce dióxido de carbono seco a una presión de 6 atmósferas. Cuando la cantidad deseada de dióxido de carbono ha sido absorbida se calienta la carga a 150-170°C por varias horas.

El producto crudo, después de enfriado, es disuelto en una cantidad igual de agua y filtrado. El producto puede ser precipitado agregando ácido y luego secado o purificado una o dos veces antes de su cristalización final. Las contaminaciones con hierro deben evitarse.

Un método de purificación consiste en decolorar el salicilato de sodio crudo con carbón activado conteniendo polvo de zinc. Después de filtrar, la solución clara e incolora se acidifica con un exceso de ácido sulfúrico o clorhídrico. Los cristales precipitados de salicílico son centrifugados y secados.

La sal de sodio del ácido salicílico puede ser purificada enfriando a 20°C la solución anterior. La sal sódica cristaliza en forma hexahidrato cuando la solución es sembrada quedando muchas impurezas en solución. Los cristales que se separan por centrifugación se lavan con pequeñas cantidades de agua fría.

Este material puede ser recristalizado para obtener una sal grado USP



o puede ser acidificado para obtener un ácido de muy buena calidad. El ácido calidad USP se obtiene por sublimación del material grado técnico anteriormente descripto.

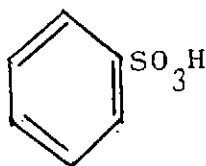
Producción nacional de ácido salicílico:

<u>AÑO</u>	<u>1972</u>	<u>1973</u>	<u>1974</u>	<u>1975</u>	<u>1976</u>	<u>1977</u>	<u>1978</u>
<u>PRODUCCION (TON)</u>	1.100	930	845	1.145	1.150	900	1.120

Las importaciones de ácido salicílico son despreciables.

En la República Argentina se usa el ácido salicílico casi exclusivamente para producir aspirina; también se lo destina en menor cantidad, para fabricar otros productos farmacéuticos y conservadores.

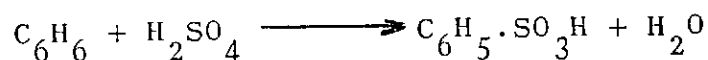
## ACIDO BENCENSULFONICO



### Métodos de obtención

#### 1. Sulfonación con ácido sulfúrico

La reacción general es:



- a. En un proceso tipo batch el benceno es sulfonado con el ácido sulfúrico monohidrato ( $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) con un 100% de exceso. El ácido se carga al reactor y se agrega benceno en 1 hora bajo buena agitación. La temperatura inicial es de  $65^\circ\text{C}$  y la final de  $75^\circ\text{C}$ . La mezcla reaccionante se calienta en 1 hora hasta  $105^\circ\text{C}$  y se mantiene a esa temperatura durante 4 horas.
- b. En un proceso continuo basado en el principio de extracción para separar el bencensulfónico de la masa de reacción. El ácido sulfúrico que se va diluyendo y perdiendo se reconstituye por el agregado de trióxido de azufre. Consiste en un recipiente que es a la vez sulfonador y extractor; primero se llena con ácido sulfúrico 100% hasta la mitad de su capacidad. Se alimenta continuamente el reactor con un exceso de benceno y suficiente trióxido de azufre como para mantener la concentración del ácido sulfúrico en el 100%. El reactor tiene una zona de fuerte agitación y otra donde se va decantando un extracto bencénico del ácido bencensulfónico. El extracto bencénico pasa a otro tanque donde se extrae el ácido bencensulfónico con agua o con una solución de hidróxido de sodio. Con lo primero se obtendrá el ácido libre y con la soda cáustica su sal sódica. El benceno extraído se recicla al primer reactor, previo secado.
- c. En este otro proceso continuo el benceno es alimentado en forma de vapor. Se inyectan continuamente al reactor, ácido sulfúrico

y benceno previamente vaporizado. El ácido sulfúrico reacciona con el benceno y la masa que contiene un 30% de exceso de ácido sulfúrico fluye a la cabeza de una columna de platos que actúa como un segundo sulfonador. La masa va cayendo por la columna y sigue reaccionando con un exceso de benceno que asciende en forma de vapor desde el fondo de la columna. Por el fondo de la columna drena el ácido benceno sulfónico conteniendo como impurezas aproximadamente 3% de sulfonas y 3%-4% de ácido sulfúrico sin reaccionar. Por la cabeza de la columna sale benceno y agua como vapores que se condensan y separan. El benceno seco se recicla.

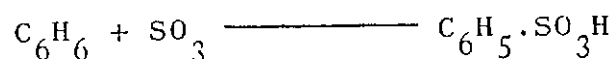
Un reactor de 7 etapas operando a 180°C de temperatura y con una relación molar de benceno a ácido sulfúrico de 10 a 1 tiene un tiempo de residencia de 1,5 hora.

## 2. Sulfonación con oleum

d. Proceso que usa una combinación de alimentación del benceno de fase líquida y fase vapor. El benceno se presulfona en fase líquida. El presulfonador se carga con benceno y oleum del 9,5% (90,5% de  $H_2SO_4$  y 9,5% de  $SO_3$ ). La temperatura de la reacción se controla con la velocidad de agregado del oleum. Una vez terminada la presulfonación la masa reactante se bombea al segundo reactor donde se alimenta con vapor de benceno para disminuir el ácido sulfúrico residual hasta el nivel adoptado. La masa de reacción se drena por el fondo. El exceso de benceno y agua salen por la cabeza, se lava con soda cáustica, luego se condensa, se seca y se reusa.

e. Proceso que usa una serie de 6 reactores en cascada. El benceno y el oleum se cargan al primer reactor de modo de controlar la reacción inicial y luego se va completando en los siguientes sulfonadores.

### 3. Sulfonación con trióxido de azufre:



Es un proceso en dos etapas, donde de 0,5 a 0,8 moles de benceno se hacen reaccionar con 1 mol de trióxido de azufre disuelto en dióxido de azufre líquido (1 parte de  $\text{SO}_3$  + 8 partes de  $\text{SO}_2$ ) a  $-9^\circ\text{C}$ . El trióxido de azufre es evaporado a  $10^\circ\text{--}20^\circ\text{C}$  y luego se agregan 0,2 a 0,5 moles de benceno y se deja subir la temperatura hasta  $50^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$ . El trióxido de azufre se elimina con una corriente de aire. Rendimiento: 95%.

#### Consumo de ácido sulfúrico y otros insumos

1. Procesos con ácido sulfúrico: para obtener 1 tonelada de ácido bencensulfónico se necesitan:

Acido sulfúrico (como 100%):	1.240 kg
Benceno:	500 kg

Para producir 1 tonelada de bencensulfonato de sodio se necesitan:

Acido sulfúrico (como 100%):	1.090 kg
Benceno:	434 kg
Soda cáustica:	225 kg

2. Proceso con oleum: para obtener 1 tonelada de ácido bencensulfónico se necesitan:

Oleum 9,5%:	1.000 kg (*)
Benceno:	500 kg

(\*) corresponde a 1.021 kg expresados como ácido sulfúrico 100%.

3. Proceso con trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ): para producir 1 tonelada de ácido bencensulfónico se necesitan:

Trióxido de azufre:	510 kg (*)
Benceno:	500 kg

(\*) corresponde a 627 kg expresado como ácido sulfúrico 100%.

Diferencias en el consumo específico de ácido sulfúrico para las diferentes tecnologías

		Expresado como ácido sulfúrico 100%
Proceso con ácido sulfúrico:	1,24 kg/kg	1.24
Proceso con oleum:	1,00 kg/kg	1.02
Proceso con trióxido de azufre:	0,51 kg/kg	0.63

Características y calidad del ácido y otros insumos

No se requiere una calidad especial pero las características del ácido usado se deben ajustar a la de los respectivos procesos, según se detalla a continuación:

- Procesos del tipo 1: usa ácido sulfúrico 98% (concentrado)  
Procesos del tipo 2: usa oleum (solución de  $\text{SO}_3$  en ác. sulfúrico)  
Procesos del tipo 3: usa trióxido de azufre o anhídrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ).

Consumo del producto en el país

Acido bencensulfónico y sus sales:

<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION</u>
1979	29.000 kg
1980 (*)	38.000 kg

(\*) primeros 4 meses.

No se pudo detectar producción local del producto en el país.

## ACIDO FENOLSULFONICO

De los varios ácidos fenolsulfónicos teóricamente posibles, el que tiene importancia comercial es el parafenolsulfónico, especialmente en la forma de su sal sódica.

### Descripción del método de obtención

En equipos apropiados se hace reaccionar directamente el fenol con el ácido sulfúrico a una temperatura de alrededor de 100°C y durante un tiempo de entre 8 y 10 horas. Según las condiciones siempre se forman algo del isómero orto o del meta, éste último sólo aparece con temperaturas superiores a los 100°C. La separación de los isómeros orto y para sólo se efectúa si se requiere un producto de gran pureza y se basa en la insolubilidad de la sal de bario del isómero orto y de la sal de magnesio del isómero para.

### Otras tecnologías

El trióxido de azufre o el oleum se usan cuando se requieren ácidos di ó tri fenolsulfónicos.

### Consumo de ácido y otros insumos

Para preparar una tonelada de ácido fenolsulfónico (en base a un rendimiento del 90% del teórico) se precisan:

Fenol:	598 kg
Ac. Sulfúrico (como 100%):	600 kg

### Consumo específico

La única tecnología comercialmente importante consume aproximadamente ácido sulfúrico (como 100%): 0,6 kg/kg.

### Características y calidad del ácido y otros insumos

Se usa ácido sulfúrico técnico del 98% sin características especiales.

Consumo del producto en el país (kg).

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION (*)</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1978	s/d	17	-	
1979	4.200.000	2.595	-	4.202.595
1980	s/d	- (**)		

(\*) La ubicación 29.07.02.00 incluye todos los derivados sulfonados de los fenoles y fenoles alcoholes, las subpartidas 29.07.02.01 al 06 comprende los sulfonatos de sodio, potasio, calcio, zinc y cobre, respectivamente.

(\*\*) Hasta junio 1980.

## ACIDOS NAFTALENSULFONICOS

Por sulfonación directa del naftaleno se pueden obtener sucesivamente:

- a. Dos ácidos naftalenmonosulfónicos
- b. Cuatro ácidos naftalendisulfónicos
- c. Tres ácidos naftalentrisulfónicos
- d. Un ácido naftalentetrasulfónico

Se usan como intermediarios en la industria de los colorantes y directamente sus sales en la industria textil.

### Descripción de los métodos de obtención

#### Acido 1-naftalensulfónico:

Se prepara sulfonando el naftaleno con ácido sulfúrico del 95% a temperaturas debajo de 60°C. Se lo separa en forma de su sal de calcio y se lo convierte en la sal sódica con carbonato de sodio. El producto técnico contiene alrededor del 77,5% de ácido 1-naftalensulfónico, 10,2% de 2-naftalensulfónico y 5,7% de ácidos disulfónicos. Generalmente se comercializa como su sal sódica.

#### Acido 2-naftalensulfónico:

Se prepara tratando el naftaleno con una parte de ácido sulfúrico 95% a 160°C. En estas condiciones se forma alrededor de un 15% del ácido 1-naftalensulfónico el cual es hidrolizado con vapor y el naftaleno producido se recicla. La mezcla de sulfonación se agrega sobre agua y por agregado de cloruro de sodio se precipita la sal sódica. El ácido 2-naftalensulfónico se comercializa mucho más que su isómero en 1.

#### Acidos naftalendisulfónicos:

El más importante desde el punto de vista técnico es el ácido 1,5-



naftalendisulfónico (ácido de Armstrong). Se prepara a partir (a) del naftaleno o (b) del ácido 1-naftalensulfónico.

- a. Sobre 20 kg de naftaleno se agregan 100 kg de oleum del 25%.
- b. Sobre 1 kg de ácido 1-naftalensulfónico se agregan 2 kg de oleum (10%) y calentando 1 hora a 60°C.

En ambos casos se diluye la mezcla con agua y se agrega cloruro de sodio con lo que precipita la sal sódica. El producto contiene un 75% de la sal del ácido 1,3 y algo del isómero 1,6.

#### Ácidos 2,6 y 2,7 naftalendisulfónicos

Ambos ácidos se forman cuando se calientan 200 kg de naftaleno con 100 kg de ácido sulfúrico concentrado durante largo tiempo a 160°C-180°C. La separación se realiza por medio de sus sales de calcio.

#### Ácidos naftalentrisulfónicos

2 kg de 1,5 naftalendisulfonato de sodio más 3 kg de ácido sulfúrico 100% se calientan bajo agitación. A 50°C se agregan 2,5 kg de oleum del 65% y se calienta a 50°-90°C. Se obtiene una masa amorfa e higroscópica del ácido 1, 3,5 naftalentrisulfónico.

#### Preparación del ácido 1, 3,6 naftalentrisulfónico

1 kg de naftaleno se agregan a 6 kg de oleum 40% a 50°C o menos. Se calienta luego a cerca de 100°C hasta consumir todo el trióxido de azufre.

Los ácidos naftalentetrasulfónicos son de menor importancia comercial. Se preparan sulfonando con oleum a alta temperatura (250°-260°C) las sales de calcio de los ácidos di o trisulfónicos correspondientes.

#### Consumo de ácido y otros insumos

Para producir 1 tonelada de ácidos naftalensulfónicos, se necesitan

(rendimiento 90%):

Naftaleno: 684 kg

Acido sulfúrico (como 100%): 681 kg

Para producir 1 tonelada de ácidos naftalendisulfónicos se necesitan (supuesto un rendimiento del 90%):

Naftaleno: 494 kg

Acido sulfúrico (como 100%): 1.890 kg

Para producir 1 tonelada de ácidos naftalentrisulfónicos se necesitan (supuesto un rendimiento del 90% del teórico):

Naftaleno: 386 kg

Acido sulfúrico (como 100%): 2.367 kg

#### Consumo específico

Haciendo un promedio global del ácido sulfúrico expresado como del 100% que se necesita para fabricar 1 kg de un ácido naftalensulfónico, resulta:

1,646 kg/kg

#### Características y calidad del ácido

Según los procesos son necesarios los siguientes tipos de ácido, siempre de grado técnico:

Acido sulfúrico del 98%

Oleum del 10%

Oleum del 95%

#### Consumo del producto en el país (kg)

Acidos naftalensulfónicos y sus sales (sin discriminar)

<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	6.294	6.294
1980	241 (*)	241

(\*) 4 primeros meses - No se produce en el país.

## ACIDOS NAFTOLSULFONICOS

Los ácidos derivados del alfa naftol (1-naftol) no se preparan por sulfonación directa, por lo que se describirá la sulfonación del beta naftol (2-naftol).

### Método de obtención

1.1 En un reactor apropiado se tratan 142 partes de beta naftol con 200 partes de ácido sulfúrico monohidrato (100%) a unos 100°-110°C hasta que en un ensayo no se presenten vestigios de naftol sin reaccionar. Se trata entonces, con cal y sulfato de sodio para formar la sal de sodio. Después se evapora la solución filtrada en un vacío intenso y se añade cloruro de sodio. Precipita, con gran pureza, la sal de sodio del ácido 2 naftol-6-sulfónico con un rendimiento de 160 partes en peso. De las aguas madres se precipita la sal ácida de sodio del ácido R (2 naftol-3,6-disulfónico) con un rendimiento de 50 partes en peso.

### Otra tecnología

1.2 Sulfonando el beta naftol con 2 partes de ácido sulfúrico 98% a 40°C se obtiene el ácido 2 naftol-1-sulfónico.

### Consumo de ácido sulfúrico y otros insumos

Tecnología 1.1: para obtener una tonelada de una mezcla de ácido 2 naftol-6-sulfónico y 2 naftol-3,6-disulfónico (ácido R) se necesitan:

Beta naftol: 592 kg

Acido sulfúrico 100%: 833 kg

Tecnología 1.2: para obtener una tonelada de ácido 2 naftol-1-sulfónico se precisan (estimando un rendimiento 90% del teórico):

Beta naftol: 714 kg  
Ac. sulfúrico (como 100%): 1.400 KG.

Características y calidad del ácido y otros insumos

Se requieren materias primas de grado técnico. En la tecnología 1.1 se usa ácido sulfúrico monohidrato, es decir  $H_2SO_4$  100%.

En la tecnología 1.2 se usa ácido sulfúrico del 95%.

Consumo del producto en el país (kg)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	-	58.036	-	58.036
1980	-	8.121 (*)	-	8.121

(\*) Hasta mayo de 1980

## ACIDOS NAFTILAMINOSULFONICOS.

### Descripción de los métodos de obtención

Acido 1 naftilamino-2-sulfónico: se prepara a partir del naftionato sódico y naftaleno. No se usa ácido sulfúrico en su preparación.

Acido 1 naftilamino-3-sulfónico: se prepara hirviendo el ácido 1-naftilamino 3,8 disulfónico con ácido sulfúrico al 75%.

Acido 1 naftilamino-4-sulfónico: para su obtención se calienta alfa naftilamina y ácido sulfúrico a 180°-200°C hasta que una muestra resulte soluble en álcali. 50 kg de la base al 98% fundidos con 36,5 kg de ácido sulfúrico al 66% y 2,5 kg de ácido oxálico. Se calienta 8 horas a 170°-180°C. Se obtienen 64 kg de la sal sódica del ácido 1 naftilamino-4-sulfónico.

Acido 1 naftilamino-5-sulfónico: para obtenerlo se agrega clorhidrato de alfa naftilamina sobre oleum del 20% enfriado con hielo. Se purifica el ácido a través de su sal de calcio.

Acidos 2-naftilaminosulfónicos: la 2 naftilamina reacciona:

- a. con dióxido de azufre en un solvente inerte y a menos de 90°C se obtiene ácido 2-naftilamino-1-sulfónico.
- b. con ácido sulfúrico 96% y a 100°-105°C para dar ácidos 2-naftilamino-5-sulfónico y 2-naftilamino-8-sulfónico.
- c. con ácido sulfúrico 96% y a 160°-170°C se obtienen los ácidos 2-naftilamino-6-sulfónico y 2-naftilamino-7-sulfónico.
- d. con ácido sulfúrico 96% y a 200°-210°C da el ácido 2-naftilamino-6-sulfónico.
- e. con oleum del 20%-30% y a 110°-140°C se obtienen los ácidos 2-naftilamino-6,8-disulfónico y 2-naftilamino-1,5,7-trisulfónico. Si este último se calienta con ácido diluido se obtiene el ácido 2-naftilamino-5,7-disulfónico.

### Otras tecnologías

Un proceso con escaso uso de ácido sulfúrico consiste en la reducción de los correspondientes nitroderivados obtenidos de los ácidos naftalensulfónicos. Además, por procesos de resulfonación y desulfonación se puede pasar de un ácido naftilsulfónico a otro.

### Consumos específicos de ácido sulfúrico y otros insumos

Para producir una tonelada de la sal sódica de un ácido naftilamino-sulfónico se necesitan:

Naftilamina: 781 kg

Acido sulfúrico (como 100%): 563 kg

Para producir una tonelada de un ácido naftilamino-disulfónico se necesitan (para un rendimiento 80% del teórico):

Naftilamina: 590 kg

Oleum (su equival. en ácido 100%): 800 kg

Para producir una tonelada de un ácido naftilamino-trisulfónico, suponiendo un rendimiento 80% del teórico) se necesitan:

Naftilamina: 465 kg

Oleum (expresado c/ácido 100%): 950 kg

### Consumo específico de ácido sulfúrico

Promediando el consumo de ácido sulfúrico de los tres tipos de derivados mono, di y trisulfónicos se obtiene un consumo de 0,77 kg de ácido sulfúrico u oleum (expresado como ácido 100%) por cada kilogramo de ácido naftilaminosulfónico obtenido.

### Características y calidad del ácido sulfúrico

Se usa ácido sulfúrico grado técnico y según los productos deseados en las concentraciones de ácido del 96%, ácido monohidrato (100%)

u oelum del 20% - 30%.

Consumo del producto en la República Argentina (kg)

<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION (1)</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	57.072	-	57.072
1980	24.000 (*)	-	24.000

(\*) 4 primeros meses

(1) Incluyen derivados sulfonados de la alfa naftilamina y derivados de sustitución NADI: 29.22.02.05

## ACRIDINA

### Método de obtención

1. Se extrae con ácido sulfúrico diluido la fracción correspondiente al antraceno crudo del alquitrán de hulla. El extracto sulfúrico se trata con dicromato de potasio con lo cual precipita el cromato de acridina. Se purifica recrystalizando la sal crómica de la acridina y liberando la base con amoníaco.
2. También se la puede extraer del antraceno crudo por acción de bisulfitos alcalinos como sal del ácido acridansulfónico, de la cual se puede liberar la acridina base por tratamiento con álcalis. El contenido en acridina de la fracción de punto de ebullición elevado ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ) del alquitrán de hulla no pasa del 1%.

### Consumos específicos

Para producir 1 kilogramo de acridina se necesitan:

Fracción pesada del alquitrán de hulla:	623 kg
Acido sulfúrico (como 100%):	300 kg
Dicromato de potasio:	1 kg
Hidróxido de amonio (solución 28%):	0,7 kg

Se estima un rendimiento del 50% del teórico y un contenido de acridina en la fracción pesada del alquitrán de 1%.

### Diferencias en consumos entre las tecnologías descriptas

El proceso 1 es el único que consume ácido sulfúrico.

### Características y calidad del ácido usado

Acido sulfúrico grado técnico de concentración no superior a 50%.



Consumo del producto en el país

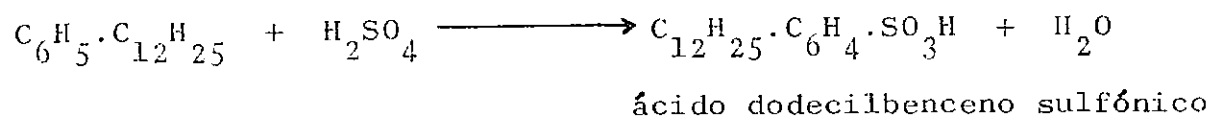
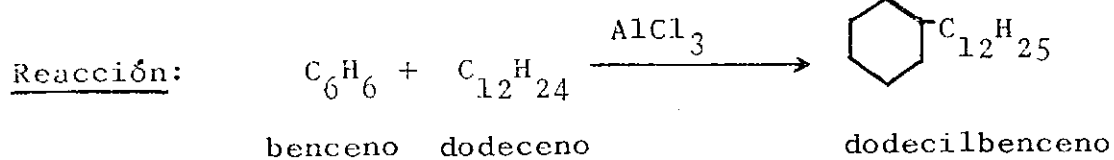
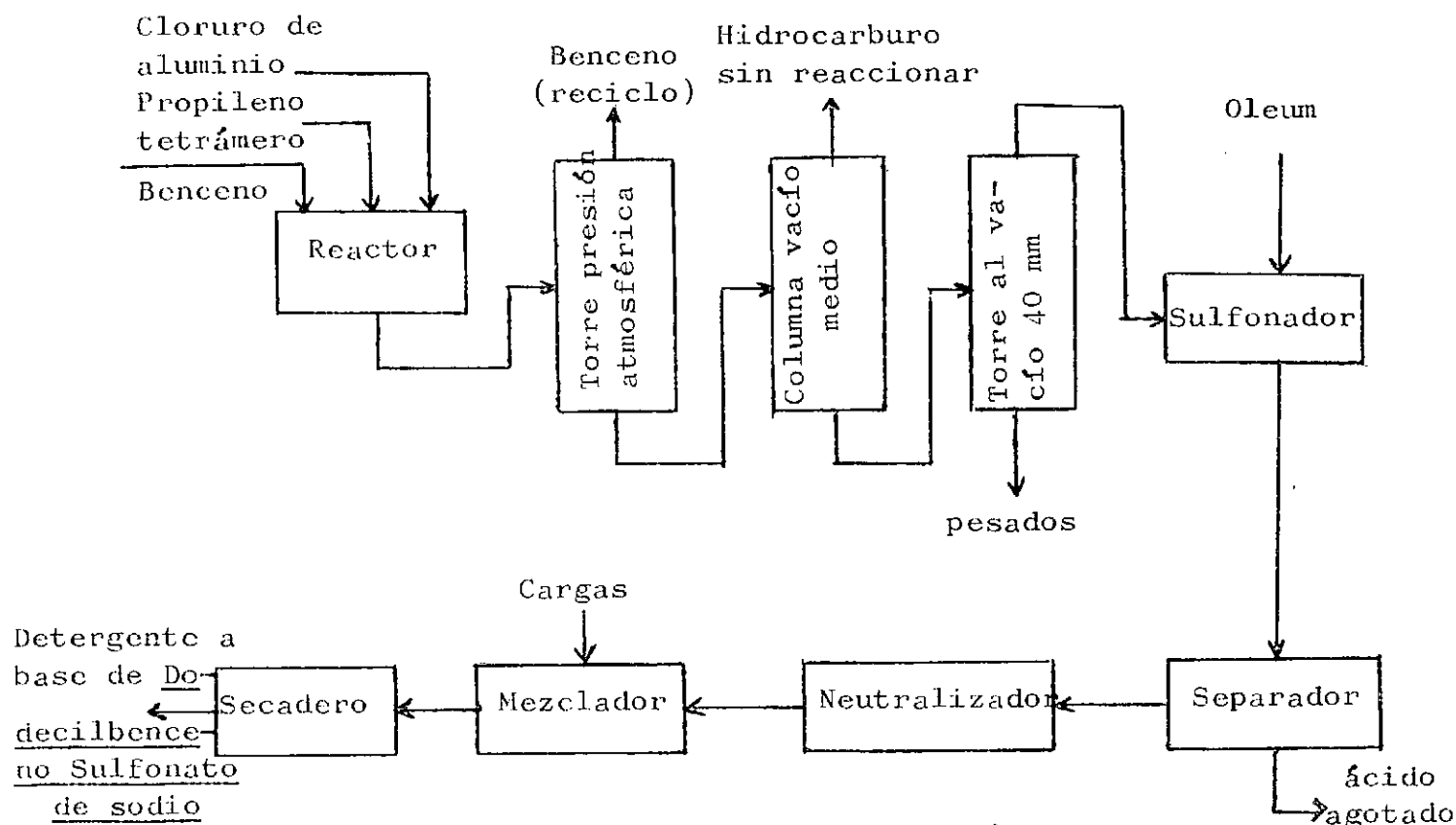
Si bien no se tienen estadísticas, el consumo es muy bajo, del orden de pocos kilogramos anuales.

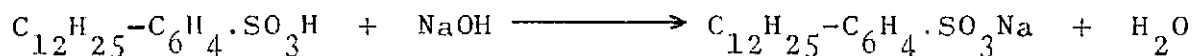
## AGENTES TENSIOACTIVOS

Alkil-aril-sulfonato de sodio

Ejemplo: Dodecil-benceno sulfonato de sodio

Descripción del método de obtención. Otras tecnologías.





dodecilbenceno sulfonato de sodio

Rendimiento: 85-95%

El dodecilbenceno sulfonato de sodio es el más típico representante de los detergentes sintéticos del tipo alquil-aril sulfonatos.

En su fabricación el benceno se hace reaccionar con una olefina de 12 carbonos de cadena lineal o ramificada, por ejemplo con el tetrámero de propileno para producir dodecilbenceno. El benceno alquilado se sulfona con oleum y luego se neutraliza con soda cáustica para producir el dodecilbenceno sulfonato de sodio. En lugar del tetrámero del propileno se puede usar una fracción del kerosene de cadena entre 12 y 14 átomos de carbono y obtener detergentes biodegradables.

En la alquilación se usa un exceso de benceno y cloruro de aluminio como catalizador y la temperatura se mantiene entre 35° y 45°C. El producto alquilado crudo se destila en una serie de 3 columnas con presión decreciente. En la primera que es a presión atmosférica se despoja del exceso de benceno y se recicla. En la segunda a 280 mm de Hg de presión se eliminan el hidrocarburo sin reaccionar y alquilos de bajo peso molecular. En la última columna el dodecilbenceno se separa de productos pesados destilándolo a 40 mm de Hg de presión.

La operación de sulfonación del alquilbenceno se lleva a cabo generalmente con oleum del 22% pero también puede efectuarse con ácido sulfúrico del 98% en incluso con trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) líquido.

Si se neutraliza directamente el producto de la sulfonación, el detergente queda impurificado con un 40% de sulfato de sodio. Si, en cambio, se separa el exceso de ácido antes de neutralizar con soda el producto queda con un 12 al 15% de sulfato de sodio.

El proceso de sulfonación también puede hacerse en un reactor continuo.

#### Otras tecnologías

Sin variantes de detalle de la idea básica previamente descripta, para obtener detergentes blandos en lugar del tetrapropileno, se usa una fracción del kerosene de  $C_{10}$  a  $C_{14}$  de donde se eliminan las cadenas ramificadas.

#### Consumo de ácido y otros insumos

Para producir 1 tonelada de detergente a base de dodecylbenceno sulfonato de sodio (60% del sulfonato y 40% de sulfato de sodio), se necesitan:

Propileno tetramero:	363 kg
Benceno:	113 kg
Acido sulfúrico (oleum 22%):	408 kg (*)
Soda cáustica (sol. 25 Bé):	587 lt
Cloruro de aluminio:	9 kg

(\*) Equivale a 428 kg de ácido sulfúrico 100%.

#### Otras tecnologías

Todas las variantes consumen ácido sulfúrico, ya sea en forma de ácido concentrado 98%: oleum o del anhídrido del ácido ( $SO_3$ ): trióxido de azufre líquido.

#### Características y calidad del ácido

Se usa ácido de calidad técnica pero de concentración mayor del 98%. Debe contener sólo trazas de hierro.

#### Consumo del producto en el país (toneladas)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION(*)</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	20.000	1.328	-	21.328
1980	-	390 (1)	-	

(1) primeros 4 meses

(\*) Incluye la suma de los siguientes items:

- 29.03.01.03 ácido dodecylbenceno sulfónico y sus sales
- 29.03.01.20 derivados sulfonados tensioactivos iónicos y sus sales
- 34.02.01.01 alkylsulfatos y alkylsulfonatos de alcanolaminas
- 34.02.01.02 alcoholes grasos sulfatados o sulfonados modificados o no y sus sales
- 34.02.01.03 ácidos alkylbencenosulfónicos y sus sales

La materia prima más comunmente usada es la melaza de caña de azúcar y contiene aproximadamente 55% p/p de azúcar. La melaza se diluye

con agua hasta tener de 10% a 15% de azúcar y se la acidifica con ácido sulfúrico. La melaza diluida y acidificada se transfiere a los tanques de fermentación donde se le agraga un cultivo de levaduras seleccionadas y en el punto óptimo de su crecimiento vegetativo. La fermentación tiene lugar a una temperatura entre 20° y 30°C. Como la reacción es exotérmica es necesario enfriar la masa en fermentación. Según su conducción el proceso puede llevar de 28 a 72 horas para producir un mosto fermentado que contiene de 8 a 10% de alcohol etílico. Durante la fermentación se produce también dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que se recupera y comercializa comprimido líquido en tubos o sólido (hielo seco).

El mosto fermentado se transfiere al sector de destilería donde se obtiene el alcohol etílico de 95% el cual se comercializa tal cual o desnaturalizado de acuerdo con su uso posterior, medicina, licorería, perfumería, combustible, etc.

A partir del alcohol 95% se puede obtener el alcohol etílico absoluto (o anhidro) usado en las mezclas "alconafta" como combustible en motores de combustión interna. Un subproducto de la destilación del mosto fermentado es el aceite de fusel de donde se puede extraer el alcohol amílico, usado como solvente. Otro subproducto es el residuo sólido que contiene proteínas, azúcares y vitaminas. Una vez secado, se usa como integrante de alimentos balanceados para el ganado. El residuo también se puede calcinar y obtener carbón activado y potasa para fertilizantes.

#### Otras tecnologías

##### A partir de materiales amiláceos y su fermentación

Materiales amiláceos como maíz o sorgo previamente sacarificados son

buenas materias primas para obtener alcohol etílico por un proceso fermentativo. En esta tecnología no hay consumo relevante de ácido sulfúrico.

#### A partir de desechos del licor sulfito y su fermentación

Los desechos del licor sulfito contienen azúcares derivados de la madera. Estos azúcares pueden ser convertidos en alcohol etílico mediante un proceso de fermentación con levaduras.

Para obtener la pasta de madera al sulfito se cocinan las virutas de madera con una solución de bisulfito de calcio y ácido sulfuroso. El líquido libre de la pulpa contiene de un 1,3 a 1,8% de azúcares fermentecibles. Una planta de este tipo debe estar cerca de un centro de explotación de la madera en la fabricación de pulpa de papel al sulfito.

#### A partir del etileno

Se puede producir alcohol etílico sintético absorbiendo el etileno en ácido sulfúrico 90% con lo que se obtiene una mezcla de sulfatos de etilo. Estos ésteres son luego hidrolizados obteniéndose alcohol etílico crudo y ácido sulfúrico diluido. El alcohol se purifica por destilación y el ácido se concentra para reciclarlo.

El proceso, para ser rentable, debe estar ubicado cerca de un polo petroquímico para el abastecimiento de etileno. De este proceso se obtiene éter como subproducto.

#### Por hidratación catalítica del etileno

Se hidrata directamente el etileno a alcohol etílico en presencia de ácido fosfórico como catalizador. Este proceso no consume ácido sulfúrico y requiere un polo petroquímico cercano.

#### Consumo de ácido y otros insumos para las distintas tecnologías



### Tecnología Melazas

Para producir 1.000 litros de alcohol etílico 95% y además:

4 litros de aceite de fusel  
575 kg de dióxido de carbono  
120 kg de carbón activado  
108 kg de potasa

se precisan:

Acido sulfúrico (60° Be): 20 kg (15,5 kg ácido 100%)  
Melaza: 2.400 lt  
Sulfato de amonio: 2 kg

y los siguientes servicios:

Vapor: 6.000 kg  
Agua para enfriamiento: 10.000 lt  
Electricidad: 30 kwh

### Tecnología licor al sulfito

Para producir 1.000 litros de alcohol etílico del 95% se precisan:

Desecho licor sulfito: 125.000 lt (equiv. a 45 ton azú-  
cares)  
Levaduras: 0,3 kg  
Acido sulfúrico (100%): 18 kg  
Urea: 7,4 kg  
Cal: 420 kg  
Vapor: 18.000 kg  
Electricidad: 1.500 kwh

### Tecnología etileno

Para obtener 1.000 litros de alcohol etílico del 95% se precisan:

Etileno: 479 kg  
Acido sulfúrico (100%): 72 kg

Hidróxido de sodio:	16 kg
Agua:	24.000 lt
Vapor:	2.400 kg
Electricidad:	5,3 kwh
Combustible:	186.420 kgcal

Diferencias en el consumo específico de ácido sulfúrico para las diferentes tecnologías (expresado en kg de ácido sulfúrico como 100% por cada litro de alcohol etílico 95% producido)

Fermentación de melazas:	0,0155
Fermentación de sorgo o maíz:	-
Fermentación licor sulfito:	0,018
Etileno (esterificación):	0,072
Etileno (hidratación):	-

#### Características y calidad del ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es el grado técnico de 60° Bé (78%).

En el caso de industrias de la fermentación no debe contener elementos que resulten tóxicos para las levaduras (p.ej. el arsénico, plomo, etc.).

#### Consumo del producto en la República Argentina

Los períodos van del 1° de junio de un año hasta el 31 de mayo del siguiente.

En litros de alcohol etílico 95%

<u>PERIODO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1974/75	155.265.000	-	29.586.000	125.679.000
1975/76	146.720.000	-	46.157.000	100.563.000
1976/77	155.795.000	-	62.961.000	92.834.000
1977/78	153.014.000	-	74.007.000	79.007.000
1978/79	230.015.000	-	124.741.000	105.274.000
1979/80	212.263.000	-	152.950.000	59.313.000
1980/81(*)	136.178.000	-	57.516.000	78.662.000

(\*) Comprende desde el 1º de junio de 1980 al 31 de enero de 1981  
(datos de la Cámara del Alcohol).

## ALCOHOL ISOPROPILICO

El alcohol isopropílico o propanol-2, tiene por fórmula  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  ó  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , es un líquido incoloro e inflamable, de peso molecular 60, punto de fusión  $-89,5^\circ\text{C}$  y punto de ebullición  $82,5^\circ\text{C}$ . Su densidad es de 0,789 a  $20^\circ/4^\circ\text{C}$ .

El isopropanol o alcohol isopropílico es obtenible a partir del aceite de fusel, pero no como producto puro. A su vez, mediante la hidratación del propileno se obtiene isopropanol sintético de muy buena calidad. Igualmente se lo puede obtener como subproducto de la producción del alcohol butílico vía fermentación.

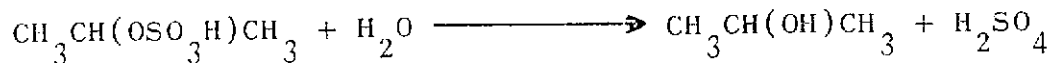
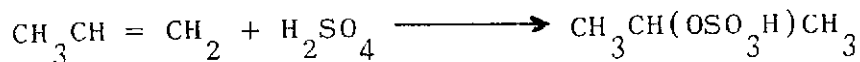
### Métodos de elaboración

#### 1. A partir del aceite de fusel

Tratándose de una destilación fraccionada de una mezcla, con separación de alcohol isopropílico que no consume ácido sulfúrico, no se entra a detallar este procedimiento.

#### 2. A partir del propileno

Las reacciones químicas que acontecen para esta elaboración industrial son las siguientes:



La conversión acontece con un rendimiento del 70% y los consumos específicos son los siguientes:

Propileno:	900 kg/ton isopropanol del 91%
Acido sulfúrico:	125 " " " " "
Aceite mineral:	sólo pérdidas mínimas

El propileno es absorbido por el ácido sulfúrico para generar sulfato de propilo el cual es luego hidrolizado con agua para generar alcohol isopropílico y ácido sulfúrico disuélto.

El isopropanol se obtiene pues a partir de olefinas de los gases de cracking. El gas de cracking después de dejar la gasolina en las plantas de absorción o compresión, es pasado por elementos depuradores que eliminan la presencia de gases de hidrógeno sulfurado y compuestos orgánicos del azufre. La absorción del propeno del gas por el ácido sulfúrico, requiere enfriar primero el gas a unos  $\sim 25^{\circ}\text{C}$  para evitar la elevación de temperatura a causa del calor de reacción.

Las olefinas que puede absorber el ácido sulfúrico están determinadas por las temperaturas. El propeno tiene la óptima entre  $23^{\circ}\text{C}$  y  $26^{\circ}\text{C}$  y el eteno entre  $94^{\circ}\text{C}$  y  $121^{\circ}\text{C}$ . El ácido sulfúrico de 97% a la temperatura de  $23^{\circ}\text{C}$  a  $26^{\circ}\text{C}$  absorbe aproximadamente el 50% en peso del propeno al cabo de 2 horas.

A  $23-26^{\circ}\text{C}$  prácticamente no se absorbe gas eteno pero sí se absorben los hidrocarburos más pesados como el buteno, penteno, etc.

Luego del tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se pasa todo al tanque de dilución donde se diluye con agua. El calor de dilución y de la reacción junto con el calentamiento con vapor, hace que se produzca la evaporación del alcohol isopropílico.

En el esquema adjunto se puede apreciar las instalaciones necesarias para este cometido.

El alcohol que destila se manda a un rectificador donde también se produce su consecuente purificación, obteniendo isopropanol 91%. Los alcoholes de peso molecular más elevado son mucho más solubles que el alcohol isopropílico en aceite mineral blanco y, esta propiedad se aprovecha para efectuar su separación por absorción selectiva.

El alcohol isopropílico absoluto, se prepara pasando alcohol de 91% a través de cal viva para deshidratarlo.

El  $H_2SO_4$  diluido se recupera a densidad 1,8 y retorna al sistema. Después de muchas operaciones se lo desecha.

Mediante este proceso no se obtiene alcohol propílico normal.

El consumo aparente es el siguiente (toneladas):

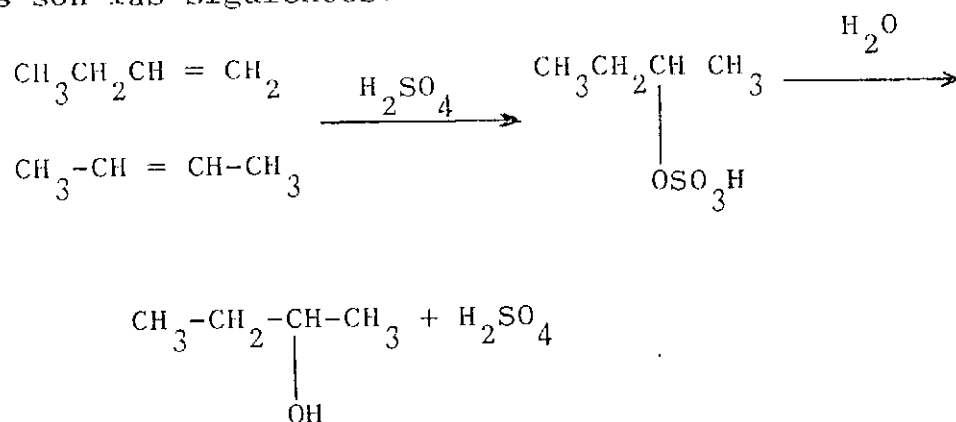
<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1974	15.792	5	713	15.084
1975	9.696	194	-	9.890
1976	9.146	21	108	9.059
1977	12.612	15	2.300	10.327
1978	10.000	-	100	9.900
1979	14.300	-	-	14.300

## SEC BUTANOL Y TER BUTANOL

Actualmente la totalidad del sec butanol es producido a partir de butenos, usando la hidratación indirecta en presencia de ácido sulfúrico.

La típica alimentación de los procesos comerciales producto de refinera o vapor del cracker llamado B-B (butano-butileno) desde el cual han sido extraídos butadieno e isobutileno para dejar una mezcla de 1-buteno, 2-buteno, butano e isobutano. Esta alimentación es tratada con ácido sulfúrico al 75-85% y 35-50°C con lo que producirá un bisulfato de butilo. Este éster es luego diluido con agua y arrastrado con vapor para extraer el alcohol. (el 1-buteno y el 2-buteno dan sec butanol). El ácido sulfúrico se concentra y se reusa.

Las reacciones son las siguientes:



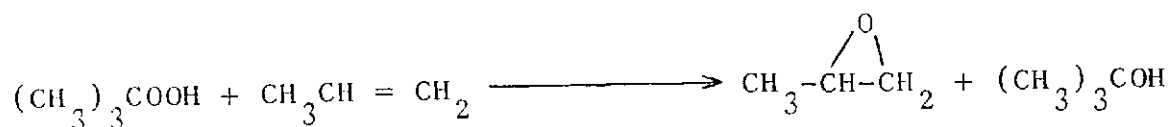
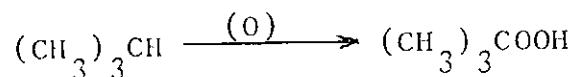
En la República Argentina, el único productor de sec butanol es Carbochlor, con una planta instalada en Campana, con una capacidad anual de 6.000 toneladas.

La casi totalidad del sec butanol es destinada a la producción de metil etil cetona, por deshidrogenación catalítica.

El ter butanol es producido principalmente en la actualidad como subproducto en la oxidación de isobutano para la producción de óxido de propileno.

Hasta hace muy poco tiempo la fabricación de este producto era más reducida (5.000 toneladas/año en Estados Unidos) y era producido por hidrólisis del material extraído con ácido sulfúrico durante la separación del isobutileno puro de la mezcla butano/butileno.

Recientemente con la introducción del proceso Oxirane para la manufactura del óxido de propileno, se producen considerables cantidades de ter butanol como subproducto. Por ejemplo, en los Estados Unidos se estima que para un proyecto con una capacidad anual de 253.000 toneladas de óxido de propileno se producirán como subproducto 332.000 toneladas de ter butanol. Estos productos son derivados de isobutano que el portador de oxígeno de este proceso, de acuerdo a las siguientes reacciones:

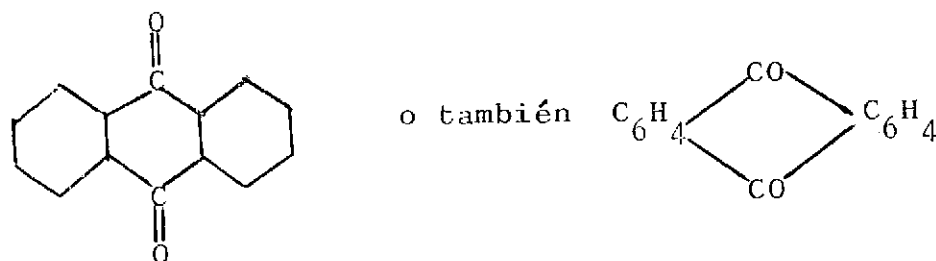


El consumo específico de ácido sulfúrico es muy reducido debido a la recuperación y reuso del mismo y puede ser estimado en 15/20 kg de ácido por tonelada de alcohol.

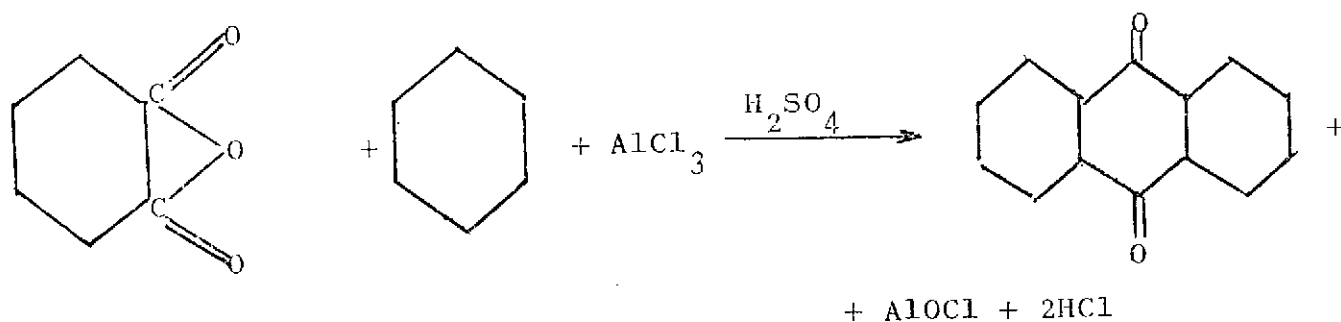


## ANTRAQUINONA

La antraquinona tiene la siguiente fórmula química:



La elaboración industrial puede ser realizada por diversos métodos siendo el más importante a partir de anhídrido ftálico, benceno, ácido sulfúrico y cloruro de aluminio, dando lugar a la siguiente reacción química:



La conversión acontece en un reactor especial horizontal, tipo molino a bolas cargado con esferas de hierro que dispone además de una tubería para eliminar los gases de  $\text{HCl}$  que se desarrollan durante la reacción química. Esta reacción acontece a una temperatura de  $40-50^\circ\text{C}$  durante la cual la carga se hincha y se genera un complejo del cloruro de aluminio con el ácido benzoil-benzoico. El ácido clorhídrico liberado es absorbido en un sistema de columna de lavado de gases con agua. Al finalizar la reacción queda un polvo seco en el reactor después de lo cual se transfiere dicho material a un tanque que contiene adecuada cantidad de ácido sulfúrico diluido.

En este medio se descompone el complejo del cloruro de aluminio y se produce la precipitación de ácido benzoil-benzoico. Este material de precipitación es separado mediante filtración, se lo lava con agua y después de ello se lo seca, obteniéndose un rendimiento del 96% aproximadamente basado en anhídrido ftálico.

Una parte de ácido benzoil-benzoico seco es disuelta en cuatro partes de  $H_2SO_4$  concentrado 98% ubicado dentro de un reactor provisto de manto de calefacción. Esta mezcla es calentada durante 1-3 horas a una temperatura de aprox.  $120-150^{\circ}C$  después de lo cual se descarga dicha mezcla de reacción a un tanque que contiene agua hirviendo. El barro resultante es dejado enfriar y después de ello se lo filtra, lava y seca. El rendimiento de antraquinona sobre el ácido benzoil-benzoico es superior al 99%.

El consumo específico de este proceso de elaboración industrial es el siguiente:

Anhídrido ftálico:	750 kg/ton de antraquinona
Benceno:	395 kg/ton de antraquinona
Acido sulfúrico 98%:	5.000 kg/ton de antraquinona
Cloruro de aluminio:	1.400 kg/ton de antraquinona

En épocas pasadas se oxidaba una suspensión acuosa hirviendo de antraceno con bicromato de sodio y ácido sulfúrico. Este procedimiento es antieconómico porque se obtiene una antraquinona muy contaminada con antraceno y requiere a su vez, de múltiples operaciones de purificación, lo cual encarece al conjunto operativo.

## CLOROANTRAQUINONA

Los derivados de la antraquinona que sólo contienen sustituyentes halogenados se usan a menudo como intermediarios para producción de colorantes. La 1-monocloroantraquinona y 2-monocloroantraquinona, la 1,5-dicloroantraquinona y 1,8 dicloroantraquinona y la 1,4,5,8-tetracloroantraquinona se emplean en la síntesis de colorantes de cuba, particularmente de la clase antrimidacarbazol. Desde el punto de vista de los mercados estos productos están perdiendo importancia en la actualidad, como lo demuestra la siguiente tabla, que corresponde a cantidades consumidas en los Estados Unidos entre los años 1955 y 1972 (los consumos están indicados en toneladas)

<u>AÑO</u>	<u>1-cloro</u>	<u>2-cloro</u>	<u>1,5-dicloro</u>	<u>1,8-dicloro</u>	<u>1,4,5,8-te- tracloro</u>
1955	925	289	388	51	14
1960	112	197	540	65	23
1965	83	565	90		40
1970	57	249	23		
1971	63	114			
1972	63				

Fuente: Encyclopedia of Chemical Technology Third Edition, Volume 2 pag. 710. Kirk-Othmer.

Muchos derivados halogenados se preparan fácilmente por sustitución de grupos sulfónicos y nitro y, en virtud de sus puntos de fusión favorables, a menudo se emplean para comprobar la pureza y la cantidad de compuestos antiquinónicos.

De acuerdo a las consideraciones anteriores y a las cifras de consumo de estos derivados en los Estados Unidos, se estima que los niveles teóricos de producción en la República Argentina serían considerablemente menores y el consumo de ácido sulfúrico para tal fin no sería

significativo. De todos modos se mencionan a continuación los procesos de síntesis más usuales para obtener cada derivado.

DERIVADO DE LA ANTRAQUINONA

SINTESIS MAS USUAL

1-Cloroantraquinona	Sustitución de grupo sulfónico
2-Cloroantraquinona	Anhídrido ftálico + clorobenceno
2-3-Dicloroantraquinona	Anhídrido ftálico + o-diclorobenceno
1-3-Dicloroantraquinona	Anhídrido ftálico + m-diclorobenceno
1-4-Dicloroantraquinona	Anhídrido 3,6 dicloroftálico + benceno
1-5-Dicloroantraquinona	Sustitución de grupos sulfónicos
1-8-Dicloroantraquinona	Sustitución de grupos sulfónicos
2-6-Dicloroantraquinona	Sustitución de grupos sulfónicos
2-7-Dicloroantraquinona	Sustitución de grupos sulfónicos
1-4-5-8-Tetracloroantraquinona	Cloración directa de antraquinona

De los métodos mencionados los que se consideran más importantes son:

- El reemplazo del grupo sulfónico en el ácido antraquinonsulfónico por halógenos, y
- Partiendo de anhídrido ftálico y benceno halogenados se puede provocar el cierre del anillo mediante la síntesis de Friedel Crafts.

Se describirá el último método, que es el que consume ácido sulfúrico, para la producción de 2-cloroantraquinona:

Se carga un reactor con 3.000 kg de clorobenceno seco y 1.053 kg de cloruro de aluminio anhidro, se agita vigorosamente. La temperatura de la mezcla se ajusta a 75-80°C. Luego se agrega lentamente, mientras se refrigera exteriormente el reactor, 540 kg de anhídrido ftálico. La mezcla se calienta nuevamente hasta 75-80°C hasta que se completa la reacción. Luego se la bombea dentro de una torre de porcelana (llamada torre de descomposición) conteniendo ácido sulfúrico al 10%; el ácido

clorhídrico que se desprende es absorbido en una torre de porcelana equipada con eyectores de agua.

Se producen dos fases, una de ellas que es la fase con solvente, contiene el producto y se separa de la capa acuosa. La fase conteniendo el producto es lavada con agua y luego tratada con suficiente cantidad de solución de soda cáustica al 5% para disolver el producto. El solvente se separa de la solución alcalina y es recuperado para su reuso. La capa alcalina acuosa se envía en forma continua a un precipitador ácido alimentado con una corriente continua de ácido sulfúrico al 10%. La suspensión con el producto es enviada a un filtro rotativo recubierto con goma. El producto es lavado y luego secado. El producto obtenido es el ácido o-clorobenzoilbenzoico. El rendimiento es del 95% y las cantidades obtenidas son de 900 kg de producto por cada 540 kg de anhídrido ftálico. Las pérdidas de solvente son del 10% aproximadamente.

La ciclización del ácido o-clorobenzoilbenzoico para producir la 2-cloroantraquinona se efectúa de la siguiente manera:

En un reactor con muy buena agitación se carga 3.000 kg de oleum al 16% y luego 1.540 kg de ácido o-clorobenzoilbenzoico, la mezcla se calienta a 145°C y se mantiene 2 horas a esta temperatura. La solución ácida que contiene la 2-cloroantraquinona es enfriada a 90°C y enviada a un reactor con recubrimiento antiácido, conteniendo 21.000 litros de agua fría. La suspensión ácida es calentada a 75°C y filtrada a esta temperatura. El producto es lavado hasta que esté libre de ácido y luego secado. Se obtiene aproximadamente 1.400 kg de 2-cloroantraquinona.

El consumo de ácido sulfúrico 98% por kg de 2-cloroantraquinona es:

El oleum al 16% es equivalente a una solución de ácido sulfúrico

al 103,6% por lo que 3.000 kg de oleum expresados como ácido sulfúrico al 98% será:

$$3.000 \times \frac{1.036}{0,98} = 3.171 \text{ kg}$$

$$\frac{3.171}{1.400} = 2,27 \text{ kg de H}_2\text{SO}_4 \text{ al 98\%}$$

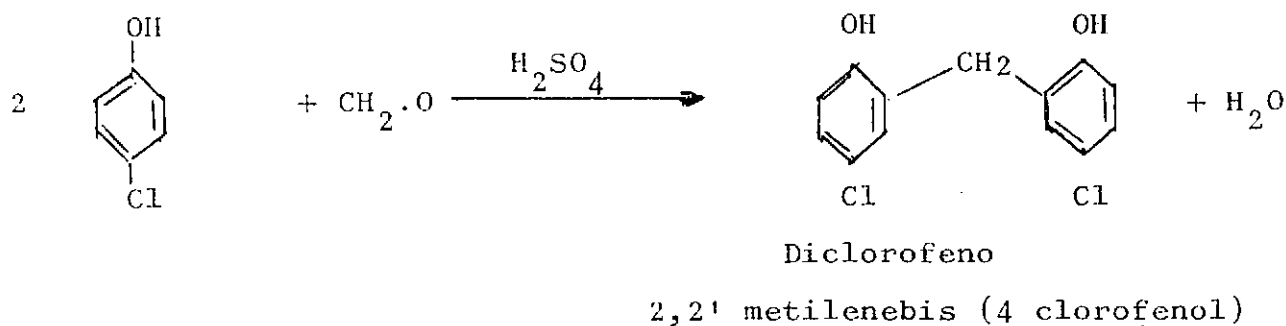
Esta cantidad se incrementa en 10% (estimado) por el ácido sulfúrico al 10% consumido en la primera etapa, con lo que el consumo de ácido por kg de 2-cloroantraquinona será:

$$2,27 \times 1,1 = 2,5 \text{ kg}$$

## DICLOROFENO

### Descripción del método de obtención

Se sintetiza por reacción del 4 clorofenol con formaldehído en presencia de ácido sulfúrico



### Consumo de ácido y otros insumos

Para producir 1 tonelada de diclorofeno, estimando un rendimiento de 90% del teórico, se precisan:

4-clorofenol:	1.194 kg
Formaldehído:	140 kg
Ac. sulfúrico (como 100%):	23 kg

### Consumo específico de ácido sulfúrico

Se consumen 0,023 kg de ácido sulfúrico (como 100%) por cada kilogramo de producto.

### Características y calidad del ácido usado

Se usa ácido sulfúrico de grado técnico de concentración del 98%.

### Consumo del producto en el país (kg)

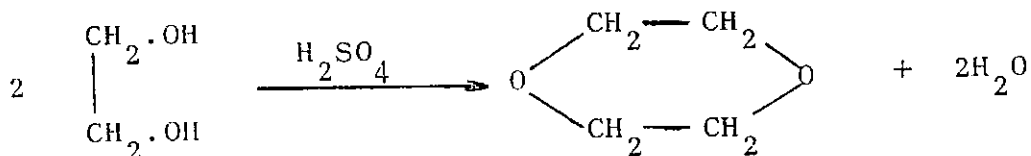
<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	-	860	-	860
1980	-	550 (*)	-	550 (*)

(\*) Hasta junio de 1980.

## DIOXANO

### Descripción del método de obtención

Calentando etilenglicol con 4% de un agente deshidratante como el ácido sulfúrico se obtiene el dioxano, según la reacción siguiente:



### Consumo de ácido sulfúrico y otros insumos

Para obtener una tonelada de dioxano se necesitan:

Etilenglicol: 1.658 kg

Acido sulfúrico 100%: 70 kg

### Consumo específico

Para obtener un kilogramo de dioxano se usan 0,07 kg de ácido sulfúrico 100%.

### Características y calidad del ácido

Se usa ácido sulfúrico de grado técnico monohidrato (100%).

### Consumo del producto en el país (kg)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1978	-	3.182	-	3.182
1979	-	3.392	-	3.392
1980	-	1.780 (*)	-	1.780

(\*) Hasta junio 1980



## FENANTROLINA

### Método de obtención

La más usual de las fenantrolinas es el isómero orto ó 1,10-fenantrolina que se obtiene a partir de la orto-fenilenediamina calentando con glicerina, nitrobenceno y ácido sulfúrico concentrado.

### Consumos específicos

Para producir 1 kilogramo de orto-fenantrolina suponiendo un rendimiento del 80% del teórico, se necesitan:

Orto-fenilendiamina:	0,75 kg
Glicerina:	1,28 kg
Acido sulfúrico (como 100%):	0,98 kg
Nitrobenceno:	0,10 kg

### Características y calidad del ácido sulfúrico usado y otros insumos:

Se usan materias primas de grado técnico. El ácido sulfúrico es el concentrado del 98%.

### Consumo del producto en el país

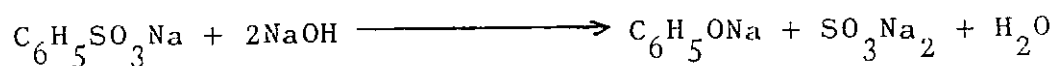
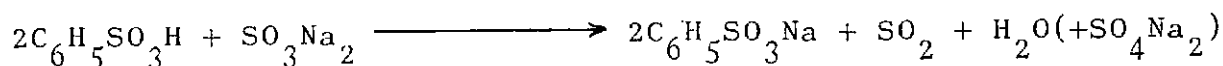
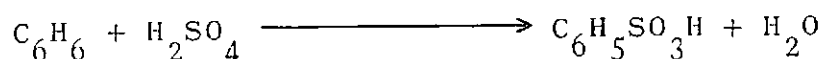
Si bien no se lograron estadísticas de consumo, éste no debe pasar el de algunos kilogramos al año, debido a su uso restringido como reactivo analítico y como secante en la industria de los recubrimientos.

## FENOL

El fenol,  $C_6H_5OH$  es un compuesto orgánico cristalino de color blanco que puede tomar coloración rosada o roja por la acción de impurezas o a causa de su exposición al aire y a la luz. Suele absorber la humedad del medio ambiente y se licúa. Denota un fuerte aroma penetrante y además posee características de un producto venenoso fuertemente corrosivo. Posee aplicaciones notables en la industria de las resinas sintéticas y en la de los herbicidas.

### Métodos de elaboración industrial

Existen varios métodos industriales pero el único que aplica ácido sulfúrico como una de sus materias primas es el proceso sintético batch por sulfonación del benceno que es el método clásico más antiguo entre los existentes en la actualidad y que se basa en las siguientes reacciones químicas:



El proceso industrial se inicia mediante la sulfonación del benceno que percibe el aporte de ácido sulfúrico concentrado y ello se ejecuta en un equipo sulfonador. Se genera ácido benceno-sulfónico y agua; esta agua es eliminada constantemente para evitar el efecto de dilución sobre el ácido sulfúrico concentrado.

Cuando la concentración del ácido sulfúrico cae a valores inferiores

al 78%  $H_2SO_4$ , se detiene la sulfonación. A los efectos de evitar esta acción, se realiza la sulfonación en forma continua en fase vapor haciendo circular vapores de benceno en dirección ascendente a través de una zona de reacción donde en contracorriente actúa el ácido sulfúrico concentrado (66° BÉ). El benceno reacciona con el ácido y azeotrópicamente se va eliminando el agua generada por la reacción química que acontece a una temperatura de aprox. 150°C. La sulfonación prosigue hasta que haya solamente libres unos pocos porcientos de ácido sulfúrico en libertad, los que al final son neutralizados directamente en un tanque de neutralización. El benceno, agua y los vapores son condensados y el benceno no convertido es recuperado.

El ácido bencenosulfónico es rápidamente llevado al tanque de neutralización que contiene una cantidad adecuada de solución de sulfito de sodio o de carbonato de sodio. El  $SO_2$  que resulta de esta reacción, es eliminado mediante la ebullición de la mezcla y es conducido hacia los acidificadores. La mezcla resultante de esta neutralización, integrada por bencenosulfato de sodio y sulfato de sodio es sometida a una filtración y a temperatura de ebullición de la mezcla. El sulfato de sodio se separa del líquido hirviente mediante precipitación y queda retenido por el filtro. El licor filtrado contiene entonces al bencenosulfonato de sodio y como tal es bombeado hacia un recipiente de fusión. Este recipiente que es de hierro de fundición es cargado con soda cáustica fundida y se lo calienta a una temperatura de 300°C aplicando llama de gas natural o de petróleo. Estando a una temperatura de 300-320°C, se introduce el bencenosulfonato de sodio por debajo de la superficie de la soda cáustica fundida. Generalmente se aplica unos 3 moles de soda cáustica por cada mol de sulfonato. La temperatura es mantenida entre 300-310°C durante varias horas y finalmente se la eleva a 380°C durante una hora. Al cabo de 5-6 horas y completada la etapa de la fusión se vacía el recipiente y el producto fundido es diluido

con agua o con una solución acuosa diluída de fenol procedente de operaciones de lavado anteriores.

La solución integrada por fenato sódico-soda cáustica y sulfato de sodio es acidificada con  $\text{SO}_2$  proveniente del proceso anterior de la neutralización del ácido bencenosulfónico. Durante la acidificación suele requerirse el aporte de una pequeña cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adicional necesaria para completar la reacción.

El fenol bruto se separa como capa superior de una solución que contiene sulfito de sodio y sulfato de sodio. La capa fenólica es decantada y sometida luego a una destilación al vacío para obtener fenol refinado. La capa acuosa es tratada con vapor para recuperar fenol residual; el agua destilada es aplicada luego en el proceso como agua de lavado. Una parte del líquido residual sulfítico es usada para neutralizar la mezcla integrada por ácido bencenosulfónico y ácido sulfúrico; el resto puede ser recristalizado y secado para obtener sulfito de sodio anhidro como subproducto.

El fenol obtenido mediante este proceso es de calidad USP y el rendimiento lograble es del 85% en peso con respecto al benceno aplicado.

El consumo específico por tonelada de fenol es el siguiente:

Benceno:	2.000 lb/ton fenol
$\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado(66°Bé):	3.500 lb/ton fenol
Soda cáustica:	3.400 lb/ton fenol
Vapor:	4.000 lb/ton fenol
Energía eléctrica:	80 kwh/ton fenol

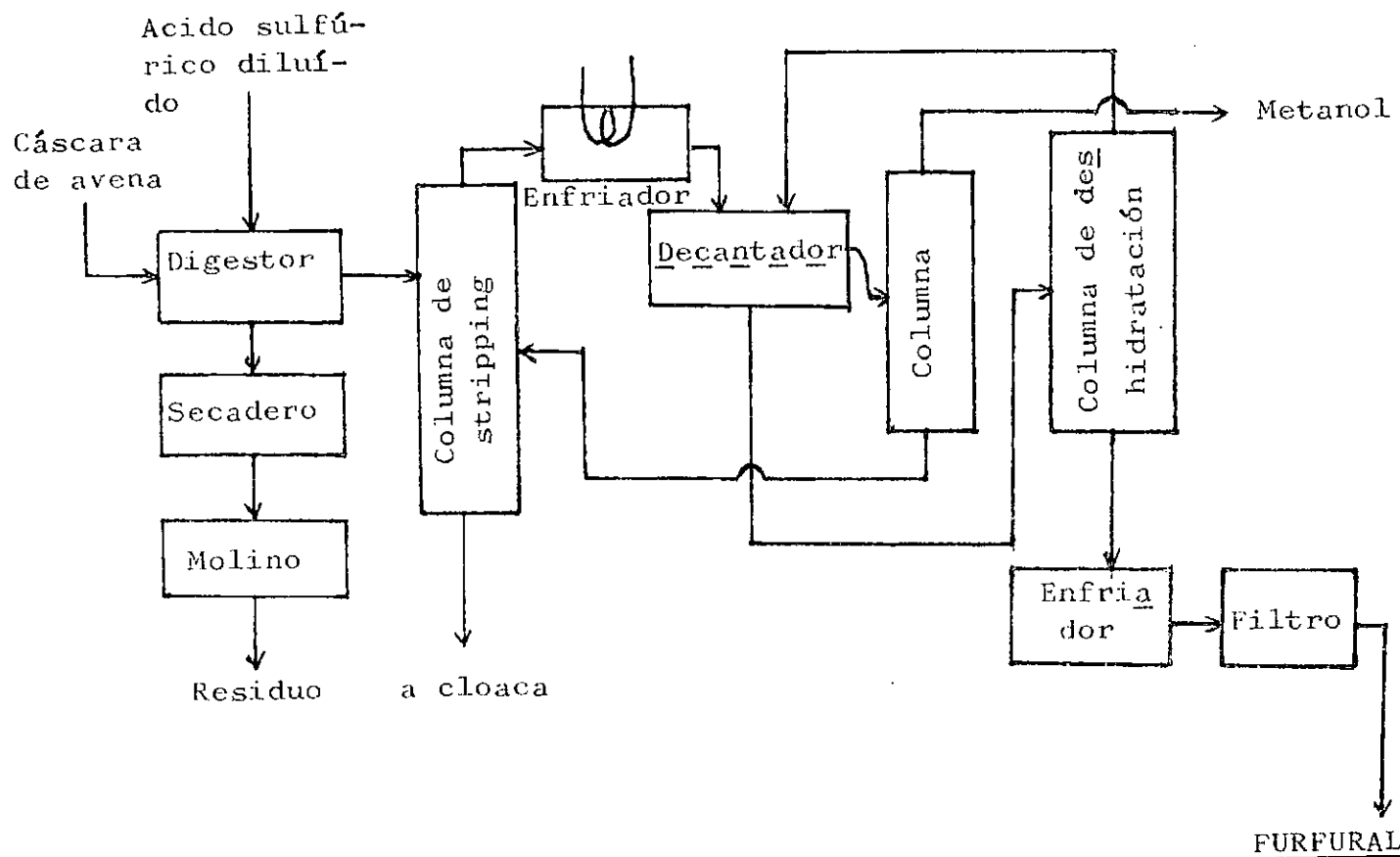
El consumo nacional aparente es el siguiente:

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1975	8.217	3.759	-	11.976
1976	8.741	1.116	1.475	8.382
1977	9.200	300	-	9.500
1978	9.100	1.600	-	10.700
1979	9.000	1.500	-	10.500

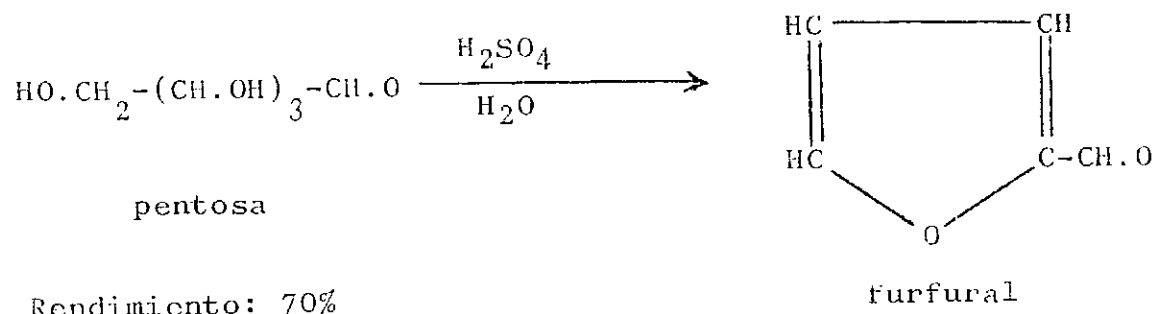
A partir de septiembre de 1980 Atanor cerró su planta de fenol.  
El proceso que usaba Atanor no utilizaba ácido sulfúrico.

## FURFURAL

Descripción del método de obtención a partir de residuos agrícolas.



Como materia prima se usan residuos agrícolas con alto contenido en pentosanos, los cuales son hidrolizados a pentosa y ésta es luego transformada en furfural de acuerdo a la reacción siguiente:



Rendimiento: 70%

Si bien la cáscara de avena produce los más altos rendimientos en furfural, teóricamente 22% sobre base seca, se pueden usar otros productos como la mazorca (marlo) del maíz (22%), cáscara de arroz (12%) y salvado de semillas de algodón (20%).

Las cáscaras (o material similar) se cargan en un digestor esférico rotativo juntamente con ácido sulfúrico diluido (5 a 10%). El material se cocina durante 2 horas con vapor a una presión de 50 a 1000 psig. La reacción principal produce furfural pero hay reacciones laterales que producen pequeñas cantidades de metanol, ácido acético y otros compuestos.

El residuo del digestor se seca y pulveriza. El residuo así tratado puede usarse como combustible en la misma planta o venderse como acondicionador de fertilizantes. Una vez liberada la presión del digestor, el vapor que sale contiene 4 a 6% de furfural y pasa a la columna de "stripping" donde el producto de cabeza (25% de furfural) se condensa en un enfriador y luego en un decantador se separa en dos fases. La fase superior pasa a una columna de destilación donde el producto de cabeza contiene metanol y acetaldehído; el fondo retorna a la columna de "stripping". La capa inferior del decantador (90% de furfural) se pasa a una columna de deshidratación donde se le despoja del agua y restos de metanol; el furfural seco se enfría y filtra por un filtro prensa y se obtiene un furfural técnico de 99,5% de pureza. Redestilando y decolorizando el furfural técnico se obtiene un furfural refinado.

#### Consumo de ácido y otros insumos

Para producir 1 tonelada de furfural se precisan:

Cáscara de avena o marlo de maíz:	6.800 kg
Acido sulfúrico (como 100%):	102 kg
Vapor:	18.000 kg

No se conocen otras tecnologías que consuman ácido sulfúrico.

Característica y calidad del ácido

Se requiere grado técnico sin características especiales.

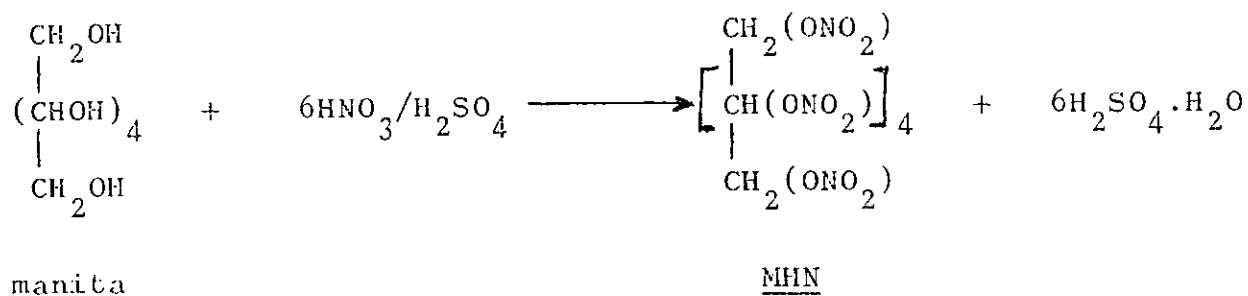
Consumo del producto en la República Argentina (en toneladas)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1973	1.061	99	-	1.160
1974	1.362	-	496	866
1975	1.044	-	64	980
1976	1.521	-	-	1.521
1977	1.622	500	316	1.806



## HEXANITRATO DE MANITOL-(MHN)-HEXANITRO MANITA

Este compuesto es el éster nítrico resultante de la nitración total de la manita, manitol o también llamado hexanohexol.



El hexanitrato de manitol se obtiene mediante el tratamiento de la manita con  $\text{HNO}_3$  fumante o con mezcla sulfonítrica y de esa manera se deposita el éster de la reacción indicada.

La manita o manitol o hexanohexol es un producto sólido incoloro, de sabor dulce, soluble en agua e insoluble en alcohol etílico y su éter. Entra en la composición del maná ordinario o sea la savia del fresno (*Fraximus ornus*).

### Método de elaboración del MHN:

Aunque el manitol puede ser nitrado satisfactoriamente con la mezcla sulfonítrica similar a la usada para la nitroglicerina, resulta preferible disolver primero el manitol en  $\text{HNO}_3$ , de 48° Bé y agregar después el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 66° Bé, con lo cual precipita el producto deseado.

El modo operatorio es el siguiente:

En un reactor vidriado se ubican 60 partes de  $\text{HNO}_3$  fuertemente enfriado con salmuera. Poco a poco se agregan 10 partes de manitol bajo constante agitación cuidando que la temperatura no sea superior a 0°C (cero grado Celsius). Una vez lograda la disolución se agregan 100 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en forma lenta y fraccionadamente, cuidando

igualmente que la temperatura se mantenga por debajo de 0°C. En el seno de la mezcla se genera un producto sólido que debe ser separado mediante filtración, donde el filtrado es lavado sucesivamente con agua, solución diluida de bicarbonato de sodio y luego nuevamente con agua. El producto así tratado es luego disuelto en alcohol etílico caliente y por enfriamiento posterior cristalizan agujas blancas del hexanitratato de manitol.

### Propiedades

El punto de fusión del MHN es de 112-113°C. Expuesto al calor, se descompone rápidamente cerca de los 150°C emitiendo vapores nitrosos rojos. Su deflagración acontece hacia los 160-170°C. •

La MHN comprimida a densidad 1,73 posee una velocidad de detonación de 8,260 ms/segundo en una columna del explosivo de 12,8 mm de diámetro. Al igual como la nitroglicerina, es muy sensible al choque y al rozamiento. Expuesto al choque de un peso de 2 kg que cae desde 4 cm de altura, detona fuertemente. Es un producto de manipuleo peligroso.

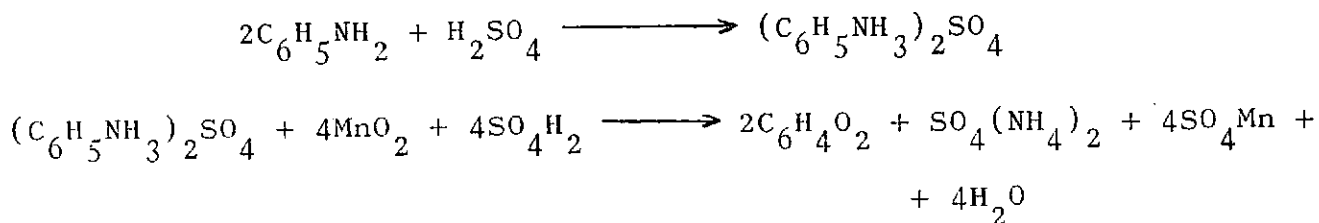
En USA se emplea la nitronita en la manufactura de ciertos detonadores compuestos aplicándola como carga básica asociada con el dinol o diazo-dinitrofenol, como explosivo primario.

## HIDROQUINONA.

La hidroquinona es un cristal sólido blanco con un peso molecular de 110. En los últimos años la hidroquinona se ha transformado en uno de los agentes reductores orgánicos más ampliamente usados desde que la misma puede fácilmente ser oxidada a quinona. Su acción reductora es la base de una gran variedad de usos, como por ejemplo revelador en fotografía o como inhibidor de oxidación en una gran variedad de procesos.

La hidroquinona puede ser producida por varios métodos, de los cuales se mencionará aquí el de oxidación de anilina con dicromato de sodio o bióxido de manganeso, en medio sulfúrico, para producir quinona que es posteriormente reducida por hierro en agua. La mayor parte de la hidroquinona producida en los Estados Unidos es manufacturada por este método.

En la primera etapa del proceso, la anilina en una solución acuosa de ácido sulfúrico es oxidada a quinona por bióxido de manganeso, de acuerdo a la siguiente reacción:



El proceso tal como se opera comercialmente, utiliza un gran exceso de ácido sulfúrico y 10 a 20% de exceso de bióxido de manganeso sobre las cantidades requeridas por las ecuaciones anteriores.

La siguiente es una relación típica de los reactivos usados; (en peso):

Anilina (técnica):	13
Bióxido de manganeso (como mineral de pirolusita con un contenido de $\text{MnO}_2$ entre 70 y 85%):	37
Acido sulfúrico (93%):	64
Agua:	224

Han sido descriptos varios procedimientos para realizar la oxidación. Un ejemplo típico es el que sigue:

El tanque de oxidación es cargado con el ácido sulfúrico diluído y un 25% de la pirolusita necesaria. La mezcla es enfriada a 5-12°C y se comienza la adición de sulfato de anilina. Se carga el resto de pirolusita progresivamente, de modo tal que haya siempre un ligero exceso de dióxido de manganeso. La oxidación es fuertemente exotérmica y hace falta un buen equipo de enfriamiento. En una variación de este proceso, la reacción es realizada a 20-70°C y la quinona es continuamente sacada de la mezcla de reacción tan rápido como se va formando, por evaporación a presión reducida.

También se ha mencionado, que se mejora el rendimiento si se realiza la oxidación cargando el tanque de oxidación con el ácido sulfúrico diluído, toda la pirolusita y enfriar lo suficiente para reducir la temperatura a -10°C. La solución de sulfato de anilina es luego agregada rápidamente y el enfriamiento regulado para alcanzar una temperatura final de 0°C. La quinona es extraída luego de la manera anteriormente descripta.

La reducción de quinona a hidroquinona es usualmente efectuada con polvo de hierro. La mezcla de reacción de la oxidación de anilina es destilada por arrastre con vapor, realizándose la misma por circulación a contracorriente con el vapor en una columna rellena con carbón.

El vapor y los vapores de quinona son introducidos en una corriente de agua conteniendo hierro en polvo. Se menciona que se obtienen mejores rendimientos y calidad de la hidroquinona cuando la suspensión de polvo de hierro es mantenida a 60-65°C y con un vacío de 15-23 pulgadas de mercurio. En estas condiciones, el vapor de quinona es inmediatamente condensado y la reducción tiene lugar mientras la quinona está en solución.

Para la relación de carga mencionada más arriba, de 13 partes de anilina, se emplean 10 partes de polvo de hierro suspendido en 80 partes de agua. Esta cantidad de agua es suficiente para disolver toda la hidroquinona y formar una solución casi saturada. La solución es filtrada para eliminar los óxidos de hierro y la pequeña cantidad de hierro en exceso; el filtrado es enviado a los cristalizadores. Un cuidadoso control de las condiciones de cristalización da un producto técnico en forma de cristales blancos de alta pureza.

Los rendimientos obtenidos son el 80% de las cantidades teóricas, basadas en la cantidad de anilina usada. Las sales de manganeso y el óxido de hierro son recuperados como productos de valor comercial.

Los consumos específicos de acuerdo a la descripción mencionada, oscilan en: 5-5,5 kg de ácido sulfúrico al 98% por kg de hidroquinona.

## METACRILATO DE METILO

A continuación se describe un proceso típico de producción de metacrilato de metilo (Montedison S.p.A.), grado polimerización, a partir de acetona y ácido cianhídrico. Se pueden producir pellets o planchas extrudadas o moldeadas.

La acetona y el ácido cianhídrico reaccionan en fase líquida en presencia de un catalizador para producir acetonacianhidrina; el producto en bruto se neutraliza con ácido sulfúrico, se purifica por decantación y se despoja.

La cianhidrina pura se alimenta al sector de reacción, donde se agrega ácido sulfúrico para formar sulfato de metacrilamida. Este producto intermedio reacciona con metanol en solución acuosa y los productos de esterificación se despojan y condensan en la parte superior de un reactor de etapas múltiples. El metanol que no ha reaccionado se recupera por extracción líquido-líquido en contracorriente y se recicla al reactor de esterificación.

La corriente de productos pesados, que contiene bisulfato de amonio y ácido sulfúrico que no ha reaccionado, se neutraliza con amoníaco y se envía a la unidad de cristalización para producir sulfato de amonio grado fertilizante.

El metacrilato de metilo se purifica por destilación fraccionada para producir el monómero grado polimerización.

Los consumos específicos, por tonelada de metacrilato de metilo, son los siguientes:

Acetona:	690 kg
Acido cianhídrico:	325 kg
Metanol:	350 kg

Acido sulfúrico: 1.640 kg  
 Amoníaco: 360 kg  
 Vapor: 1.850 kg  
 Energía eléctrica: 120 kwh  
 Agua de enfriamiento: 300 m3  
  
 Sub-productos:  
  
 Productos livianos y  
                                   pesados: 25 kg  
 Sulfato de amonio: 2.150 kg  
 Vapor (proceso de  
                                   cristalizacion) 2.000 kg

El consumo aparente en los últimos años ha sido el siguiente (ton):

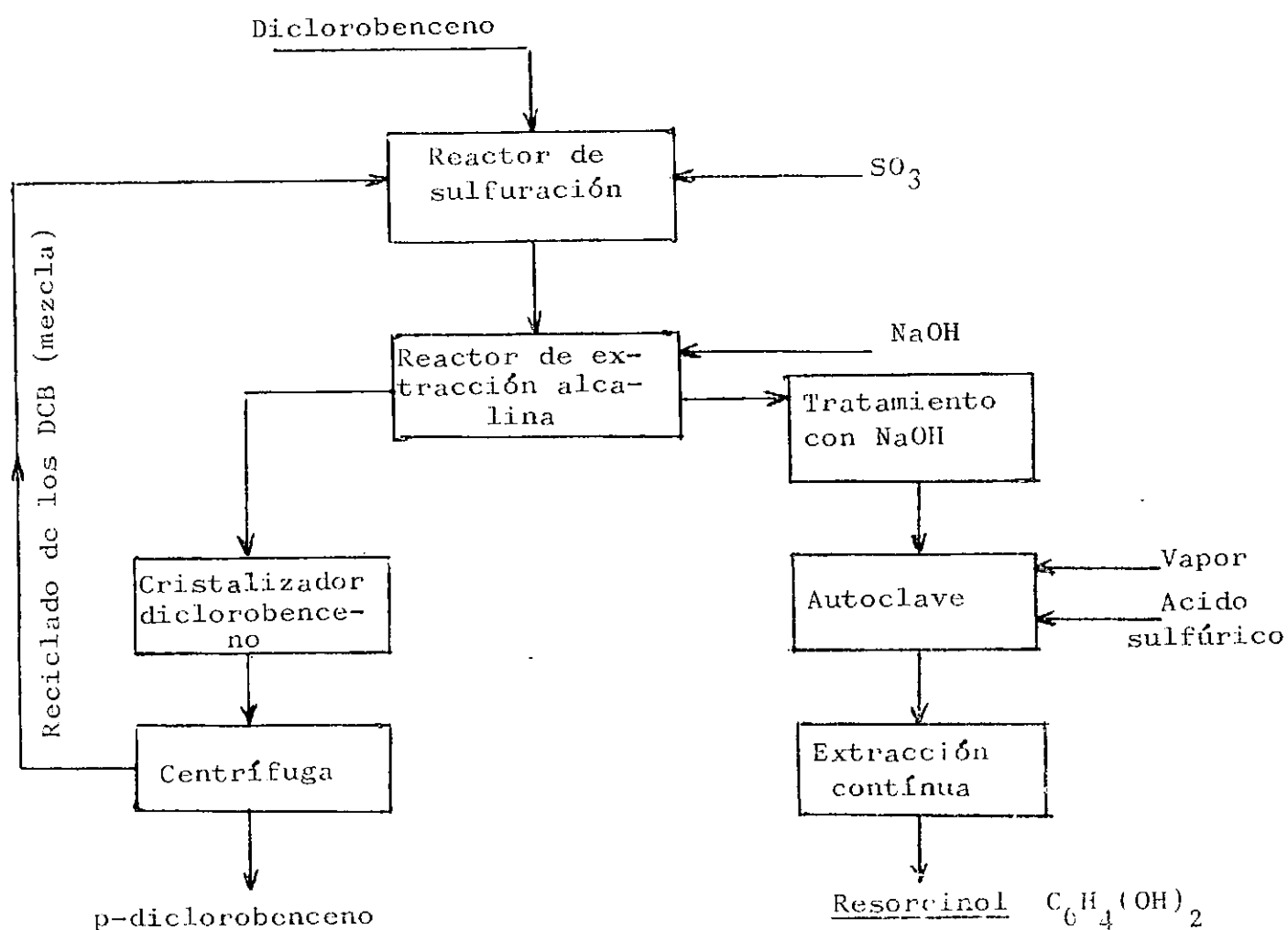
<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1976	-	4.941	-	4.941
1977	-	6.637	-	6.637
1978	-	6.533	-	6.533
1979	-	8.947	-	8.947

## RESORCINOL.

El resorcinol es un producto que tiene ciertas aplicaciones en la industria farmacéutica y en la elaboración de los adhesivos resinosos.

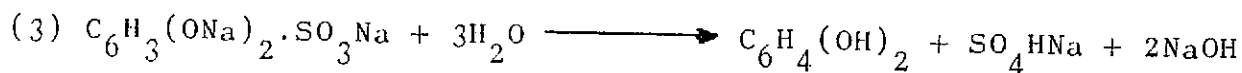
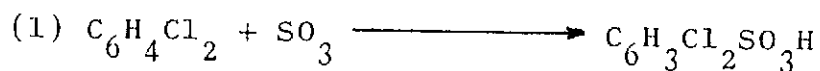
La elaboración industrial del resorcinol se basa en una patente norteamericana N° 2.835.708 de J.Kamlet (Goodyear Tire & Rubber Co) del año 1958.

La intervención del ácido sulfúrico en este proceso se produce en la etapa de la sulfuración y en la neutralización final posterior al tratamiento alcalino, como se podrá apreciar en el siguiente esquema:





Las reacciones químicas para lograr la formación de resorcinol son las siguientes:



Los equipos aplicados son de acero revestidos de cobre y los reactores poseen agitador. En la etapa (1) se trabaja a una temperatura entre 35 y 100°C y a presión atmosférica. En la etapa (2) entre 100-300°C y a presión endógena. En esta etapa se aplica agua en cantidad de solvente mientras que en la etapa (3) se trabaja entre 150-300°C y a presión endógena.

El rendimiento en producto está en el orden de 70 al 85% con respecto al ácido sulfúrico.

El tiempo de reacción en cada etapa es el siguiente:

etapa (1): aprox. 2 horas

etapa (2): aprox. 2-4 horas

etapa (3): entre 5 y 60 minutos

Las materias primas que se aplican son el  $\text{SO}_3$ , la mezcla de diclorobencenos, la soda cáustica y ácido sulfúrico para neutralizar.

## SAL SODICA DEL ACIDO TOLUENSULFONICO

### Descripción del método de obtención

Sulfonando el tolueno con ácido sulfúrico concentrado (del 96% al 100%) a 75°C se obtiene una mezcla de 75% del isómero para, 19% del orto y 6% del meta de los ácidos toluensulfónicos.

En un reactor se cargan 320 lt (277 kg) de tolueno y 190 lt de ácido sulfúrico 96% (350 kg). Se da calefacción al sistema de acuerdo con el isómero que se desea obtener calentando alrededor de 170°C; se forma mayor proporción del isómero para y se acorta el tiempo de reacción. La mezcla de reacción caliente se agrega sobre agua (1.000 lt). La solución ácida se neutraliza con 150 kg de bicarbonato de sodio y se agregan 400 kg de cloruro de sodio con lo que precipita la sal sódica del p-toluensulfonato de sodio. Se obtienen unos 250 kg de producto de grado técnico. Se purifica por recristalización obteniéndose unos 180 kg de producto puro.

### Consumo de ácido y otros insumos

Para preparar una tonelada de la sal sódica del ácido p-toluensulfónico se precisan:

Tolueno:	1.108 kg
Ac. sulfúrico (como 100%):	1.344 kg
Bicarbonato de sodio:	600 kg
Cloruro de sodio:	1.600 kg

### Consumo específico de ácido

1.344 kg/kg

### Características y calidad del ácido y otros insumos

El ácido sulfúrico de grado técnico del 96-98% es adecuado. El tolueno debe estar casi libre de tiofeno.

Consumo del producto en el país (kg)

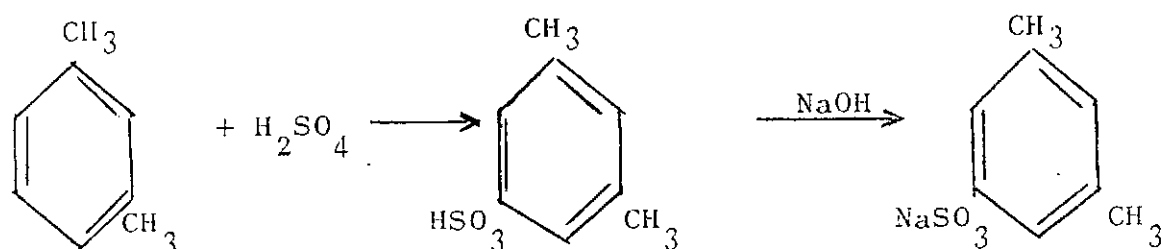
<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	10.451	-	-	10.451
1980	8.130 (*)	-	-	8.130 (*)

(\*) Primeros 4 meses del año.

## SAL SODICA DEL ACIDO XILENSULFONICO

Descripción del método de obtención:

El ácido sulfúrico concentrado en frío reacciona con el xileno (dimetilbenceno) para formar los ácidos xilensulfónicos que luego son convertidos en sus sales sódicas por el método convencional del "salting out" con cloruro de sodio.



Los ácidos xilensulfónicos se usan como intermediarios en síntesis orgánica. Por fusión cáustica producen los respectivos xilenoles.

### Consumo de ácido y otros insumos

Para producir una tonelada de sal sódica de ácidos xilensulfónicos, suponiendo un rendimiento del 85% del teórico y una relación xileno/ácido de 0.5 se necesitan:

Xileno:	600 kg
Acido sulfúrico (100%):	940 kg
Soda cáustica (100%):	226 kg

Consumo específico de ácido: 0,94 kg/kg

### Características del ácido y otros insumos

Se precisa ácido sulfúrico de grado técnico del 96-98%.

El xileno usado es el de grado comercial que es una mezcla de orto, para y meta xileno y de etilbenceno.

Consumo del producto en la República Argentina (kg)

<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	2.500	-	2.500
1980	2.525 (*)	-	2.525

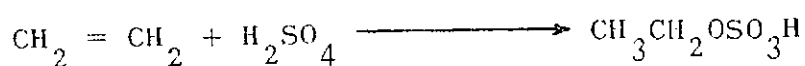
(\*) los 4 primeros meses del año.

## SULFATO DE DIETILO

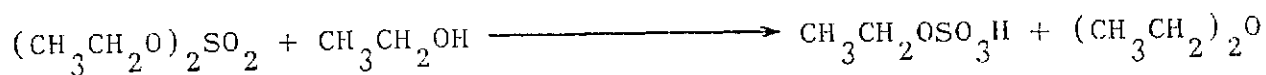
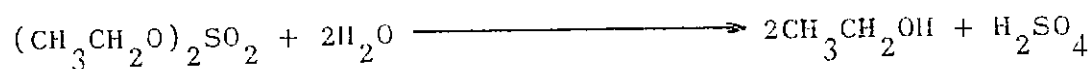
La mayor aplicación del sulfato de dietilo es como intermediario en las síntesis orgánicas. El método de producción más usual es por acción del ácido sulfúrico fumante sobre etanol. Sin embargo tiene mucha mayor importancia su preparación a partir de ácido sulfúrico y etileno, el que por hidrólisis, da alcohol etílico. Este método de hidratación indirecta del etileno fué desarrollado por Unión Carbide Corporation en 1930. Sin embargo, aquellos países que producen etanol por vía del etileno, han abandonado este procedimiento para usar el de hidratación directa del etileno que data de 1970 y que evita el uso de ácido sulfúrico.

En nuestro país el etanol es producido exclusivamente por fermentación alcohólica (y está descripto en otra parte de este capítulo), no obstante describiremos suscintamente el método de hidratación indirecta de etileno. El proceso también conocido como de esterificación-hidrólisis, consta de tres partes:

1. Absorción de etileno en ácido sulfúrico concentrado para formar los mono y dietil sulfatos:



2. Hidrólisis del sulfato de etilo a etanol:



3. Reconcentración del ácido sulfúrico para su reuso posterior.

El gas de alimentación contiene entre 35 y 95% de etileno, el resto habitualmente es etano y metano. Los hidrocarburos no saturados conducen a la formación de alcoholes secundarios, por lo que no son deseables en este proceso.

La absorción de los gases es realizada a contracorriente con el ácido sulfúrico en un reactor columna a 80°C y a 12-12,5 kg/cm<sup>2</sup> de presión. Como la reacción es exotérmica es necesario enfriar para mantener la temperatura y de este modo evitar problemas de corrosión. La solubilidad del etileno aumenta cuando se ha formado el monoetil sulfato, lo que se atribuye a que la solubilidad del sulfato de dietilo es mayor que el ácido sulfúrico puro.

La velocidad de absorción se ha estudiado desde varios puntos de vista y se ha concluido que puede ser mejorada sensiblemente aumentando el contacto del gas con el ácido realizando un diseño apropiado de la torre y por varias combinaciones de absorción e hidrólisis.

El absorbato conteniendo la mezcla de sulfatos de etilo es hidrolizado con agua suficiente para dar una solución acuosa de ácido sulfúrico de aproximadamente 50-60%. El producto de la hidrólisis es separado en una columna de destilación con lo que recoge ácido sulfúrico diluido por el fondo y una mezcla gaseosa de etanol-éter-agua como producto de cabeza. Esta mezcla es lavada con agua o con hidróxido de sodio y luego purificada por destilación fraccionada. El éter dietileno es el principal subproducto de la reacción. Se han propuesto varios métodos para disminuir su formación, incluyendo la separación del sulfato de etilo de los productos de reacción. El sulfato de dietilo no solamente aumenta la formación de éter sino que también dificulta la hidrólisis para formar alcohol de mono-etil-sulfato.

La constante de equilibrio para la hidrólisis del mono-etil-sulfato es independiente de la temperatura y la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de iones hidrógeno.

La reconcentración del ácido sulfúrico diluido (50-60%) es una de las operaciones más costosas de este proceso. Este ácido se concentra en un calderín y luego en un evaporador al vacío de dos etapas con lo que se consigue una concentración de 90% aproximadamente. Para llevarlo a 96-98% se le agrega oleum con una concentración de sulfúrico equivalente a 103%. La concentración del ácido sulfúrico presenta varios inconvenientes a saber:

- . formación de material orgánico carbonizado
- . problemas de corrosión

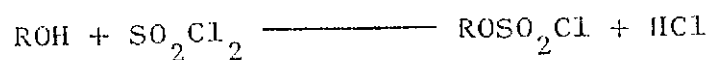
Los recipientes normalmente son construidos en acero y recubiertos con plomo. El consumo específico de ácido sulfúrico puede estimarse en 0,600 kg por kg de etanol.

Como mencionamos anteriormente el mercado de etanol está descripto en otro sector de este capítulo.



## SULFATO DE DIMETILO

Los alquil sulfatos han alcanzado en química orgánica una importancia relativa mayor que los sulfitos. Un método general para su preparación es como sigue:



De los alquil sulfatos los que mayor importancia comercial han alcanzado son el sulfato de metilo y el de etilo.

Uno de los métodos descritos en la literatura para la preparación del sulfato de dimetilo indica la siguiente técnica: éter metílico y trióxido de azufre son cargados en cantidades medidas en una columna con sulfato de dimetilo a una temperatura cuidadosamente controlada de 40°C. El sulfato de dimetilo que se va formando fluye por la parte superior de la columna a través de un dispositivo para controlar el peso específico del mismo.

A una velocidad de alimentación de 14,5 kg y 25 kg/hora de éter metílico y trióxido de azufre respectivamente, se obtienen 39 kg/hora de producto crudo. El producto se trata con sulfato de sodio anhidro y se destila al vacío. La totalidad del equipo usado en el proceso es construido en aluminio. El rendimiento de la destilación es de 97,5% para obtener un producto de 99,3% de pureza. Con estos datos se puede calcular que el consumo de trióxido de azufre por kg de sulfato de dimetilo refinado será:

$$\frac{25 \times 100}{39 \times 97,5} = 0,660 \text{ kg}$$

Esta cantidad expresada como ácido sulfúrico es de 0,805 kg/kg de sulfato de dimetilo.

Las operaciones realizadas con sulfato de dimetilo deben realizarse con mucha precaución debido a su elevada toxicidad.

El sulfato de dimetilo juntamente con el de dietilo han encontrado su mayor aplicación en alquilación de fenoles y aminas, los cuales son importantes intermediarios en la producción de colorantes.

No hay producción local de sulfato de dimetilo y las importaciones en los últimos cinco años han oscilado entre 10 y 25 toneladas anuales.

## SULFATO DE HIDRACINA

### Descripción del método de obtención

En un reactor cargar 200 litros de solución de amoníaco al 20% (40 kg de  $\text{NH}_3$ ), 5 litros de una solución de gelatina al 1% y 100 litros de una solución de hipoclorito de sodio 1N (3,55 kg de cloro activo). Se calienta a ebullición durante 1 hora. Se enfría y agregan 20 litros de ácido sulfúrico diluido al 25%. Se produce un precipitado de sulfato de hidracina que se filtra, lava y se seca.  
Rendimiento: 6 kg.

### Consumo de ácido y otros insumos

Para producir una tonelada de sulfato de hidracina se precisan:

Solución de amoníaco (expresado en $\text{NH}_3$ ):	6.670 kg
" de hipoclorito ( " como cloro):	592 kg
Gelatina:	8 kg
Acido sulfúrico (como 100%):	833 kg

### Consumo específico de ácido

Como ácido sulfúrico 100%:	0,833 kg/kg
----------------------------	-------------

### Características y calidad del ácido y otros insumos

Se usa ácido sulfúrico de grado técnico diluido al 25%.

### Consumo del producto en el país (kg)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	-	100.642	-	100.642
1980	-	58.924 (*)	-	58.925 (*)

(\*) Hasta junio de 1980

## SULFONATOS DE PETROLEO SINTETICOS

### Método de obtención

En un mezclador de 12 placas-orificio se mezclan continuamente un lubricante refinado a 50°C con un 60% en peso de oleum del 20%. Se deja en digestión en tanques y luego se centrifuga para separar la capa de aceites sulfonados. Se produce un 80% de la sulfonación completa del aceite.

Se obtienen dos tipos de productos: uno soluble en aceites denominado ácidos "Mahogany" y otro insoluble en aceite y soluble en agua, llamados "ácidos verdes".

El rendimiento en sulfonato "mahogany" es del 10% del aceite tratado. En realidad es un subproducto de la fabricación de vaselina.

### Otras manufacturas

Como agentes de sulfonación también están descriptos el trióxido de azufre en forma gaseosa diluido y el trióxido de azufre disuelto en dióxido de azufre.

### Consumo de ácido y otros insumos

Suponiendo que el rendimiento total en aceites sulfonados es del 20% para producir una tonelada de aceites de petróleo sulfonados se requieren:

Aceites refinados:	5.000 kg
Oleum 22% (expresado como ácido 100%):	3.150 kg

### Consumo específico

3,15 kg de ácido sulfúrico 100% por cada kilogramo de aceites sulfonados obtenido.

### Características y calidad del ácido y otros insumos

El ácido sulfúrico debe ser de grado técnico y del tipo oleum 22%.

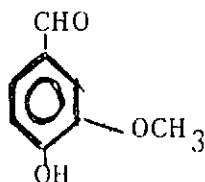
Los aceites deben ser del tipo lubricante refinado por solventes. Se usan diversos cortes.

### Consumo del producto en el país

No se consiguió la producción e importación del producto en la República Argentina, pero el consumo de oleum 22% correspondiente al petróleo sulfonado es de 350 toneladas/año de oleum 22%, que equivalen a 367 toneladas/año de ácido sulfúrico expresado como 100%.

## VAINILLINA

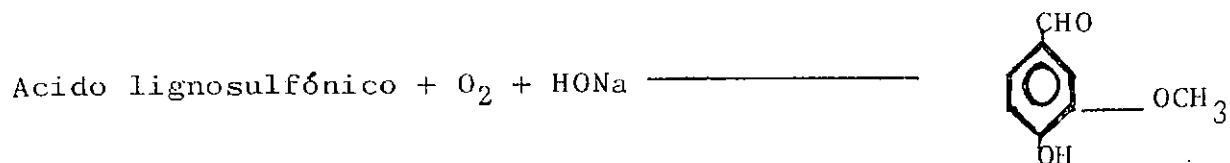
Vainillina es el nombre común del 4-hidroxí-3-metoxibenzaldehído:



Hoy día la vainillina sintética se obtiene principalmente de la lignina presente en grandes cantidades, como un material residual, en los licores sulfúricos en la fabricación de pulpa de papel. Es posible obtenerla también a partir de eugenol y guayacol.

La vainillina se produce también de fuentes naturales, extrayéndola del fruto de la vainilla.

Se detallarán aquí los métodos a partir de lignina, por ser el único proceso sintético que se utiliza actualmente en escala industrial.



Los licores sulfíticos, que contienen 15% de sólidos aproximadamente (principalmente ácido lignosulfónico) se tratan con cal, precipitando el lignosulfato de calcio. El lignosulfato de calcio se redisuelve con soda cáustica y se oxida con aire en contracorriente, oxidándose el lignosulfato a vainillato de sodio. El vainillato se extrae con butanol, pasando luego a procesos posteriores de purificación, incluido acidificación.

Los consumos específicos son los siguientes, por kg de vainillina:

Lignina:	6,7 kg
Acido sulfúrico (66°Be, 93,19%):	0,4 kg
Hidróxido de sodio:	20,0 kg
Butanol:	1,0
Aire (TPN):	850 m3

Las importaciones de vainillina (no hay producción local) en los últimos años fueron (toneladas):

1976	0,5
1977	0,5
1978	0,7
1979	14,0

## MEZCLAS DE $H_2SO_4$ Y $HNO_3$ PARA REACCIONES DE NITRACION

Las mezclas nitrantes destinadas a operar como agente nitrante de compuestos orgánicos como el benceno, tolueno, celulosa, glicerina, pentaeritritol, etc., difieren mucho en su composición por razones específicas varias. Ello puede apreciarse en el siguiente cuadro:

DESTINO	COMPOSICION DE MEZCLAS NITRANTES			
	$H_2SO_4$	$HNO_3$	$H_2O$	$SO_3$ libre
Nitrobenceno	53	39	8	-
Mononitrotolueno	57	27	16	-
Dinitrotolueno	20	75	5	-
Trinitrotolueno (TNT)	75	25	-	El máximo posible
Nitrocelulosa CP1	63	28	9	-
Nitrocelulosa CP2	58,5	25	16,5	-
Nitroglicerina	48	50	máx. 2	-
Tetranitrato de dipentae- ritritol	-	-	-	-

Para obtener las mezclas ácidas en las concentraciones adecuadas es necesario disponer de ácido sulfúrico concentrado, oleum y de ácido nítrico. Estos ácidos pueden ser comprados o elaborados en la zona industrial donde se los usará.

La elaboración de  $H_2SO_4$  y del oleum se realiza en base a la combustión de azufre en presencia de aire o mediante gases de anhídrido sulfuroso ( $SO_2$ ) disponibles de otro proceso industrial.

El aire que se aplica para la combustión del azufre y para la conversión del  $SO_2$  en todos los casos debe ser de tipo seco, anhidrado



previamente con ácido sulfúrico 70% en una torre emplomada y luego hacerlo en una segunda torre de riego con ácido sulfúrico 98%. El aire así secado debe contener hasta 0,1 gramo de agua por metro cúbico de aire. La circulación del aire se realiza mediante ventiladores adecuados (p.ej. Roots) y de allí es impulsado al horno para la combustión de azufre que previamente ha sido fundido, filtrado y bombeado hacia las boquillas pulverizadoras para combustión del azufre. En el horno de quema de azufre se genera el gas anhídrido sulfuroso, es decir  $\text{SO}_2$  el cual debe acusar una concentración de 14-15%. Este gas es diluido posteriormente con aire seco adicional hasta lograr una concentración de 7-7,5% de  $\text{SO}_2$ . Este gas sulfuroso es filtrado por un lecho de grava para separar del mismo la presencia de azufre no convertido y que se denota como "flor de azufre". Así depurado pasa al reactor convertidor de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en presencia de oxígeno seco y de catalizador pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). La catálisis acontece a una temperatura de 480-500°C y los gases convertidos pasan luego por refrigerantes de aire donde se enfrían hasta 60-70°C y en estas condiciones se los ingresa a una columna regada con oleum 27-29% y por último a una columna de hierro donde son regados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% donde el  $\text{SO}_3$  enriquece el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  convirtiéndolo en oleum.

El aporte necesario de agua se puede hacer como tal, diluyendo el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado en la columna diluidora o agregando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado al ácido sulfúrico diluido procedente de las operaciones de denitración de mezclas sulfonítricas ya usadas en nitración.

La elaboración del ácido nítrico puede ser realizada en retortas de ferrosilicio donde carga p. el. 1.000 kg de salitre ( $\text{NO}_3\text{Na}$ ) y 1.100 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Mediante calefacción de las retortas y a una temperatura de 120°C comienza el desprendimiento de ácido nítrico bajo forma de gases y vapores que deben ser condensados mediante un

sistema de refrigerantes y bombonas colectoras de condensado. Una columna final para lavado de gases con agua completa la instalación y el total trabaja con una depresión débil entre 10-15 mm de columna de agua. Se obtiene  $\text{HNO}_3$  concentrado en densidad de hasta 1,45 durante la primera hora de destilación y durante las últimas 5 horas se obtiene  $\text{HNO}_3$  diluido de una menor concentración. Agotada la destilación se "pincha" la retorta para provocar la descarga del sulfato y bisulfato de sodio residual.

La preparación de las mezclas nitrantes se lleva a cabo en instalaciones adecuadas para operaciones de mezclado proporcionales a los volúmenes de mezcla a realizar. La instalación generalmente está integrada por tanques de alimentación y medidores de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oleum,  $\text{HNO}_3$  y agua, equipos de bombeo, tanques de mezclado, intercambiadores de calor y tanques para cada tipo de mezcla nitrante necesaria para la elaboración de los derivados nitrados reseñados anteriormente.

La aplicación de las mezclas sulfonítricas lleva a la obtención de compuestos nitrados, pero igualmente queda una solución residual de una mezcla sulfonítrica agotada que requiere tratamientos especiales de denitración, concentración y ajuste correspondiente para su reutilización en la elaboración de nuevas mezclas sulfonítricas.

#### Tratamiento de ácidos residuales - Denitración y concentración

El proceso continuo para el tratamiento de los ácidos residuales, consiste en alimentar el ácido diluido o residual (contienen generalmente 60-70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 15-20%  $\text{HNO}_3$ ) en una columna denitradora es decir eliminadora del ácido nítrico presente mediante destilación con vapor.

Esta columna de destilación es de platos inoxidables, pero también puede ser a base de monturas y anillos Rashig. Unos 3 a 5 platos más arriba del ingreso de la solución sulfonítrica agotada, se ingresa a su

vez  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado de título 96%. La cantidad de ácido sulfúrico a agregar, será de tal manera que el ácido nítrico a recuperar acuse la concentración adecuada mediante una densidad  $d=1,50$  y la salida del ácido sulfúrico descargado por el fondo de la columna denitradora acuse una densidad de 1,62 correspondiente a un  $\text{H}_2\text{SO}_4$  70%.

El vapor necesario para destilar el  $\text{HNO}_3$  es ingresado a la columna fraccionadora por la base de la misma.

Los gases nitrosos son aspirados por la acción de un ventilador que los conduce hacia una columna o torre de absorción de ácido nítrico. El progresivo enriquecimiento de esta solución nítrica es regulado mediante aportes adecuados de agua fresca a dicha columna de absorción. El ácido nítrico producido es enviado a tanques de almacenaje para su ulterior empleo.

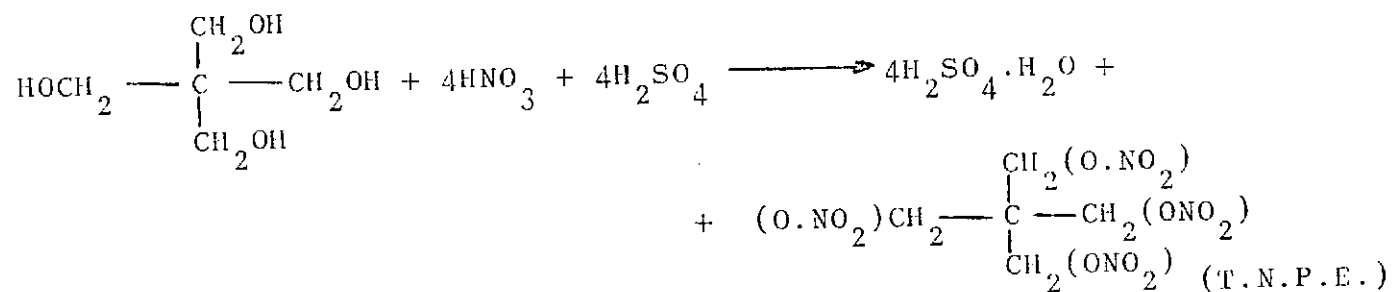
La concentración del ácido sulfúrico 70% generado en la torre o columna de denitración, es realizada en ollas especiales de material ferrosilícico ubicadas dentro de una estructura civil adecuada para su calentamiento a llama. Estas ollas poseen agitador y además una pequeña columna de absorción de gases.

El ácido sulfúrico diluido de título 70% es ingresado a las ollas de concentración a un caudal debidamente regulado, atravesando previamente en contracorriente en un deflegmador a los gases calientes que circulan por el mismo. En estas condiciones el ácido sulfúrico cae concentrado en el recipiente a una temperatura de  $310-320^\circ\text{C}$ . El vapor de agua,  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  proveniente de la descomposición del ácido, lo cual acontece en cantidades pequeñas, es aspirado por una bomba de vacío previa absorción con agua en un condensador adecuado y el resto es neutralizado con solución de soda cáustica al 20% de concentración.

La instalación trabaja al vacío y en dicho sistema se mantiene un vacío de 25 mm de mercurio en el recipiente de concentración sulfúrica y un vacío de 55 mm de mercurio en la cabeza del condensador. El ácido sulfúrico concentrado obtenido mediante esta técnica industrial rebalsa continuamente hacia tanques de almacenaje, quedando listo para su ulterior aplicación en diferentes destinos.

#### Aplicación de las mezclas nitrantes

No es aquí intención de entrar a detallar el modo operativo de las mezclas sulfonítricas en la elaboración de diferentes nitrocompuestos sino simplemente hacer notar que no siempre se aplica directamente la mezcla acuosa de la solución conjunta de ácido sulfúrico y de ácido nítrico, sino que también dicha operación de nitración puede acontecer en forma escalonada reaccionando, por ejemplo primero la base orgánica con el ácido nítrico y más luego en segunda etapa, se agrega el ácido sulfúrico para mejorar la conversión a nitroderivado, como acontece en el caso del tetranitrato de pentaeritritol (TNPE). En este caso el ácido nítrico concentrado ( $d=1,52$ ) actúa sobre la pentaeritrita (es un poliol de 5 carbonos con 4 funciones alcohólicas) a una temperatura que debe ser mantenida entre 25-30°C con una adecuada refrigeración y manteniendo el total en agitación y recién hacia el final de la reacción se aporta el  $H_2SO_4$ . La nitración del poliol no puede hacerse directamente con la mezcla sulfonítrica y por razones peculiares de la reacción se aporta el ácido sulfúrico en un último tiempo para anhidrar el medio. La reacción nitrante es la siguiente:



Se genera un precipitado cristalino, el cual se debe aislar mediante filtración y además es lavado sucesivamente con una solución de  $H_2SO_4$  50% y luego varias veces con agua. Dado que los cristales del compuesto tetranitrado encierran trazas de  $H_2SO_4$  que causan inestabilidad al producto, se lo debe disolver en acetona caliente que contiene una adecuada cantidad de carbonato de amonio. Filtrando esta solución caliente y recibiendo el filtrado en alcohol etílico de 90 grados, donde es insoluble, se depositan los cristales aciculares de tetranitrato de pentaeritritol el cual es un alto explosivo, muy usado en la elaboración de detonadores, mechas rápidas y diferentes mezclas explosivas de gran poder y de suma importancia militar.

Los consumos específicos en  $H_2SO_4$  son mínimos, porque en el ciclo de regeneración de las mezclas nitrantes se lo recupera y el denominado consumo es en realidad merma, cuyo monto es equivalente aproximadamente a 2% por tonelada de producto nitrado final o sea 20 kg/tonelada.

## DINITROTOLUENOS

El único dinitrotolueno de importancia comercial es el 2,4-dinitrotolueno, pero los productos de grado técnico contienen cantidades no despreciables (alrededor del 20%) del isómero 2,6 y algo del 3,4, del 2,3 y del 2,5.

### Método de obtención

El dinitrotolueno se obtiene a partir del producto crudo de mononitrobencenos obtenidos en la nitración del tolueno.

En un reactor se cargan 150 kg de la mezcla de mononitrotoluenos provenientes de nitrar 100 kg de tolueno. Se calienta a 60°-70°C y se agrega la mezcla sulfonítrica de modo de mantener la temperatura de la masa reaccionante entre 110° y 120°C; la mezcla sulfonítrica está formada por 338 kg de ácido sulfúrico concentrado (96%) y 113 kg de ácido nítrico fumante (D=1,5). Terminada la adición se calienta por una hora a 100°C. Se enfría a 50-60°C y se agrega lentamente sobre 1.000 lt de agua helada o hielo picado. Se forma un precipitado de dinitrotolueno el cual se filtra, lava y seca. Se obtienen 160 kg de producto crudo. Si se desea purificar se recristaliza en alcohol.

### Consumo de ácido sulfúrico y otros insumos

Para obtener una tonelada de dinitrotolueno técnico se precisan:

Mononitrotolueno:	938 kg (proveniente de 625 kg de tolueno)
Ac. sulfúrico (como 100%):	2.031 kg
Acido nítrico (D=1,5):	706 kg
Refrigeración (aprox.):	500.000 frigorías

### Consumo específico

Partiendo del mononitrotolueno se necesitan, para producir 1 kg de

dinitrotolueno: 2,031 kg de ácido sulfúrico considerado al 100%.

Partiendo del tolueno, primero se forma el mononitrotolueno: 6,25 kg de tolueno con 1,05 kg de ácido sulfúrico (como 100%) dan 9,38 kg de mononitrotolueno y éste 1 kg de dinitrotolueno. Por lo tanto el consumo específico total de ácido sulfúrico (100%) a partir del tolueno es:

de tolueno a mononitrotolueno:	1,05
del mononitro a dinitrotolueno:	<u>2,03</u>
de tolueno a dinitrotolueno:	3,08

#### Características y calidad del ácido y otros insumos

Se usa ácido sulfúrico técnico de concentración entre 96 y 98%. Ácido nítrico técnico fumante de densidad 1,5. Mononitrotolueno mezcla cruda proveniente de la nitración del tolueno.

#### Consumo del producto en el país (kg) (\*)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	39.873	-	-	39.873

(\*) Para la fabricación de explosivos de uso civil exclusivamente.

Para uso militar no hay datos.

## NITROTOLUENOS

### 1. Mononitrotoluenos.

#### Método de obtención

##### Método 1.1

Cargar 100 kg de tolueno en un reactor. Agregar la mezcla sulfonítrica de modo que la temperatura interior se mantenga entre 55° y 65°C. La mezcla sulfonítrica está formada por 175 kg de ácido sulfúrico 96-98% (equivalente a 170 kg del 100%) y 115 kg de ácido nítrico concentrado ( $D=1,42$ ). Terminada la adición se mantiene por media hora a 60°C. El producto de la reacción es un líquido bifásico, la fase pesada es restos de mezcla sulfonítrica que puede reusarse, la fase liviana es una mezcla de 2/3 del isómero orto y 1/3 del para. La fase de nitrotolueno se separa por centrifugación o por decantación, se lava con agua y se seca sobre sulfato de sodio anhidro. Se obtienen unos 150 kg de la mezcla de los dos isómeros, orto y para, del nitrotolueno.

##### Método 1.2

Es semejante al anterior pero 100 kg de tolueno se nitran con 400 kg de ácido nítrico fumante ( $D=1,5$ ) sin la presencia de ácido sulfúrico. La temperatura no debe pasar de 40°C. Se obtienen unos 150 kg de una mezcla de 1/3 de isómero orto y 2/3 del isómero para del mononitrotolueno.

#### Consumo de ácido y otros insumos.

##### Método 1.1

Para producir una tonelada de mononitrotolueno (mezcla de orto y para) se necesitan:



Tolueno: 667 kg  
 Acido sulfúrico (como 100%): 1.133 kg  
 Acido nítrico (D=1,42): 767 kg

#### Método 1.2

Tolueno: 667 kg  
 Acido nítrico (D=1,5): 2.667 kg

Diferencias entre consumos específicos de ambas tecnologías:

1.1: 1,133 kg/kg (como ác. sulfúrico 100%)  
 1.2: no consume ácido sulfúrico

#### Características y calidad del ácido y otros insumos

Acido sulfúrico grado técnico del 96-98%.

Acido nítrico técnico de densidad 1,42 (método 1.1).

Tolueno grado explosivo.

#### Consumo del producto en el país (kg) (\*)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	(1) 160.000	-	-	160.000
	(2) 77.542	-	-	77.542
	(3) 237.542	-	-	237.542

(\*) para uso civil exclusivamente.

(1) Mononitrotolueno

(2) Nitrotolueno mezcla

(3) Total

#### 2. TRINITROTOLUENO

##### Método de obtención

En un reactor se cargan 100 kg de tolueno. Se agrega mezcla sulfoní-

trica de modo que la temperatura se mantenga durante media hora a 35°C y luego que siga subiendo hasta 40°C. Se separa la fase líquida liviana constituida por unos 150 kg de mezcla de mononitrotoluenos. La mezcla sulfonítrica está constituida por una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico de modo de tener 133 kg de ácido sulfúrico considerado 100%, 73 kg de ácido nítrico como 100% y 36 kg de agua.

La mezcla de mononitrotoluenos se vuelve a nitrar ahora con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico de modo que el todo equivalga a tener 172 kg de ácido sulfúrico 100%, 86 kg. de ácido nítrico como 100% y 20 kg de agua. La temperatura se mantiene durante toda la operación y se eleva al final a 90°C durante una hora. Se separan unos 160 kg de dinitrotolueno de la fase liviana. Los dinitrotoluenos se hacen reaccionar con una mezcla de oleum del 20% y ácido nítrico fumante que equivalga a tener 120 kg de ácido sulfúrico del 100% y 120 kg de ácido nítrico como 100%. El dinitrotolueno se agrega sobre la mezcla sulfonítrica previamente disuelto en 160 kg de ácido sulfúrico monohidrato (100%). La adición se efectúa de modo que la temperatura llegue al final a 100°-105°C. Luego se calienta por una hora a 120°C.

La mezcla reaccionante se le agrega agua, con lo cual precipita el T.N.T., se lava con agua y se seca. Si se desea purificar se recristaliza de alcohol. Se obtienen unos 230 kg de trinitrotolueno (T.N.T.)

#### Consumo de ácido sulfúrico y otros insumos

Para producir una tonelada de trinitrotolueno se precisan:

Tolueno:	435 kg
Acido sulfúrico (cômo 100%)	2.543 kg
Acido nítrico (como 100%):	1.213 kg

Consumo específico

Como ácido sulfúrico 100%: 2,543 kg/kg

Características y calidad del ácido y otros insumos

Acido sulfúrico concentrado del 96%-98%

Oleum del 20%

Acido nítrico concentrado (D=1,42)

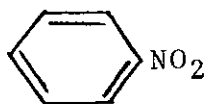
Acido nítrico fumante (D=1,5)

Consumo del producto en la República Argentina (kg)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	800.000(*)	140.000	3.000	937.000

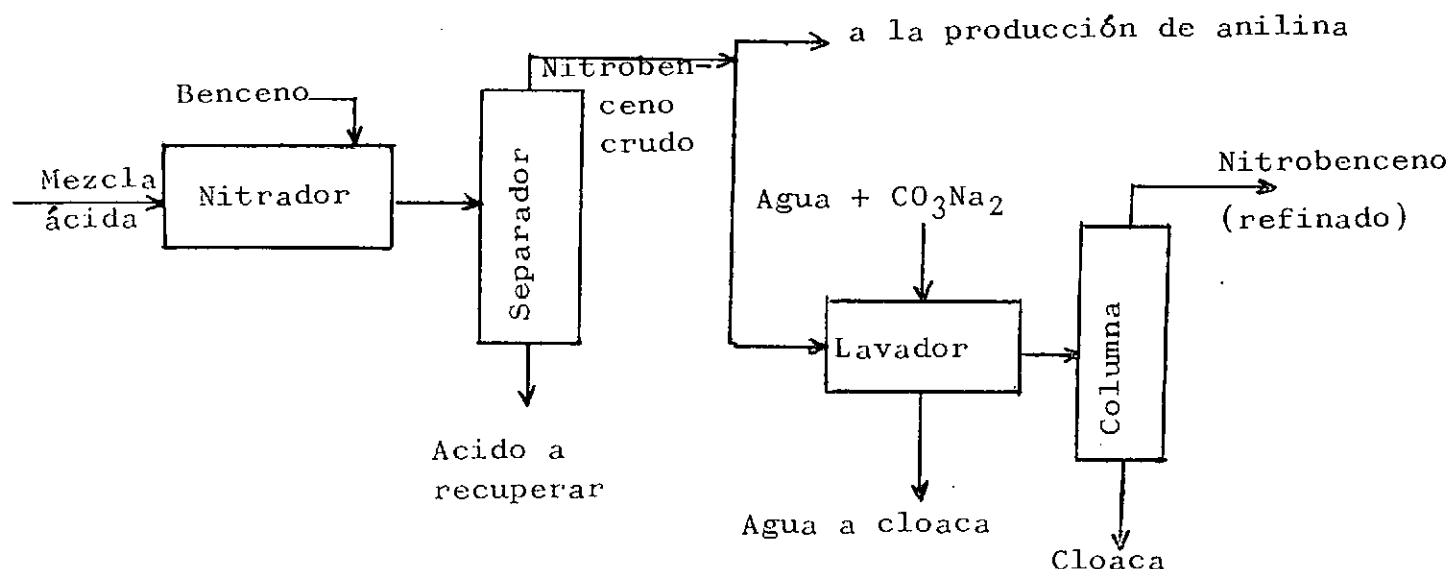
(\*) Se trata de una estimación grosera que incluiría la producción para fines militares.

## NITROBENCENO

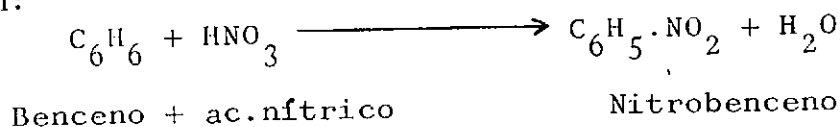


### Descripción del proceso

A partir de benceno y ácido nítrico (operación "batch").



Reacción:



Rendimiento: 95-98%

El benceno se nitra en un reactor especial (nitrador) donde se le agrega una mezcla de 60%-53% de ácido sulfúrico y 32%-39% de ácido nítrico y un 8% de agua; la relación de mezcla ácida a benceno es de aproximadamente 2,5 a 1. El tiempo de reacción varía entre 2 y 4 horas y la temperatura se mantiene entre 50° y 55°C. El producto de la reacción pasa a un separador donde se lo despoja del ácido usado, el cual se recupera y se reusa.

El nitroben-ceno crudo que sale del separador se puede usar directamente en la fabricación de anilina. Para refinarlo, el nitroben-ceno

crudo se lava con agua y carbonato de sodio y al final con agua sólo. Luego se destila y se obtiene el nitrobenceno refinado de grado técnico.

#### Otras tecnologías

Las plantas modernas abandonaron el proceso tipo "batch" por el de operación continua que, aunque fundamentalmente es igual al antiguo, es mucho más eficiente.

#### Consumo de ácido y otros insumos

Para producir 1 tonelada de nitrobenceno se precisan:

Benceno:	590 kg
Acido sulfúrico (100%):	18 kg
Acido nítrico:	481 kg
Carbonato de sodio:	9 kg

El consumo de ácido sulfúrico es bajo porque se recupera y reusa. Si no se hiciera esta operación el consumo subiría a 654 kg.

#### Otras tecnologías

Todas las variantes usan ácido sulfúrico con consumos semejantes.

#### Características y calidad del ácido

Se requiere ácido sulfúrico de grado técnico sin características especiales.

#### Consumo del producto en la República Argentina (kg)

<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979	5.229	-	-	5.229
1980 (4 meses) -		-	-	

NADI: 29.03.02.01

## NITROCLOROBENCENO(Cloronitrobenceno)

### Método de obtención

Se obtiene por nitración del clorobenceno a 40°-70°C con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico que equivale a tener 52,5% de ácido sulfúrico 100%; 35,5% de ácido nítrico como 100% y agua 12%. La relación sulfonítrica a clorobenceno es de 5 a 1. El producto de la reacción es una mezcla de 34% de orto-nitroclorobenceno, 65% de para nitroclorobenceno y 1% de meta nitroclorobenceno. La mezcla de la reacción se neutraliza y se enfría a 16°C con lo cual la mitad del material cristaliza como el isómero para prácticamente puro. La mezcla restante se separa en sus isómeros por destilación fraccionada al vacío.

De 100 kg de clorobenceno se obtienen aproximadamente 137 kg de nitroclorobencenos mezcla.

### Consumo de ácido sulfúrico y otros insumos

Para obtener una tonelada de cloronitrobenceno mezcla se necesitan:

Clorobenceno:	730 kg
Acido sulfúrico (como 100%):	1.916 kg
Acido nítrico (como 100%):	1.296 kg

### Consumo específico

1.916 kg de ácido sulfúrico como 100% por cada kilogramo de producto obtenido.

### Características y calidad del ácido usado

Se usa ácido sulfúrico de grado técnico de concentración 98%.

Consumo del producto en el país (kg)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO ESPECIFICO</u>
1979	-	(1) 12.500	-	
	-	(2) 11.609	-	
	-	(3) 9.000	-	
	-	(4) 33.109	-	33.109
1980	-	(2) 9.863 (*)	-	9.863

(1) Pentacloronitrobenceno NADI: 29.03.04.01

(2) Dinitroclorobenceno NADI: 29.03.04.02

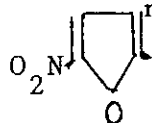
(3) Trinitroclorobenceno NADI: 29.03.04.04

(4) Total

(\*) Hasta junio de 1980

## NITROFURANOS

Bajo este título se incluyen un gran número de sustancias que, químicamente poseen el grupo



quimioterápicos.

### Método de obtención

En un reactor se cargan 43,7 kg (0,69 kilomol) de ácido nítrico fumante ( $D=1,5$ ) y 0,25 kg de ácido sulfúrico del 100%. Se agregan lentamente 49,5 kg (0,25 K.mol) de diacetato de furfurilo. La masa de reacción debe enfriarse y mantenerse debajo de  $-5^{\circ}\text{C}$ . Terminada la reacción, la masa se transfiere a otro reactor donde se trata con soda cáustica con lo que se separa una fase oleosa que se decanta. Se trata con un volumen igual de piridina siempre en frío. Se diluye con agua y el precipitado que se forma se separa por filtración. Se obtienen 43 kg de diacetato de nitrofurfural (rendimiento: 70%).

### Consumos específicos de materias primas

Para producir una tonelada de diacetato de nitrofurfural se precisan:

Diacetato de furfural:	1.151 kg
Acido nítrico ( $D=1,5$ ):	1.016 kg
Acido sulfúrico (100%):	6 kg
Piridina:	1.000 kg

### Características y calidad de los insumos

Se usan materiales de grado técnico y el ácido sulfúrico debe ser el monohidrato (100%).

### Consumo del producto en el país

No fué posible encontrar los datos de consumo de los nitrofuranos.



## NITRATO DE CELULOSA

La información correspondiente a este producto referida a método de obtención y consumos específicos figura en la descripción de las mezclas de ácidos sulfúrico y nítrico.

El consumo nacional aparente ha sido el siguiente:

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1974	1.286	4	-	1.290
1975	1.203	-	-	1.203
1976	1.052	-	-	1.052
1977	1.230	-	-	1.230

Se utiliza en la fabricación de lacas, pinturas, barnices, cementos y masillas a la piroxilina; celofán y en la fabricación de genelitas comunes y del tipo amoniaca.

## ACIDO PICRICO

El ácido pícrico ó 2-4-6 trinitrofenol tiene un interés histórico por haber sido el primer explosivo de alto poder, para ser usado extensivamente en la fabricación de algunos proyectiles. Por primera vez fué obtenido por nitración del índigo y usado como colorante para seda o lana.

En la actualidad el ácido pícrico no se usa más como explosivo militar. El ácido pícrico reacciona con muchos metales (excepto el aluminio) lo que ocasiona inconvenientes en su fraccionamiento; principalmente porque sus sales metálicas son muy sensitivas.

El ácido pícrico puede prepararse por nitración del fenol, pero como esta nitración es muy vigorosa y difícil de controlar, se prefiere tratar previamente el fenol con ácido sulfúrico para tener una mezcla de ácidos fenolsulfónicos y luego proceder a la nitración. La literatura describe varios procesos que van desde una a tres etapas de nitración. Los mejores rendimientos llegan a 200 partes de ácido pícrico por 100 partes de fenol.

Otros procesos mencionados en la literatura no implican en uso de ácido sulfúrico por lo que quedan fuera del alcance de este estudio.

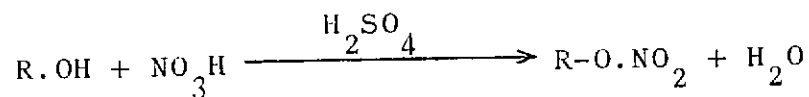
El consumo específico de ácido sulfúrico para el método descrito es de 0,750 tons/ton de ácido pícrico.

Las cantidades importadas en los últimos siete años carecen de significación (200 kg/año aproximadamente). En el período 1973/79 la producción mayor fué de 300 kg en 1979.

## NITRATOS DE ALQUILO.

### Descripción del método de obtención

Los nitratos de alkilo se preparan tratando el correspondiente alcohol con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, según la reacción siguiente:



En otra tecnología se hace reaccionar el alcohol con el ácido nítrico y el agua formada se elimina del sistema por destilación a bajas temperaturas y presiones.

### Ejemplo del primer método: nitrato de isoamilo

40 kg de alcohol isoamílico se disuelven en 35 lt. de ácido nítrico fumante ( $D=1,5$ ) manteniendo el conjunto a cero grado centígrados. Lentamente se agregan 55 lt (101 kg) de ácido sulfúrico concentrado 96%. La fase liviana se separa del ácido y se lava dos veces con agua y una vez con solución de bicarbonato de sodio. Se obtienen 33 kg de nitrato de isoamilo.

### Consumo de ácido sulfúrico y otros insumos

Para obtener 1 tonelada de nitrato de isoamilo (por ejemplo) se necesitan:

Alcohol isoamílico:	1.212 kg
Acido nítrico ( $D=1,5$ ):	1.060 kg
Ac. Sulfúrico (como 100%):	3.030 kg

### Diferencias en consumo específico para las distintas tecnologías

En la primera tecnología (con mezcla sulfonítrica) se consumen 3,03 kg/kg de ácido sulfúrico como 100%, y la segunda tecnología (con ácido nítrico) no consume ácido sulfúrico.

Características y calidad del ácido y otros insumos

Acido sulfúrico grado técnico de concentración del 96%.

Acido nítrico fumante grado técnico densidad 1,5.

Consumo del producto en el país

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1979		-	-	
1980	-	200 kg (*)	-	200 kg

(\*) Hasta junio de 1980

### AMINONITRATOS

El ácido nítrico concentrado en presencia de anhídrido acético y una pequeña cantidad de cloruro de hidrógeno convierte a la dietanolamina en nitrato de N-nitrodietanolamina (DINA) que es un explosivo muy potente. El DINA es tan potente como el RDX o el PETN y su bajo punto de fusión (52°C) permite que se mezcle mejor con TNT y que puede plastificar al nitrato de celulosa.

Otro nitrato usado en explosivos es el nitrato de monometilamina, cuya técnica de preparación no fué posible obtener. De este producto se consumió en el país durante 1979 la cantidad de 200.000 kg que fueron íntegramente importados.

Las técnicas encontradas para estos productos no incluían el uso de ácido sulfúrico en el proceso.

Una información indica que el consumo de ácido sulfúrico para todas las clases de explosivos nitrados, en el país, es de 12.000 toneladas anuales.

## TRATAMIENTO DE CAOLIN

Distintos tipos de materiales arcillosos, entre ellos el caolín, se utilizan ampliamente en la decoloración de aceites, tanto de origen mineral como vegetal y animal. Se utilizan extensivamente en la refinación de aceite de algodón, soya, palma y sebo, antes de la fabricación de jabones, pinturas y varios aceites comestibles. La arcilla puede servir para desodorizar, deshidratar y neutralizar, como así también para decolorar el aceite, pero es este último el principal objetivo del tratamiento.

Los aceites pueden filtrarse a través de un producto granular de malla 10 a 60, o pueden ponerse en contacto con arcilla finamente molida (de malla -200), separándose luego por filtración.

Pueden usarse varios tipos de materiales arcillosos, tierras sin tratamiento (tierras de fuller) o que han sufrido algún proceso químico o físico.

Es bien conocido que la activación de caolines con ácidos aumenta varias veces su poder decolorante.

Un proceso típico de activación de caolines es el descrito en la patente U.S 1.976.127. Consiste en la mezcla del caolín con ácido sulfúrico concentrado en una proporción del 5% al 35% en peso sobre el peso de tierra y el calentamiento de la mezcla a una temperatura de 150° a 300°C. Se obtiene así una reacción del ácido sulfúrico con la arcilla y el secado parcial del caolín y los productos de reacción por la acción deshidratante del ácido y el calor. La mezcla se pone en contacto con agua para disolver las sales solubles, se filtra la tierra activada y seca.

## DECAPADO DE HIERRO Y ACERO

### SULFATO FERROSO

El sulfato ferroso se forma por la acción del ácido sulfúrico sobre el hierro. El proceso de decapado, en el cual se preparan las superficies del acero para los posteriores procesos de estañado, galvanizado, electroplateado o esmaltado, produce un licor residual que contiene, como promedio, 15% de sulfato ferroso. Este licor residual sirve como materia prima para la mayor parte de la producción de sulfato ferroso. Los licores residuales de las acerías varían ampliamente de peso específico y acidez libre y deben tratarse de acuerdo a ello. Generalmente, el peso específico varía de 17 a 33° Bé y el ácido libre de 2 a 7%. Los licores se llevan a tanques de neutralización a prueba de ácidos, donde se agrega chatarra de hierro para reducir la acidez a larededor del 0,03%. Luego de la neutralización (de 12 a 60 horas), el licor se filtra a través de una capa de arena o carbón y se concentra en evaporadores a alrededor de 42° Bé y se enfría de °C a temperatura ambiente en cristalizadores; los cristales se depositan hasta que se ha alcanzado un peso específico de 26° Bé. Los cristales depositados son del heptahidrato ( $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Las reacciones involucradas son las siguientes:



Los cristales se filtran y lavan con agua en una centrífuga. Los licores madres se reciclan al tanque de neutralización o al evaporador.

Los cristales pueden molerse y tamizarse y luego se secan con aire caliente en tambores rotativos. Se debe evitar un sobrecalentamiento puesto que el sulfato ferroso con 7 moléculas de agua pierde fácilmente 2 moléculas para formar sulfato ferroso pentahidrato ( $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Un posterior secado produce sulfato ferroso monohidratado (aproximadamente  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). La principal dificultad en el proceso es evitar la oxidación por aire, transformándose el sulfato ferroso en férrico. Esto generalmente se evita manteniendo un ligero exceso de ácido sulfúrico. Durante las etapas de calentamiento y cristalización pueden agregarse pequeñas cantidades de hierro al licor para proveer una ligera reacción reductora con el ácido sulfúrico libre, contrarrestando así la oxidación superficial.

Los consumos específicos por kg de sulfato ferroso heptahidratado son:

Licor de decapado (25° Bé): 2,50 kg (1)

Chatarra de hierro: 0,075 kg

(1) Aproximadamente 0,55 kg  $\text{SO}_4\text{H}_2$  100% por kg de  $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La producción local de sulfato ferroso ha variado a 200/500 ton/año no habiéndose detectado importaciones.



## ESTERES ACRILICOS POR ALCOHOLISIS

### Método de obtención

A partir del acrilato de metilo se pueden obtener los acrilatos de alkilo superiores. La reacción es catalizada por el ácido sulfúrico.

Se cargan 2 moles de un alcohol primario superior (p.ej. amílico), 6 moles de acrilato de metilo; 0,5 gr de ácido sulfúrico concentrado 95% y 10 gr de hidroquinona (para inhibir la polimerización). Se calienta en un equipo provisto de columna de fraccionamiento. Al principio se trabaja a reflujo total y luego se destila para ir eliminando el azeótropo metanol-acrilato de metilo. Luego se efectúa la destilación fraccionada (mejor al vacío) para separar el acrilato de amilo. Debe eliminarse cuidadosamente el aire durante la destilación para evitar la polimerización.

Rendimiento aproximado: 90% del teórico en base al alcohol amílico.

Parte del acrilato de metilo en exceso se recupera por la destilación y se resusa (~80%).

### Consumos específicos de las materias primas

Para producir una tonelada de acrilato de amilo se precisan:

Alcohol amílico:	690 kg
Acrilato de metilo:	400 kg
Acido sulfúrico (100%):	2 kg

### Diferencias entre tecnologías

Es la única tecnología por alcoholísis.

### Características y calidad de los insumos

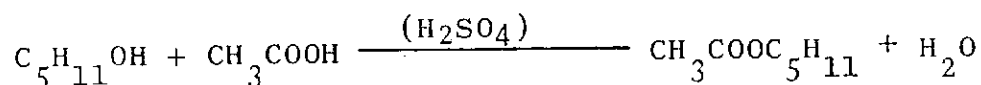
Todos los insumos son de grado técnico y el ácido sulfúrico es del 95%.

### Consumo del producto en el país

No se pudo detectar consumos de acrilatos de alkilo superiores,

## ACETATO DE AMILO, ETILO Y BUTILO

El acetato de amilo es obtenido mediante la esterificación del ácido acético con el alcohol amílico en presencia de ácido sulfúrico que actúa como catalizador, conforme a la siguiente reacción química:



La operación como tal es realizada en equipos de cobre y se procede en procesos por cargas. La instalación de esterificación se compone básicamente de una caldera o reactor calefaccionado, una columna de destilación, condensadores, separadores y tanques de almacenaje.

El ácido acético (glacial) junto con el alcohol amílico necesario (+ un ligero exceso de aprox. 15-10%) y una pequeña cantidad de ácido sulfúrico (0,1%) concentrado (66° Bé) son calentados y reflujaados a una temperatura de unos 95°C destilando por cabeza de columna de destilación un producto terciario azeotrópico que contiene un 10% de acetato de etilo, un 33% de alcohol y el resto es agua. Esta mezcla terciaria va a un separador continuo y una vez eliminado todo el agua de reacción, se procede a destilar el alcohol amílico que se remite a tanque de almacenaje.

El rendimiento en éster amílico sobre ácido acético cargado es de aproximadamente 90% y la pureza del acetato de amilo obtenido es superior al 86%, dependiendo ello de la calidad de la materia prima cargada y de la eficiencia que denote la columna de fraccionamiento.

El acetato de amilo comercial contiene entre el 85-86% en éster, mientras que el denominado producto puro contiene 95-99% acetato de amilo.

Si se usó aceite de fusel como materia prima, entonces el éster final estará integrado por acetato de isoamilo y acetato de amilo normal en

porcentajes variables según la calidad del alcohol aplicado para la esterificación.

El tiempo de reacción a presión atmosférica tarda varias horas y depende del volumen total de la carga realizada.

Los consumos específicos son los siguientes:

Alcohol amílico normal:	1.600 lb/ton acetato amilo
Acido acético glacial:	1.025 lb/ton acetato amilo
Acido sulfúrico 66° Bé:	aprox. 5 lb/ton acetato amilo

Para los demás acetatos el consumo de ácido sulfúrico es similar.

Los consumos aparentes de los productos considerados han sido los siguientes:

#### ACETATO DE ETILO

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1974	4.057	-	62	3.995
1975	4.343	-	18	4.325
1976	4.412	-	380	4.032
1977	4.600	-	100	4.500

#### ACETATO DE BUTILO E ISOBUTILO

1974	2.034	-	-	2.034
1975	2.122	-	-	2.122
1976	2.699	-	-	2.699
1977	3.284	-	800	2.486

#### ACETATO DE AMILO

El consumo osciló para el período considerado entre 20 y 150 toneladas anuales.

## CAPROLACTAMA

El proceso para producir caprolactama ha sido desarrollado por varias firmas proveedoras de tecnología básica. Uno de los objetivos buscados ha sido el de minimizar el consumo de ácido sulfúrico, que produce sulfato de amonio como co-producto del proceso, en cantidades tales que, de acuerdo a las condiciones del mercado de fertilizantes, puede contribuir negativamente a la rentabilidad de la producción.

Describiremos aquí tres procesos típicos, con diferentes consumos específicos de ácido sulfúrico; el de Inventa AG, el de Stanicarbon B.V. y el de Snia Viscosa, éste en dos variantes.

### Proceso Inventa A.G.

En este proceso se parte de ciclohexano como materia prima, o alternativamente con benceno o fenol.

El ciclohexano se oxida en fase líquida bajo elevada presión y temperatura. El producto de oxidación, una mezcla de ciclohexanonas, ciclohexanol, algunos subproductos y ciclohexano sin reaccionar, sufre un proceso de saponificación. Los subproductos neutralizados se usan como combustibles, mientras que la mezcla restante se divide en dos: el ciclohexano se recicla al proceso de oxidación y el ciclohexanol se deshidrogena a ciclohexanona, que se purifica.

En la producción del sulfato de hidroxilamina, el amoníaco se oxida a óxido de nitrógeno que a su vez reacciona con hidrógeno y ácido sulfúrico, en presencia de un catalizador, a sulfato de hidroxilamina. En la síntesis de la caprolactama, la ciclohexanona pura junto con el sulfato de hidroxilamina forma la oxima de la ciclohexanona. Esta a su vez se transforma en caprolactama en presencia de oleum, por la reacción de Beckmann.

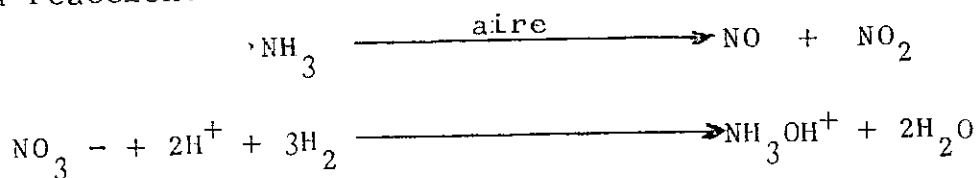
El producto se neutraliza, pasa por varios procesos de purificación, el último de los cuales es una cristalización. El co-producto sulfato de amonio cristaliza de la solución acuosa por evaporaciones múltiples. Los consumos específicos, por tonelada de caprolactama, son los siguientes:

Ciclohexano (T):	1,01
Oleum (100% SO <sub>3</sub> ) (T):	1,1
Amoníaco (T):	0,96
Acido sulfúrico (T):	0,7
Hidrógeno, Nm <sup>3</sup> :	470
Oxígeno, N m <sup>3</sup> :	380

#### Proceso Stanicarbon B.V.

Este proceso, para la obtención de caprolactama de alta pureza, parte de ciclohexanona, amoníaco, hidrógeno y ácido sulfúrico.

La hidroxilamina se produce en un contactor gas-líquido a partir de iones nitrato y gas hidrógeno, en presencia de catalizador de metal noble. La reacción básica es la reducción de los iones nitrato de acuerdo a la reacción:



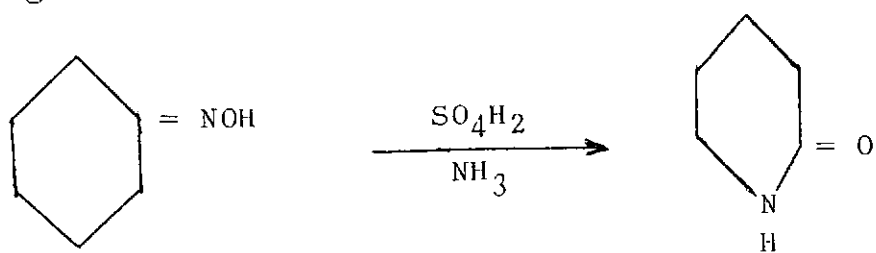
La hidroxilamina reacciona con ciclohexanona pura en presencia de un solvente orgánico, a un pH relativamente bajo, para formar la oxima correspondiente:



La conversión de la ciclohexanona en esta etapa es de alrededor del

98%. La ciclohexanona restante se convierte en una etapa posterior, a un mayor pH, de manera que se obtiene una conversión del 100%.

La ciclohexanona se separa del solvente por destilación y se bombea a la unidad de reordenamiento, donde la oxima de la ciclohexanona se convierte en caprolactama en presencia de ácido sulfúrico. La mezcla se neutraliza con amoníaco acuoso y luego se separa la solución de caprolactama cruda de la de sulfato de amonio, el cual se puede procesar al grado fertilizante.



Caprolactama

Los consumos específicos, por tonelada de caprolactama, son los siguientes:

Ciclohexanona:	905 kg
Amoníaco:	805 kg
Acido sulfúrico 100%:	1.368 kg
Hidrógeno:	96 kg
Vapor	6.600 kg
Energía eléctrica:	224 kwh
Agua de enfriamiento:	1.100 m3
Agua para calderas:	2.500 kg
Sulfato de amonio:	1.800 kg

#### Proceso Snia Viscosa

En este proceso se fabrica caprolactama a partir de tolueno grado nitración, hidrógeno, amoníaco y oleum. Se produce caprolactama y sulfato de amonio.

Los consumos específicos son los siguientes, por kg de caprolactama:

Tolueno:	1,11 kg
Amoníaco:	1,3 kg
Oleum:	3 kg
Hidrógeno:	0,8 m3 N

Se producen 4,2 kg de sulfato de amonio por kg de caprolactama.

En una modificación del proceso mencionado, se incluye una planta de recuperación de azufre a partir del ácido sulfúrico reciclado, no produciéndose por lo tanto sulfato de amonio como subproducto. Los consumos específicos son los siguientes, por tonelada de caprolactama:

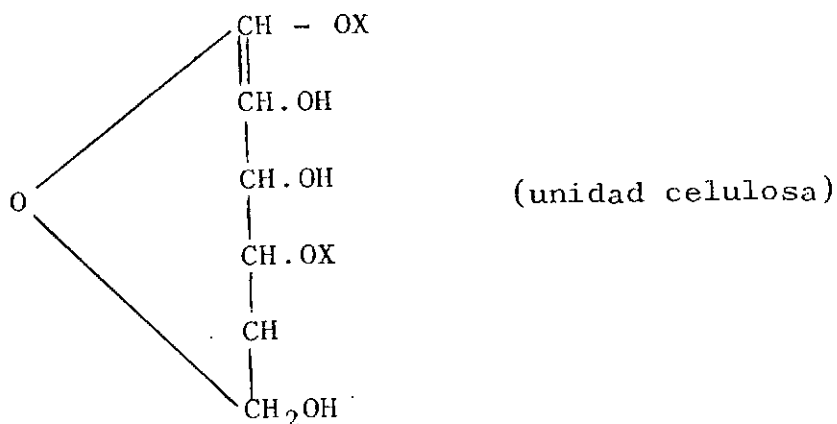
Tolueno:	1,1 ton
Amoníaco:	0,2 ton
Hidrógeno:	800 m3 N

El consumo aparente en los últimos años ha sido el siguiente (ton):

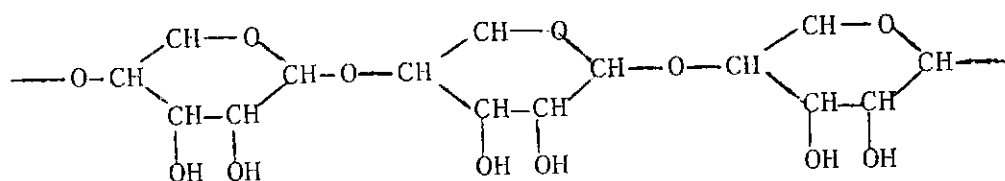
<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1976	-	4.861	-	4.861
1977	-	9.989	-	9.989
1978	-	6.555	-	6.555
1979	-	9.744	-	9.744

## ACETATO DE CELULOSA POR ACETILACION

El algodón linters purificado, el anhídrido acético y el ácido sulfúrico en calidad de catalizador de la reacción de acetilación, son las materias primas básicas para elaborar acetato de celulosa. La fórmula aceptada para la unidad de la celulosa es la siguiente:



donde X en la fórmula representa a unidades adicionales de anhídrido glucosa. Por lo tanto el linters de fórmula empírica  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$  consiste en una larga cadena de unidades de anhídrido glucosa, como ser:

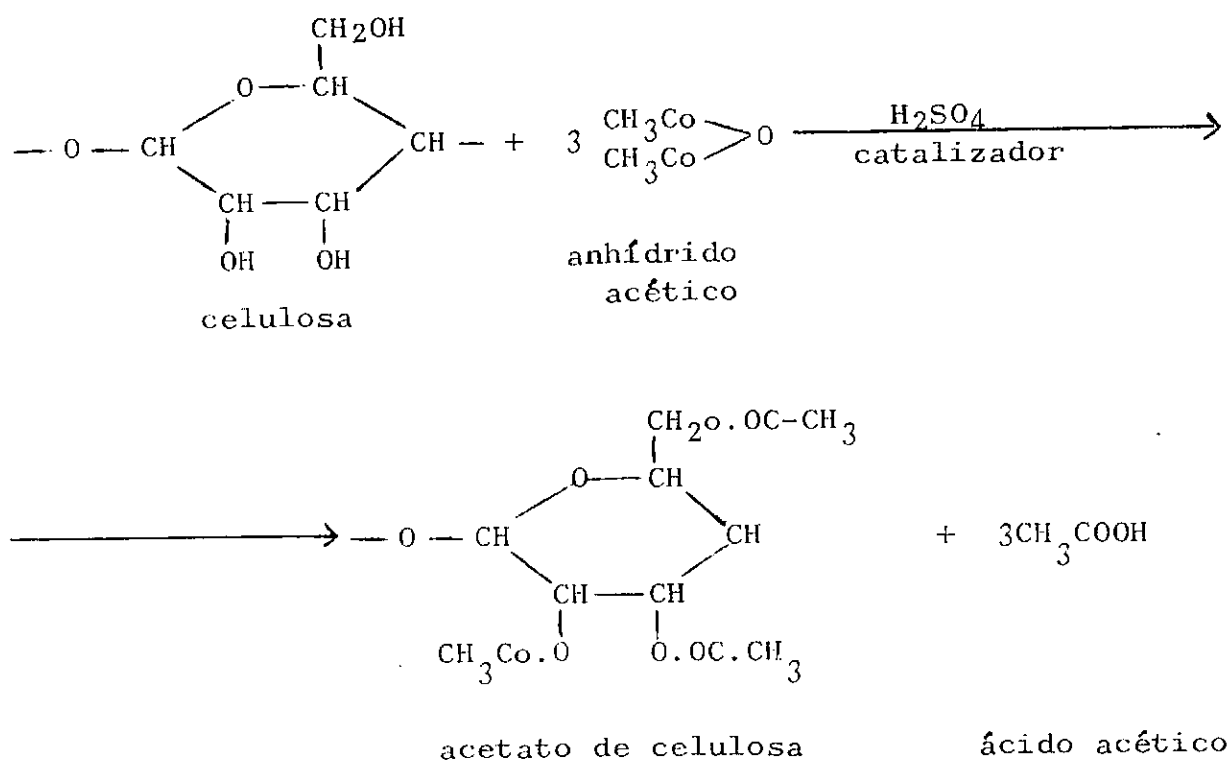


No hay un acuerdo general sobre el peso molecular de la celulosa en solución. Cualquier tratamiento químico que efecte las ligaduras entre las unidades de glucosa anhidra conduce a la generación de nuevas mezclas de productos homólogos y un peso molecular más bajo.

La mayor parte de los productos comerciales derivados de la celulosa, como lo es el acetato de celulosa, dependen para su formación del hecho que la unidad celulosa contiene tres grupos hidróxilos.



El anhídrido acético reacciona con los grupos hidróxilos de la glucosa anhidra para formar ésteres del ácido acético, es decir acetato de celulosa. La reacción química es la siguiente:



Esta reacción acontece con un rendimiento del 85% en su conversión. El subproducto ácido acético debe ser recuperado de la solución diluida, ya sea mediante destilación fraccionada o mediante extracción con disolventes (mezcla de éter de petróleo y éter etílico). El ácido débil de los lavados puede ser convertido en acetato de sodio recuperable mediante evaporación y cristalización.

#### Método de elaboración (batch)

El algodón linters o sea la celulosa se mezcla con ácido acético glacial y anhídrido acético y además se agrega cantidad suficiente de ácido sulfúrico para reaccionar con la humedad del linters. El ácido sulfúrico actúa como catalizador de la reacción y es aportado junto

con el ácido acético glacial mediante lentos agregados; después de una agitación mecánica completa, se vuelve a agregar nuevamente anhídrido acético para obtener lo que es aproximadamente un triacetato de celulosa. El triacetato contiene 43 a 44% de grupos acetilos mientras es soluble en cloroformo, es insoluble en acetona y por ello no tiene como tal valor para usos industriales (rayon, lacas, plásticos). Debido a ello es necesario hidrolizar parcialmente el acetato de celulosa mediante una dilución controlada con ácido acético diluido conteniendo  $H_2SO_4$  y agitando la carga durante 12 a 18 horas a una temperatura de 41-45°C. Este proceso de ajuste se denomina una saponificación y se controla asiduamente con rápidos análisis químicos.

Se detiene la reacción y la carga se vierte en un exceso de agua provocando la precipitación del acetato de celulosa. Este precipitado es liberado del exceso de acidez presente mediante una operación de lavado en un tanque provisto con un falso fondo perforado cubierto con filtros de género, donde se lava completamente este producto. Después de ello se lo centrifuga, prensa, desmenuza y seca a baja temperatura para llegar a una humedad de aproximadamente 5%. El producto tiene generalmente una cadena larga de 175 a 350 unidades de glucosa.

Las etapas de purificación y ajuste, dan lugar a la generación de varios tipos comerciales de acetato de celulosa que, debido a las sucesivas hidrólisis, denotan un contenido en grupos acetilo comprendido entre el 51 y el 62%.

En cuanto al algodón químico como materia prima, está integrado por aproximadamente 98% de alfacelulosa obtenida mediante purificación y conversión del algodón linters. El linters de fibras cortas, generalmente posee un contenido del 80-85% en celulosa.

Los fardos de celulosa son previamente desmenuzados por acción mecá

nica y secados, antes de cargar el linters al acetilador. Aproximadamente 1 parte de linters es lentamente agregada a 6 partes de mezcla acetilante mantenida a una temperatura de 7 a 10°C. Esta mezcla es preparada mediante partes iguales de anhídrido acético y ácido acético glacial, que más una pequeña cantidad de ácido sulfúrico aplicado como catalizador, es en su total cargado en un tanque mezclador.

Después del enfriamiento se transfiere el líquido al acetilador que es un reactor vidriado, provisto con agitador y manto de refrigeración. La temperatura de acetilación es mantenida por debajo de 30°C y luego de aproximadamente 6-8 horas se descarga el líquido viscoso resultante al recipiente hidrolizador. Aquí el triacetato bruto es hidrolizado con una pequeña cantidad de ácido acético y ácido sulfúrico, lo cual depende del tipo de producto final deseado. Este proceso de hidrólisis es realizado a una temperatura de aproximadamente 40°C y tarda más o menos unas 15 horas en cumplimentarse.

La hidrólisis se frena al llegar al punto deseado descargando todo a un tanque de precipitación que contiene un gran volumen de agua. Se elimina el exceso de ácido acético presente, se centrifuga y seca el producto escamado obtenido.

El consumo específico es el siguiente:

Celulosa:	700 kg/ton acetato celulosa
Anhídrido acético:	2.000 kg/ton acetato celulosa
Acido acético glacial:	3.250 kg/ton acetato celulosa
Acido sulfúrico:	100 kg/ton acetato celulosa

#### Acetilación con refrigeración interna

Algunas plantas industriales usan reactores provistos con un sistema de refrigeración interna aumentando así la superficie de enfriamiento

del acetilador clásico provisto con manto de refrigeración. El método operativo consiste en agregar cloruro de metileno a la mezcla de acetilación. El calor exotérmico de la reacción es eliminado con el cloruro de metileno que se evapora y a causa de ello se puede usar cargas más grandes. Además, es posible aplicar concentraciones más bajas de anhídrido acético y la temperatura de reacción puede ser aumentada reduciéndose el tiempo de la reacción química (4 a 6 horas a 50°C). Una carga tipo de ello es, por ejemplo de:

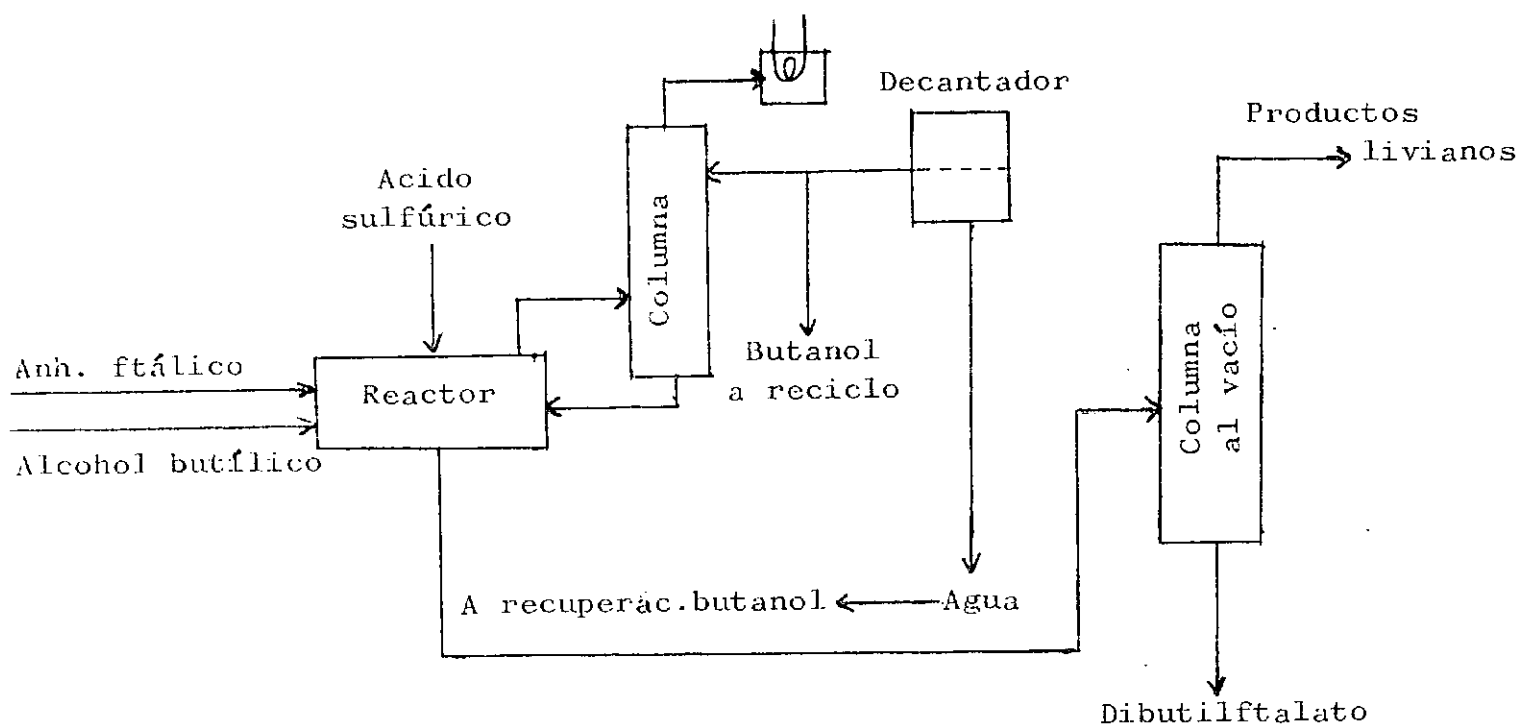
Celulosa:	3.750 kg
Anhídrido acético:	11.250 kg
Acido acético glacial:	2.625 kg
Cloruro de metileno:	4.875 kg
Acido sulfúrico (100%):	38 kg

El cloruro de metileno aplicado en esta modalidad operativa, recicla constantemente pues se evapora, condensa y retorna al acetilador durante la reacción. En la etapa de la hidrólisis, se separa el cloruro de metileno mediante destilación y se lo recupera enteramente.

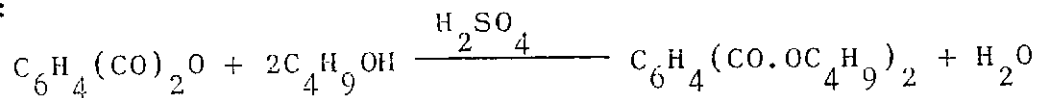
## FTALATOS DE DIALQUILO (a partir de anhídrido ftálico)

### Descripción del método de obtención

Ejemplo: dibutil ftalato (DBP)



Reacción:



Anhídrido ftálico + Butanol

Ftalato de Dibutilo

Rendimiento: 90%

Los ftalatos de dialquilo se producen esterificando el anhídrido ftálico con el alcohol apropiado en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. Por ejemplo, para producir el Ftalato de Dibutilo se cargan en un reactor el anhídrido ftálico, el butanol y un 1% de ácido sulfúrico 66° Bé como catalizador. Se calienta a 150° - 200°C de modo que destile el azcótropo binario butanol-agua en la columna. Por la

cabeza sale el azeótropo que se condensa y pasa al decantador; la fase butanólica (superior) vuelve en parte a la columna y en parte a recuperar butanol, el cual se recicla. La fase acuosa (inferior) va a recuperar el butanol que el queda. Cuando se ha eliminado la cantidad óptima de agua, se manda el ftalato de dibutilo a la columna de destilación al vacío donde se le eliminan impurezas volátiles. El producto se decolora con carbón activado.

De manera completamente similar se producen los ftalatos de diamilo y de dioctilo (DOP).

Los ftalatos de dimetilo y de dietilo requieren la presencia de benceno para eliminar el agua en forma de un azeótropo ternario.

#### Otras tecnologías

Hay otra tecnología no bien descripta, pero que es similar a la anterior, excepto que no usa ácido sulfúrico como catalizador. Este proceso es usado por los dos mayores productores de DOP del país: Duperial y Compañía Química.

#### Consumo específico de ácido sulfúrico y otros insumos

Para producir 1 tonelada de ftalato de dibutilo se precisan:

Anhídrido ftálico:	544 kg
Butanol (normal):	612 kg
Acido sulfúrico (como 100%):	10 kg

#### Diferencias en el consumo específico de las distintas tecnologías

Proceso con ácido sulfúrico: 0,01 kg de ácido sulfúrico/kg producto

Proceso con otro catalizador: 0,0 kg de ácido sulfúrico/kg producto

#### Características y calidad del ácido usado

Se usan productos de grado técnico. El ácido sulfúrico es de 66° Bé (93,19%).

Consumo anual del producto en el país (en toneladas)

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1978	16.800	1.460	-	18.260
1979	14.400	1.200	-	15.600
1980	12.000	814 (*)	-	13.600 (est.)

(\*) seis meses de 1980

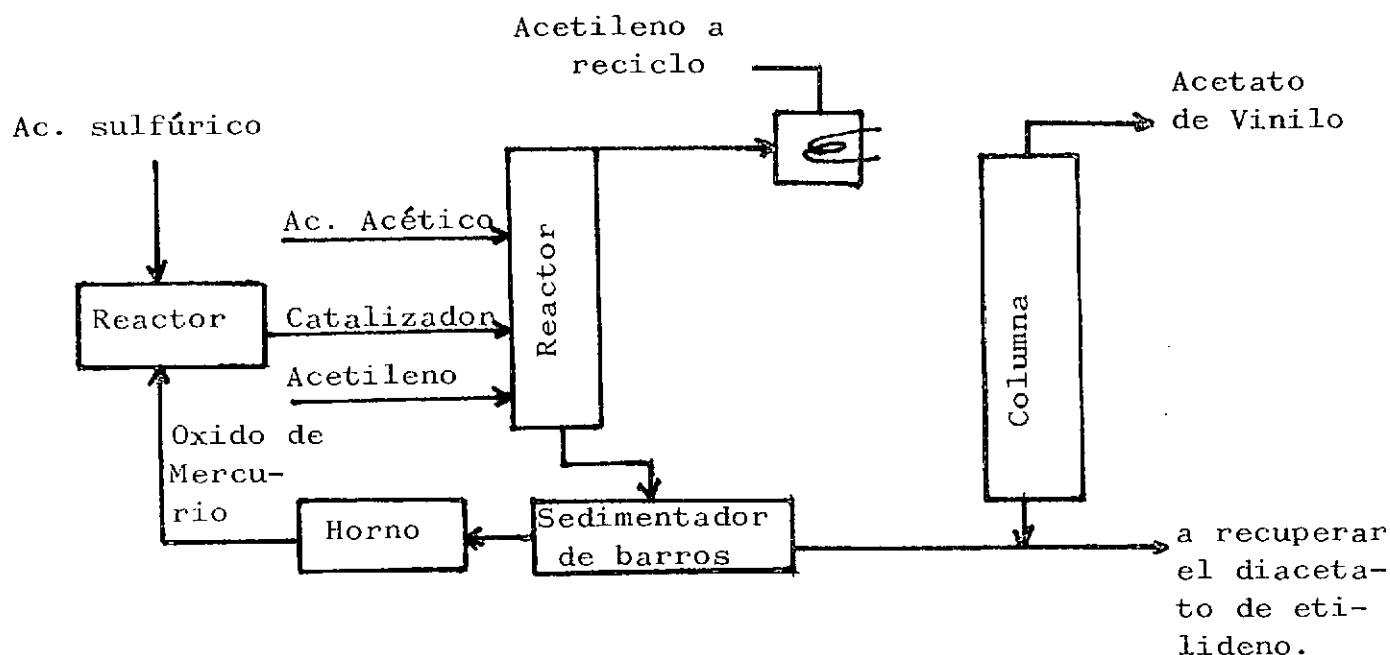
CATALIZADOR EN FABRICACION DE DIFENIL ETANO

En la literatura disponible no se encuentra información sobre el uso de ácido sulfúrico para este fin.

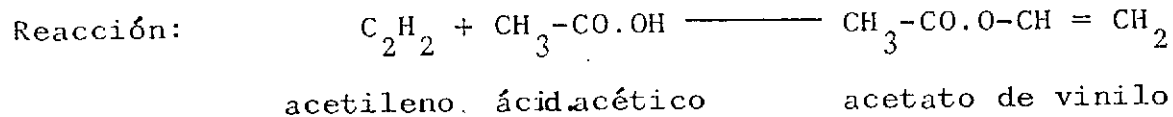


## ACETATO DE VINILO ( $\text{CH}_3\text{-CO.O-CH}=\text{CH}_2$ )

A partir del acetileno



### Descripción del proceso



El acetato de vinilo se obtiene haciendo reaccionar el acetileno con ácido acético (líquido) en presencia de un catalizador a base de mercurio. El catalizador se prepara mezclando oleum, ácido acético glacial y óxido de mercurio de modo tal que quede un 15% de exceso de ácido sulfúrico.

La mezcla de catalizador, ácido acético y acetileno se hace reaccionar manteniendo la temperatura en 60° a 80°C. Con exceso de acetileno el principal producto de la reacción es acetato de vinilo y algo de diacetato de etilideno.

Por enfriamiento de los vapores condensa el acetato de vinilo y quedan los gases de acetileno que se reciclan. El producto se purifica por destilación. De los barroes de desecho del reactor se recupera el óxido de mercurio y de estos barroes, junto con los productos pesados de la columna de destilación se recupera el diacetato de etilideno, que a su vez se usa en la fabricación de anhídrido acético.

#### Consumo de ácido y otros insumos

Para preparar 1 tonelada de acetato de vinilo se precisan:

Acetileno:	306 kg
Acido acético:	703 kg
Oxido de mercurio:	3,4 kg
Acido sulfúrico (100%):	10,6 kg

#### Otras tecnologías

##### \* Proceso en fase vapor:

Los vapores de ácido acético y acetileno se pasan sobre un catalizador sólido de zinc o cadmio sobre carbón. Este no consume ácido sulfúrico.

##### \* Proceso a partir de etileno:

A partir del etileno haciéndolo reaccionar con agua, oxígeno del aire, ácido acético y acetato de sodio en presencia de un catalizador a base de cloruro de paladio y cloruro cúprico, se obtiene acetato de vinilo. En este proceso no se consume ácido sulfúrico.

#### Características y calidad del ácido usado

En el proceso líquido a partir de acetileno se consume oleum, que es ácido sulfúrico con un exceso de trióxido de azufre.

Consumo del producto en la República Argentina (en ton.)

<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1973	7.169	-	7.169
1974	6.566	-	6.566
1975	5.645	-	5.645
1976	5.471	-	5.471
1977	6.272	-	6.272
1978	6.501	-	6.501
1979	9.842	-	9.842
1980 (*)	3.290(*)	-	3.290 (*)

(\*) hasta junio

No se produce en el país.

## CATALIZADORES DE SILICE/ALUMINA

### I. Catalizadores de alúmina - Métodos de obtención

1. Se prepara un gel de alúmina ( $\text{O}_3\text{Al}_2$ ) a partir de sulfato de aluminio y amoníaco o a partir de aluminato de sodio y acidificando con ácido sulfúrico. El precipitado se lava con agua acidificada de modo de bajar el contenido en sodio a menos de 0,01%. El compuesto activo se incorpora por coprecipitación durante la manufactura de la alúmina o se incorpora una vez activada con una suspensión del compuesto activo. La alúmina se activa por calentamiento regulado.
2. Otras preparaciones usan como materia prima aluminio refinado, el cual se lo hace reaccionar con agua en presencia de sales de mercurio, para dar el óxido de aluminio hidratado. El gel también se puede obtener a partir de un alcoholato de aluminio con alcoholes superiores.

#### Consumo específico

Por ser los métodos de fabricación de carácter confidencial, no fué posible estimar el consumo específico de las materias primas.

#### Características y calidad de los insumos

En general todas las materias primas deben contener sólo trazas de los elementos que suelen envenenar a los catalizadores, como As, Sb, Pb, etc.

#### Consumo del producto en el país

No se obtuvieron datos de consumos en el país.

### II. Catalizadores de sílice

Se usa silica gel que se precipita en condiciones muy reguladas de pH y temperatura. Ver el artículo sobre Silicagel.

### III. Catalizadores de Silica/alúmina

#### 1. Proceso de obtención

Los detalles de fabricación son secretos pero en general, consisten, primero en obtener un hidrogel de sílica en la forma habitual para preparar silicagel y luego agregar una sal soluble de aluminio y por ajuste del ph precipitar el óxido de aluminio. Luego se filtra y se activa térmicamente. El producto final contiene de un 10 a un 13% de alúmina.

#### H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - DESECANTE DEL CLORO

El gas cloro procedente de un proceso de electrólisis del ClNa, es de tipo húmedo y en tal estado resulta ser sumamente corrosivo. Para eliminar dicha humedad se somete el gas húmedo a un proceso de secado en torres de lavado, donde es tratado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66° Bé.

Después de este secado el cloro puede ser operado en equipos de hierro o de acero, mientras que el cloro gaseoso húmedo extremadamente corrosivo tan sólo puede ser accionado en equipos de gres, vidrio o de materiales sintéticos especiales.

El consumo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66° Bé es de aproximadamente unos 50 kilogramos. por cada tonelada de cloro.

El consumo de ácido sulfúrico para este uso es de aproximadamente 5.000/6.000 ton/año.

## H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> COMO DESECANTE DE ACIDO NITRICO

La síntesis del ácido nítrico genera un producto en concentraciones del orden del 50% y dado que los usos principales del ácido nítrico requieren concentraciones más elevadas, se requiere aplicar procesos de concentración que se cumplimentan mediante destilaciones fraccionadas en equipos de materiales especiales, por la agresividad del medio actuante. La destilación fraccionada permite obtener un ácido nítrico de aproximadamente 68,2 a 68,4% de concentración.

Los ácidos más concentrados se obtienen mediante deshidratación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.

### Método de elaboración

La deshidratación se realiza en forma continua en columnas de aproximadamente 8 m de altura revestidas con material resistente a la acción corrosiva del ácido. El HNO<sub>3</sub> a concentrar y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (frío ó caliente) son ingresados a la columna de deshidratación en una posición algo inferior al tope de la misma, dejando una cámara superior libre para la salida de los gases y vapores.

Por la parte inferior de la columna ingresa vapor de agua recalentado que en su carrera ascendente a través de los anillos y monturas cargados en la columna, actúa sobre la lluvia de HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proveniente desde la parte superior generando con su calor y el de la deshidratación del HNO<sub>3</sub> por el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la temperatura necesaria para provocar la destilación del ácido nítrico que emana luego por cabeza de la columna y es enfriado y condensado en equipos especiales de ferrosilicio ó similares. Si se opera bajo un vacío parcial se evita la disociación del HNO<sub>3</sub> durante el proceso de la deshidratación.

### Consumos específicos

La deshidratación de 100 kg de ácido nítrico 50% para obtener  $\text{HNO}_3$  del 98% de concentración requiere aproximadamente 250 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 66° Bé.

El ácido sulfúrico residual hidratado que descarga continuamente por fondo de la columna acusa una concentración de 54-56%. Su temperatura está entre 140-145°C.

Este ácido sulfúrico diluido puede ser concentrado nuevamente al vacío y con calor en ollas especiales de ferrosilicio donde se logra obtener  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado útil para todo uso.

Para este uso se estima un consumo anual de 2.000 a 3.000 toneladas de ácido sulfúrico puro.



## ELECTROLITO EN BATERIAS DE PLOMO

Las Especificaciones Federales del Gobierno de los Estados Unidos, define 3 tipos de ácido sulfúrico para este uso:

Clase 1: Acido sulfúrico concentrado. Peso específico mínimo 1,828 a 26.7°C. Pureza no menor a 93.2% en peso.

Clase 2: Acido sulfúrico diluido. Peso específico 1,395  $\pm$  0,005 a 26.7°C. Pureza 49.5 a 50.5% en peso.

Clase 3: Acido sulfúrico diluido. Peso específico 1.280  $\pm$  0,005 a 26.7°C. Pureza 36.5 a

El ácido debe ser preferiblemente incoloro, aunque para su uso no debe ser más oscuro que colores patrón indicados en la norma.

Los límites de impurezas se indican a continuación:

<u>ITEM</u>	<u>CALCULADO</u> <u>COMO</u>		<u>MAXIMO</u>		
			<u>CLASE 1</u>	<u>CLASE 2</u>	<u>CLASE 3</u>
Materia orgánica	-	%	Pasa el ensayo		
Residuo fijo	-	ppm.	300	150	110
Hierro	Fe	ppm.	50	30	19
Acid. sulfuroso	SO <sub>2</sub>	ppm.	40	20	15
Arsénico	As	ppm.	1	0,5	0,4
Antimonio	Sb	ppm.	1	0,5	0,4
Manganeso	Mn	ppm.	0,2	0,1	0,07
Nitratos	NO <sub>3</sub>	ppm.	5	3	2
Amonio	NH <sub>3</sub>	ppm.	10	5	4
Cloruros	Cl	ppm.	10	5	4
Cobre	Cu	ppm.	50	30	19
Zinc	Zn	ppm.	40	20	15
Selenio	Se	ppm.	20	10	7
Platino	Pt		Pasa el ensayo		
Níquel	Ni	ppm.	1	0,5	0,4

El ácido clase 1 deberá diluirse a las clases 2 ó 3 para su uso.

De acuerdo a algunos estudios el consumo promedio de ácido sulfúrico densidad 1,27 por batería es de 4,46 litros (equivalentes a 1,95 kg de ácido sulfúrico al 100%).

Si estimamos la duración de un acumulador en dos años y el parque automotor argentino en 4.300.000 unidades a diciembre de 1980, el consumo de ácido sulfúrico al 98% para este propósito será:

$$4.300.000 \times \frac{1,95}{2} \times \frac{1}{0,98} \times \frac{1}{1000} = 4.300 \text{ toneladas}$$

Si estimamos un consumo adicional de 20% en baterías que no están instaladas en automotores, tendremos un consumo anual de:

$$4.300 \times 1,2 = 5.160 \text{ toneladas}$$

### COAGULANTE PARA CAUCHO SBR

El caucho SBR se obtiene por una polimerización en emulsión acuosa de estireno y butadieno. La emulsión se obtiene por el agregado de varios tipos de emulsionantes y jabones.

Una vez obtenido el látex conteniendo las partículas de polímero en emulsión, se coagula por el agregado primeramente de una solución de cloruro de sodio. Se obtiene así una floculación parcial o aglomeración de las partículas de caucho y la consistencia del látex cambia de un líquido móvil a uno de mayor viscosidad. El agregado posterior de ácido sulfúrico diluido convierte la película de moléculas de jabón sobre la superficie de cada partícula, en ácido graso. Así se destruye la estabilidad del sistema y se aglomeran las partículas de caucho para formar grumos de tamaño apreciable, continuando luego el proceso de lavado y secado.

El consumo específico es de 1 kg de ácido sulfúrico 100% por 100 kg de caucho.

El consumo de este tipo de elastómero en la República Argentina es del orden de 35.000 a 40.000 toneladas anuales.

INHIBIDOR DE CORROSION DEL ACIDO FOSFORICO.

No se encontró información en la literatura consultada sobre el uso del ácido sulfúrico como inhibidor de corrosión del ácido fosfórico.

## TRATAMIENTO Y CLARIFICACION DE AGUAS

El tratamiento de agua puede ser necesario para:

1. Que la misma sea potable.
2. Evitar corrosión, incrustación o ensuciamiento en equipos por los que circula.
3. Conseguir economías en la generación de vapor.
4. No deteriorar la calidad de los productos fabricados.

Cada uno de los usos antes mencionados tiene distintos requerimientos; así un agua puede ser potable, pero no ser apta para uso industrial.

El agua potable debe cumplir los requerimientos establecidos por las autoridades sanitarias de cada país. Desde el punto de vista de tratamiento, para agua potable, el sistema más simple es el agua de pozo, el que muchas veces no requiere ningún tipo de tratamiento. Sin embargo, desde el punto de vista de la seguridad sanitaria, el agua de pozo debe ser controlada química y bacteriológicamente.

Algunas de las operaciones que comunmente se realizan para potabilizar agua son: desinfección, filtración, coagulación, sedimentación.

Las operaciones que están dentro de los objetivos de este estudio son aquellas en las que se consume ácido sulfúrico, es decir coagulación y que será la única descripta.

Así también describiremos brevemente la producción de agua desmineralizada (con dureza cero) por medio de resinas de intercambio iónico y que encuentra aplicación en determinadas industrias.

### Coagulación

La precipitación de partículas no decantables en el agua mediante

el agregado de productos químicos es conocida como coagulación. La mayoría de los coloides naturales presentes en el agua llevan una carga eléctrica negativa, por tal motivo el objeto del tratamiento es agregar una carga eléctrica de signo opuesto que neutralizará o atraerá a estas partículas, las que formarán un cuerpo de mayor tamaño que decantará rápidamente.

Los coagulantes más comunes en el tratamiento de aguas son el sulfato de aluminio con 18 moléculas de agua  $((SO_4)_3Al_2 \cdot 18H_2O)$  o sulfato férrico con 9 moléculas de agua  $((SO_4)_3Fe_2 \cdot 9H_2O)$ .

Si el sistema es lo suficientemente alcalino estos iones trivalentes forman hidratos insolubles a los que se adhieren los coloides. Las reacciones son:



En el tratamiento de aguas por coagulación se debe tener cuidado de dejar una alcalinidad remanente de 25 ppm. para evitar problemas de corrosión. A veces es necesario el agregado de cal para mantener el pH.

En nuestro país OSN es el principal demandante de sulfato de aluminio para tratamiento de agua. El consumo actual con este propósito es del orden de las 100.000 toneladas anuales.

En el tratamiento de aguas industriales también se emplea sulfato de aluminio estimándose un consumo de 6 a 7,000 toneladas, aunque este mercado puede mostrar un importante crecimiento debido a las regulaciones oficiales en lo que a control de efluentes se refiere.

En OSN nos informaron que el consumo específico de ácido sulfúrico es de 0,500 toneladas de ácido por tonelada de sulfato. Con este dato, el consumo de ácido para la elaboración de sulfato de aluminio destinado al tratamiento de agua es de 50.000 toneladas anuales.

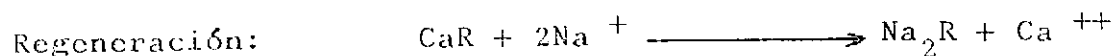
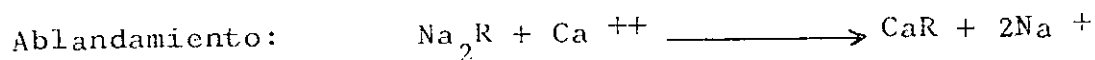
Respecto de proyectos para tratamiento de agua que puedan aumentar el consumo de ácido sulfúrico fueron mencionados el de la instalación de un establecimiento en Rosario para potabilizar agua a ser usada en el oeste y sud de la provincia de Santa Fe, llegando este último tramo hasta La Pampa.

Otro proyecto importante pero más remoto en su realización es aquel que prevé el tratamiento de agua en el norte de Santa Fe y Córdoba, donde las aguas tienen serias contaminaciones con arsénico y vanadio.

#### Intercambio iónico

Este proceso puede ser definido como un intercambio reversible de iones entre un líquido y un sólido durante el cual no hay un cambio substancial en la estructura del sólido. El mayor uso de las resinas de intercambio iónico en la actualidad es en tratamiento de aguas. Las resinas de intercambio catiónico del ciclo del sodio son las que más se usan en los tratamientos para ablandamiento de agua.

Las reacciones son las siguientes:



Un procedimiento más complejo que el descripto es el que usa resinas del ciclo del hidrógeno donde los iones calcio, magnesio y sodio son reemplazados por iones hidrógeno. En este caso el regenerante es ácido sulfúrico o clorhídrico.

No se disponen por el momento de datos sobre los consumos de ácido sulfúrico en este mercado, pero se estima que no son magnitudes importantes.

Como fué mencionado en sulfato de aluminio, el consumo del mismo fué estimado en 90.500 ton/año para uso sanitario. El ácido sulfúrico necesario para esta producción es de 45.000 ton/año.

La distribución geográfica de la demanda de sulfato de aluminio es , como sigue:

	<u>TON/AÑO</u>	<u>%</u>
Capital Federal y Gran Bs.Aires	63.400	70
Rosario	13.600	15
Paraná/Santa Fe	6.300	7
Resto del país (Resistencia. Posadas, Goya, etc.)	<u>7.200</u>	<u>8</u>
<u>Total:</u>	90.500	100



## PRODUCCION DE ZINC Y COBRE ELECTROLITICO

### A. Producción de zinc electrolítico

Todas las plantas de zinc electrolítico tienen las cuatro siguientes operaciones en común: 1) Tostación del concentrado; 2) Lixiviación del concentrado tostado o calcinado para extraer el zinc soluble; 3) Purificación de la solución resultante y 4) Electrólisis de la solución para obtener zinc metálico.

#### Lixiviación

Se emplean dos sistemas de lixiviación, simple y doble.

En la lixiviación simple se agrega el calcinado a una cantidad suficiente de electrolito usado, para tener un exceso de 0,3-0,5% de ácido sulfúrico luego que todo el zinc se ha disuelto. Se agrega luego cal para neutralizar la solución, precipitar los metales no deseados y coagular los sólidos. Se debe cuidar esta etapa para evitar la pérdida de ácido (aunque éste puede reponerse controlando la tostación) y lo que es más importante, la pérdida de zinc.

En el sistema de lixiviación doble se realiza primero una primera lixiviación neutra, para extraer el zinc fácilmente soluble y luego una de carácter ácido. El proceso de lixiviación, ya sea simple o doble, puede realizarse en operaciones batas o continuas. La reacción principal que tiene lugar es:



#### Purificación

Se eliminan en esta etapa aquellos metales que aún quedan de la etapa anterior, principalmente cobre, cadmio y cobalto. Esto se realiza

fundamentalmente con el agregado de zinc en polvo.

### Electrólisis

La acidez de los baños electrolíticos puede variar, según el proceso, de 6% a 28% de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Los tanques o celdas pueden ser de madera o cemento. Si son de madera deberán estar recubiertos con madera, plomo o un material equivalente capaz de resistir el ataque de una solución de sulfato de zinc en ácido sulfúrico.

Los ánodos están contruidos de plomo de alta pureza. Los cátodos son láminas de aluminio de alta pureza. En principio se necesitan 1,50 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de zinc recuperado. Pero durante el proceso de electrólisis el ácido sulfúrico se regenera y vuelve a usarse en la etapa de lixiviación. Por lo tanto sólo es necesario reponer el ácido que se pierde como sulfato de calcio, magnesio, sodio, aluminio, etc., que pueden cristalizar, además de las pérdidas mecánicas.

En la amplia bibliografía consultada no se encontró información sobre la necesidad de reposición de ácido, pero se estima como una cifra posible un 2-5% sobre la cantidad estequiométrica.

El proceso de obtención de zinc por vía electrolítica, en el que se obtiene un metal con una pureza del 99,96 a 99,99% de Zn debe competir con el método térmico, por producción en horno eléctrico con coque, con el que se obtiene una pureza del 98,5% de Zn.

En la República Argentina se emplean ambos sistemas.

El consumo aparente de zinc en nuestro país fué (toneladas):

<u>AÑO</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>IMPORTACION</u>	<u>EXPORTACION</u>	<u>CONSUMO APARENTE</u>
1974	35.572	960 <sup>2</sup>	467	36.065
1975	37.843	4.083	-	41.926
1976	32.201	3.258	1.212	34.247
1977	32.833	2.400	150	35.083

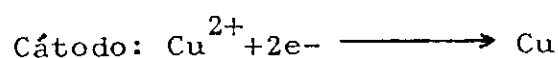
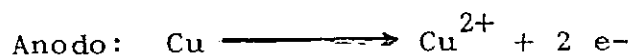
#### B. Producción de cobre electrolítico

Desde el punto de vista de calidad y método final de fabricación, el cobre se comercializa en dos formas:

Cobre electrolítico: cobre que ha sido refinado por deposición electrolítica, presentado en diversas formas.

Cobre refinado: obtenido por el uso solamente de un proceso de hornado. Aproximadamente 6% de la producción mundial de cobre se obtiene como cobre refinado, por tratamiento térmico solamente, con un contenido de impurezas lo suficientemente bajo como para permitir el moldeado; 8% de la producción mundial es de cobre refinado de pureza intermedia, en gran parte en forma de lingotes o barras, el resto es cobre obtenido por un proceso electrolítico.

Refinación electrolítica: el electrolito es una solución que contiene sulfato de cobre y ácido sulfúrico. El cobre del ánodo impuro (generalmente 99% Cu) se disuelve electrolíticamente y el cobre migra y se deposita en el cátodo. Aunque no hay una reacción neta, hay una transferencia de cobre de acuerdo a las siguientes reacciones:



Las impurezas del ánodo de cobre se disuelven en el electrolito o caen al fondo de la celda como un barro. El contenido de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  en el baño es de 170 a 230 g/l. El electrolito tiene tendencia a acumular impurezas solubles. La operación de purificación del electrolito, por lo tanto, controla la concentración de cobre y las impurezas solubles; esto se lleva a cabo en celdas "liberadoras" empleando ánodos insolubles de plomo. Se genera ácido libre por la reacción en el ánodo:  $\text{SO}_4^{=} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ , hasta que la descarga final de la celda contiene 250-300 g/l de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . En algunas plantas se usan procesos de diálisis que separan el ácido sulfúrico de las impurezas. El ácido cuelve a las celdas electrolíticas, reemplazando el ácido comercial que se usa como reposición.

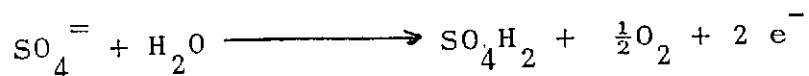
Hidrometalurgia. En los procesos hidrometalúrgicos o de lixiviación el metal o metales valiosos se separan de la ganga por medio de solventes y luego se recuperan de la solución en una forma relativamente pura.

Los procesos de lixiviación se aplican a minerales oxidados, minerales mezclas de oxidados y sulfuros, y cobre netivo. El solvente más comúnmente usado es una solución de ácido sulfúrico al 5-10%. Pueden usarse otros solventes, tales como  $\text{SO}_2$  disuelto en agua o una solución de sulfato férrico.

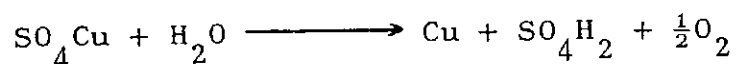
Para un metal típico como la azurita, la reacción es:



La operación de refinado electrolítico es similar a la anteriormente descrita, excepto que se emplea un ánodo insoluble. La reacción catódica es igual a la ya mencionada pero la anódica es la siguiente:



La ecuación neta es:



Primariamente se necesitan 1,54 kg de ácido sulfúrico 100% por kg de cobre, pero como se ha visto, el ácido se regenera y recupera en una gran proporción.

Al igual que en el caso del zinc, no fué posible obtener en la bibliografía consultada información sobre las necesidades de reposición del ácido. En Minera Pachón no fué posible tampoco obtener una respuesta al respecto: solamente indicaron que las necesidades de ácido para reposición en los baños es prácticamente no significativa.

### AGENTE DE FLOTACION DE MINERALES

Dada la gran variedad de minerales procesados mediante distintos sistemas de flotación, no se puede determinar con exactitud la cantidad de ácido sulfúrico utilizada como modificador de pH sin un previo y detallado estudio de mercado.

Sin embargo, se puede estimar un consumo anual límite de 600/800 toneladas.

TEÑIDO DE LANA CON COLORANTES ACIDOS, SOLVENTES DE COLORANTES TINA,  
APRESTOS Y ACABADOS TEXTILES Y PRODUCTOS MEDICINALES.

La amplitud de usos del ácido sulfúrico en cada uno de estos campos de aplicación, dada la variedad de productos que ellos comprenden, imposibilita cuantificar en forma global y fehaciente la demanda de dicho ácido en estos sectores.

## PIGMENTOS

De los pigmentos inorgánicos usados en las industrias de pinturas, caucho, cueros, plásticas y otras, el dióxido de titanio es el de mayor consumo. Su fabricación es tratada individualmente, así como la de otros pigmentos de menor importancia, tales como sulfato de plomo y sulfato de bario.



## AGENTE PARA EL CRESPADO DE ALGODÓN

En el mercerizado del algodón, consistente en un tratamiento con disoluciones concentradas de hidróxido de sodio, se le dá mucho brillo, a la vez que se encoge y aumenta su resistencia y afinidad por los colorantes. Se mercerizan principalmente los hilados y los tejidos de algodón, operación que se realiza antes que el blanqueo y la tintura y a la que suele preceder el descrudado con objeto de facilitar la humectación y la acción uniforme de la disolución alcalina.

Con una mercerización parcial del tejido se obtiene el denominado "efecto crespón" (rizado); realizado estampando con una pasta alcalina espesa y el tejido se encoge solamente en aquellas partes que han entrado en contacto con dicha pasta, logrando el efecto indicado. Si se trata de un tejido constituido por muchos hilos de seda y pocos de algodón, son éstos los únicos que se acortan y se obtiene el crespón de seda.

El mercerizado total y sin tensión comunica un tacto suave y eleva la afinidad para los colorantes y la resistencia a la tracción, mientras que verificado con tensión se evita el encogimiento de la fibra y se obtiene un brillo sedoso. Para quitar el álcali se neutraliza después con ácido sulfúrico diluido.

### Consumo específico:

No se consignan datos, depende de la alcalinidad presente en el material tratado.

### FABRICACION DE PAPEL DE PERGAMINO

Este tipo de papel es resistente a la absorción de grasas; por este motivo se lo usa para envolver algunos alimentos.

El proceso de fabricación implica sumergir el papel en ácido sulfúrico de 60° Bé, a temperaturas menores a 15°C. El tiempo de inmersión debe ser de 4 á 5 segundos, después de lo cual se lava con abundante agua para eliminar la mayor cantidad posible de ácido. Luego se trata con una solución amoniacaal y finalmente se estira y se seca.

Luego se trata con una solución concentrada de cloruro de zinc, se lava con abundante agua y se seca mientras se lo mantiene bien estirado.

NOTA: en la bibliografía disponible no se encontraron datos sobre consumos específicos de ácido sulfúrico.

### DESDOBLAMIENTO DE GRASAS

Este proceso ya está estudiado en la producción de ACIDO ESTEARICO, ver el correspondiente informe.

## b). Análisis de los recursos locales

En análisis de los recursos disponibles en la provincia de San Juan, que pudieran servir como insumos en las posibles industrias usuarias de ácido sulfúrico se centró en la búsqueda de minerales metalíferos y no metalíferos. Para ello se partió de diversas fuentes de consulta, que fueron, básicamente:

- a) Entrevistas a funcionarios y técnicos de la provincia de San Juan, en dos visitas que se hicieron a esa provincia en enero y marzo ppdo.
- b) Entrevistas a funcionarios de la Secretaría de Estado de Minería.
- c) Bibliografía disponible en las bibliotecas del CFI, Secretaría de Estado de Minería y Asociación Química Argentina.

Durante los dos viajes a la provincia de San Juan, se realizaron entrevistas a los siguientes funcionarios:

### . Subsecretaría de Industria, Comercio y Minería:

- Mayor Ing. Alberto Vázquez
- Ing. Humberto Grígo

### . Dirección General del Departamento de Minería:

- Ing. Juan E. Muchino
- Ing. Hugo Nielson
- Sr. H. Rodríguez
- Ing. González

### . Dirección de Industria y Comercio:

- Ing. Iván Camus
- Ing. Díaz Bresca
- Ing. A. Mattar

. Dirección de Asuntos Agropecuarios:

- Ing. Lucio A. Gómez

. Honorable Consejo de Minería:

- Ing. Francisco Place

. Subsecretaría de Recursos Hídricos:

- Ing. Margento Francile

. Delegación de la Secretaría de Estado de Minería:

- Dr. Rubén Pelichotti

. Universidad de San Juan - Facultad de Ingeniería - Ingeniería de Minas:

- Ing. Perucca .

- Ing. Sarquis

En la Secretaría de Estado de Minería se entrevistaron los siguientes funcionarios:

- Sr. Otto Mastandrea

- Sr. Carlos Hugo

- Sr. Alpizcueta .

Se analizarán a continuación, en base a la información recogida, los recursos de minerales metalíferos y no metalíferos de la provincia de San Juan que tienen relación con el consumo de ácido sulfúrico. Se considerarán también los recursos de otras provincias, cuando su importancia así lo justifique.

#### MINERALES METALIFEROS

##### Minerales de antimonio

Los depósitos de antimonio se agrupan en dos regiones: en la Puna, en las provincias de Salta y Jujuy y en el NO de las sierras Pampeanas, en La Rioja. No se conocen en San Juan yacimientos de este mineral.

El mineral es la antimonita. Se trata en general de depósitos de escasas reservas. La producción de antimonio alcanzó su mayor volumen en 1940-44, totalizando 900 ton; en el período 1940-59 llegó en total a 1.174 ton con una ley comprendida entre 45 y 60% de Sb.

#### Minerales de berilo

Su explotación comenzó con el laboreo de las pegmatitas de San Luis, a las que se agregan, dos años después, las de Córdoba. En 1958 se incorporan los depósitos de Catamarca y algo después los de La Rioja. En muy pequeña escala se ha registrado también producción en San Juan y Río Negro. La producción de berilo es registrada por la Estadística Minera desde 1935. Desde esa fecha hasta 1964 inclusive, la producción total ha sido de 19.663 ton, con leyes comprendidas entre 10 y 12% de BeO. El 52% aproximadamente de esa cantidad comprende a la provincia de San Luis; el 42,1% a la de Córdoba; el 4% a la de Catamarca y la mayor parte del resto (1,9%) a las provincias de La Rioja y San Juan. La de Río Negro contribuyó solamente con 6 toneladas. La producción del quinquenio 1960-1964 fué de 2.048 ton y la del año 1964, 189 ton. En este momento no hay explotaciones en San Juan, ya que no hay manifestaciones explotables.

#### Manifestaciones de cromita

Las manifestaciones de cromita se emplazan en el ambiente del basamento cristalino de la provincia de Córdoba, sobre la vertiente oriental de la sierra de Comechingones. Respecto a estas manifestaciones, nada en concreto puede adelantarse dado el tipo de yacimiento a que pertenecen, aunque por los resultados obtenidos hasta el presente, se opina que los mismos son de muy poca importancia. Su explotación ha sido muy discontinua y en pequeñas cantidades. No se conocen manifestaciones en la provincia de San Juan.

### Yacimientos de litio

La mayoría de los yacimientos de litio se encuentran en la provincia de San Luis, existiendo unos pocos en la provincia de Córdoba y en la sierra de Ancasti en Catamarca. Además, en algunas pegmatitas de la región de El Quemado, en Salta, se ha determinado la presencia de ambligonita y lepidolita, siendo en los otros lugares el espomudeno el principal mineral portador de litio. El número de yacimientos conocidos con labores de explotación, es de alrededor de 25, pero teniendo en cuenta que no se ha efectuado un reconocimiento sistemático de las áreas favorables, es de prever el descubrimiento de nuevos depósitos. La producción de litio del país es muy reducida, aún teniendo en cuenta la escasa magnitud de los yacimientos. Las razones principales que contribuyen a esa situación, obedece a la forma como se presenta el espomudeno, a veces en individuos pequeños de difícil selección y a la dificultad de exportar la producción debido a los bajos precios imperantes en el mercado internacional y, en ocasiones, a que no reúne las especificaciones requeridas (consistencia y tamaño). Las reservas establecidas hasta ahora en aquellos cuerpos investigados que presentan cierta regularidad en la mineralización, ascienden a unas 25.000 toneladas de espomudeno, con un tenor de 5-6% de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Debe tenerse en cuenta no obstante, que no todo el material cubicado es necesariamente explotable. No se tiene conocimiento de yacimientos o manifestaciones en la provincia de San Juan.

### Yacimientos de plomo, zinc y plata

Hay que mencionar en particular el yacimiento de Aguilar, en Jujuy, que constituye la concentración de plomo, plata y zinc más grande del país, abasteciendo el 70-80% del mercado interno en concentrados de plomo y una muy importante proporción de los concentrados de zinc.

Los depósitos de estos tres metales se los halla emplazados desde Jujuy hasta Santa Cruz, distribuyéndose en la Puna y Cordillera Oriental (Pumahuasi, La Concordia, Pan de Azúcar, Aguilar, etc.), Precordillera (Paramillo de Uspallata, El Tontal\*, etc.), zonas cordilleranas (Las Picazas, Castaño Viejo\*, El Salado\*, etc.), sierras Pampeanas (distritos El Guaico y La Argentina, Enca. y Los Amigos, etc.), Sierras Transpampeanas (distritos Cerro, Caldera) y macizo norpatagónico (Gonzalito, distrito Los Manantiales, etc.).

La mineralización principal está integrada por galena, generalmente argentífera; blenda; pirita a veces aurífera y calcopirita con arsenopirita en pocas ocasiones o tetraedrita en escasas proporciones.

Las reservas de minerales de plomo, plata y zinc en el país, conforme con los datos disponibles (1960) alcanzan a 3.400.000 ton de mineral positivo-probable con 5-20% de Pb; 5-10% de Zn y 100-1300 g/t Ag.

Actualmente pocos son los yacimientos que se hallan en explotación; de ellos merecen destacarse el de la sierra de Aguilar, la mina Paramillos en Mendoza, mina Gonzalito y Marayes. Hasta 1964, fecha de su paralización, la mina Castaño Viejo, en la provincia de San Juan, figuró como segundo productor del país. En 1960 aportó 8.000 ton de concentrado de plomo y 12.000 ton de concentrado de zinc. Actualmente se están realizando estudios y trabajos de cubicación que justifiquen la reactivación de explotación e instalación de una planta de flotación.

La firma Conmina S.A. posee en Pocitos, provincia de San Juan, una planta de flotación de minerales de plomo y zinc extraídos de Paramillos, Mendoza. Los concentrados se envían a la Cía. Minera Cerro Negro en Zárate, provincia de Buenos Aires, para producción de zinc, plomo y

\* En la Provincia de San Juan



ácido sulfúrico. Conmina S.A. ha comprado dos nuevas minas de plomo, plata y zinc en La Rioja (Loro y Helvecia) y centralizará las actividades de concentración en su planta de San Juan.

### Yacimientos de titanio

En territorio argentino existen yacimientos y manifestaciones titaníferas de origen ígneo y sedimentario.

Los primeros se encuentran en las provincias de Catamarca y Córdoba, consistiendo la mineralización en ilmenita y hematita. No se explotan y no se conocen cifras de reservas, siendo las manifestaciones aparentemente de escasa importancia.

La mayor concentración disponible al presente de minerales de titanio existe en depósitos sedimentarios en playas y médanos existentes en el litoral atlántico de la provincia de Buenos Aires, como así también en determinados lugares de la costa patagónica. En lo que concierne a las reservas determinadas en los yacimientos del litoral bonaerense, de acuerdo con los estudios realizados hasta el presente, éstas son: 550.000.000 ton de arenas de médanos, de las cuales 80.000.000 ton de arena repartida entre Miramar, Necochea y márgenes del río Claromecó con 5% Fe y 1%  $TiO_2$  y el resto, 470.000.000 ton de arena con 2,5% Fe y 0,3%  $TiO_2$ . La cifra expresada en último término representaría una cantidad de 1,5 a 2 millones de ton de concentrados con 50-60% Fe y 10-15%  $TiO_2$ .

Las reservas establecidas en carácter de indicadas, para el sector de la Bahía San Blas sobre un recorrido de 30 km ascienden a 1.950.000 ton de minerales opacos discriminados así: 1.300.000 ton de magnéticos con 57% Fe y 14,5%  $TiO_2$  y 650.000 ton de no-magnéticos con 45% Fe y 22%  $TiO_2$  incluyendo en estas últimas 10.400 ton de zircón y 1.400 T de rutilo, todo ello contenido en 12.000.000 ton de arena de playas

y médanos. Las reservas totales para dicho tramo de costa, adicionando a las anteriores las de orden inferido (no muestreado) correspondiente al yacimiento de Punta Rasa, de una extensión de 15 km, alcanzan a 21.000.000 ton de arenas con un contenido expresado en Fe y  $TiO_2$  de 1.370.000 y 434.000 ton, respectivamente, además de la existencia de 14.000 ton de zircón y 1.900 ton de rutilo.

La producción de estos minerales ha sido muy pequeña y esporádica, en Claromecó, Necochea, zona de Faro Segunda Barranca y San Blas.

#### Yacimientos de uranio

Como consecuencia de las tareas realizadas por la Comisión Nacional de Energía Atómica y particulares, se ha comprobado la existencia de minerales de uranio en numerosos lugares del país, emplazadas en las más variadas formaciones geológicas. Del conjunto de hallazgos verificados (muchos de ellos considerados como simples manifestaciones carentes de interés) se han delimitado al presente diversas áreas uraníferas que revisten importancia económica.

La distribución territorial de nuestros depósitos y manifestaciones queda comprendida, desde la latitud de  $22^{\circ}30'$  por el norte hasta los  $46^{\circ}30'$  por el sur y se confina en los ambientes de las Sierras Subandinas, Sierras Pampeanas, Sierras Transpampeanas, Precordillera, Cordillera y Patagonia extrandina.

En zonas de concentraciones vetiformes, el uranio al estado de pechblenda, asociado con otros minerales, se presenta en las minas de "San Sebastián", "Santa Brígida" y "San Santiago", en La Rioja; "Soberanía" y "Papagayos" en Mendoza y "La Estela" en San Luis (esta última entrará en producción en 1981). Estas manifestaciones son de reservas más bien modestas.

De mayor importancia son las acumulaciones de impregnación en sedimentos, cuya mineralización consiste en compuestos de uranio oxidados y también en pechblenda acompañados en ciertos casos de sulfuros. Corresponden aquí los distritos San Carlos-La Poma en Salta; Tinogasta en Catamarca; Guandacol-Jáchal-Talacasto en La Rioja y San Juan; Malargüe en Mendoza (en explotación); Cosquín en Córdoba y Sierra Pintada en Mendoza, que estarán en explotación hacia 1983/86, entre los más extensos. Dentro de este grupo cabe mencionar además, los depósitos de Los Adobes, Cañadón Gato y Sierra Cuadrada, Chubut.

Se desconoce la importancia de los hallazgos en Talacasto, San Juan, no habiendo planes conocidos para su explotación. En esta provincia se ha encontrado uranio también, en muy pequeñas proporciones, en lutitas marinas de la Precordillera.

#### Yacimientos de Vanadio

El aprovechamiento de los minerales de vanadio se realizó esporádicamente en las minas El Guaico (Córdoba), Santa Elena (Mendoza) y Nelly (San Luis), agregándose posteriormente La Querencia (Río Negro). Los depósitos vanadíferos se emplazan en ambientes de las Sierras Pampeanas, de la Cordillera Frontal y del macizo norpatagónico. Aparte de este tipo de concentraciones vanadíferas, cabe mencionar como una futura fuente de provisión de vanadio en nuestro país, a determinados yacimientos uraníferos, en los cuales el elemento que nos ocupa puede ser obtenido como un subproducto en el tratamiento de sus minerales. No se tienen datos concretos acerca de las reservas en vanadio de los depósitos del país y no se tiene conocimiento de su existencia en la provincia de San Juan.

#### Yacimientos de wolframio

Los depósitos y manifestaciones wolframíferas del país se agrupan en

cinco regiones que son las siguientes: norte, en Jujuy; central, que comprende Córdoba y San Luis; Cuyo, con Mendoza y San Juan; noroeste con La Rioja y Catamarca y la del sur o patagónica, con los yacimientos de Valcheta en Río Negro.

Los del norte aparecen en la Puna, pero la mayoría de ellos se sitúan en las sierras Pampeanas, tal es el caso de los comprendidos por las regiones central y noroeste; los de Cuyo corresponden a la Cordillera frontal y en cuanto a los de la región patagónica, este se ubica en el zócalo cristalino del macizo norpatagónico.

Las reservas (en 1970) positivo-probables e incluso las posibles son del orden de 5.400 ton de  $WO_3$ , correspondiendo los mayores volúmenes a los depósitos de Los Cóndores (San Luis), Arrequintín, Agua Negra (San Juan) y Gualicho (Río Negro). La ley del mineral ubicado oscila entre 0,5 y 1,5% en  $WO_3$ .

En la provincia de San Juan la explotación de wolframio (en forma de wolframita y scheelita) ha sido una operación discontinua, en base a las condiciones del mercado, pese a ser una de las explotaciones minerales tradicionales de la provincia. Actualmente están en explotación las minas de Arrequintín y Las Majaditas, en el departamento de Iglesia (ver Cuadro N° 2).

#### Yacimientos de cobre

Desde el punto de vista de este estudio importa el conocimiento de yacimientos de cobre oxidados, donde se puede emplear el ácido sulfúrico como agente de lixiviación. En este momento hay cubicados en la provincia de San Juan 10 - 15.000 T de minerales oxidados de cobre, con un contenido de metal del 4 al 6%. En Chimbas existen dos plantas que tratan minerales oxidados de cobre y obtienen sulfato de cobre. Se desconoce su producción.

Yacimientos de boro, cadmio, mercurio, níquel y cobalto

De las consultas realizadas y de la bibliografía disponible, surge que no hay conocimiento de la existencia de estos minerales en la provincia.

## MINERALES NO METALÍFEROS

### Yacimientos de arcilla y caolín

Las explotaciones de estos minerales registran cifras significativas en lo que atañe a la provisión de arcilla por parte de Córdoba y Mendoza y de caolín por San Juan, las que, como las procedentes de otras provincias que integran la región Centro Cuyo, tienen por centros de consumo las industrias de la cerámica roja; del cemento portland y cemento blanco; de refractarias y otras.

La arcilla de los depósitos considerados constituye un material de aspecto terroso, de grano fino y coloración por lo general rojiza y grisácea con distintas tonalidades. Son arcillas plásticas utilizadas esencialmente en fabricación de ladrillos huecos, tejas, etc.

Por caolín se entiende un producto arcilloso blanco, a menudo manchado por hidróxidos de hierro que procede de la alteración de rocas de naturaleza ácida (granito, pegmatita, riolita). En su composición mineralógica predomina la participación de la caolinita ( $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_4$ ). Aparte del producido de San Juan cabe señalar además el de las provincias de Mendoza, La Rioja, San Luis e incluso Córdoba, en proporciones modestas y muy irregulares en algunos casos.

La evolución de este renglón de la minería no metalífera cuya demanda creciente puede apreciarse a través de los siguientes guarismos, promedios por quinquenios en toneladas:

	ARCILLAS (plásticas y varias)			
	CORDOBA	MENDOZA	SAN JUAN	STGO. DEL ESTERO
1945-49	30.521	47.600		
1950-54	24.923	64.151		
1955-59	9.342	102.225		
1960-64	14.513	94.837		
1965-69	102.469	275.767	68.030	15.093
1970-74	257.414	254.795	175.327	19.700

CAOLIN		
	MENDOZA	SAN JUAN
1960-64		3.399
1965-69	415	7.170
1970-74	314	13.230

La producción en la provincia de San Juan es apreciable, tanto en arcilla como caolín, particularmente en este último material.

Con destino a la industria de la cerámica roja se aprovechan sedimentos arcillosos en las vecindades del dique Ullum y en el campo de San Carlos (departamento Sarmiento), con destino no sólo a la industria local sino también a la cerámica Alberdi S.A. sita en Mendoza.

Los importantes depósitos de caolín en la zona de La Deheza, entre cuyas propiedades mineras se encuentran las minas "San José" y "San Juan", se vienen explotando desde los primeros años de la época del 50. Designado también como leucopórfido, este material es utilizado en la fabricación del cemento blanco y en la industria de los refractarios.

En el período 1945-1974 San Juan contabiliza un total de 1.200.000 t de arcilla y 121.150 t de material caolínico entre los años 1956-1974.

#### "San José"

Este yacimiento de arcilla que se viene explotando desde hace años se encuentra ubicado en el extremo norte del cordón calcáreo de la sierra Chica de Zonda, en el campo Sarmiento, al sur del río San Juan y 10 km al NO de la ciudad de San Juan, en el departamento de Ullum.

Análisis de material común extraído durante 1951, de frentes de explotación en porciento:

	<u>1</u>	<u>2</u>
Humedad a 103°	1,37	3,53
Pérdida al rojo	6,04	5,74
SiO <sub>2</sub>	50,24	60,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,54	14,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,50	5,20
CaO	1,05	4,80
MgO	5,19	2,20
TiO <sub>2</sub>	no rev.	0,34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,51	0,44
SO <sub>2</sub>	0,30	no det.
Alcalis (Na <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> O)	3,97(a)	2,65(a)
	(a) por diferencia	

1. Material muy fino rojizo

2. Material más grueso grisáceo

Se trabaja sobre un amplio frente sito en las adyacencias de las obras del dique de Ullum; en menor proporción se explota frente al establecimiento de la Cerámica San José Industrial S.R.L. instalado en el lugar. La producción es del orden de 5.500 a 6.000 t mensuales destinadas principalmente a la elaboración de ladrillos huecos.

#### Campo San Carlos

En las proximidades de la ruta N° 40,8 m al sur de la localidad de Media Agua y 60 de la ciudad de San Juan, en el campo San Carlos (departamento Sarmiento), se extrae un material arcilloso (tierra greda) que es utilizada por Cerámica Alberdi S.A., sita en Mendoza, en la industria de la cerámica roja.

El material en consideración es de grano muy fino y plástico, de color gris oscuro con tono verdoso. Es explotado irregularmente en distintos sectores de un campo de aproximadamente 100 ha, en una zona llana que pertenece al pie oriental de sierra del cordón Pedernal.



Una vez eliminada la vegetación arbustiva del lugar, mediante el empleo de una pala mecánica, se extrae el material en una profundidad media de 1,5 metros.

A 2 km al sur de la población de San Carlos, distante 70 km al sur de la ciudad de San Juan, sobre la ruta N° 40, se explota igualmente aunque en forma esporádica el mismo material, gris claro, que es empleado con idéntico fin por la Cerámica San José. La zona en que se opera es llana y anegadiza; la superficie trabajada era, en junio de 1977, de 1,5 ha, registrando una profundidad promedio de un metro.

### La Deheza

En el campo La Deheza, departamento de Ullum (distrito minero N° 7), se encuentran ubicados varios denuncios mineros solicitados por caolín entre ellos las minas "San José" y "San Juan", distantes unos 52 km al norte de la ciudad de San Juan y 10 km al NO del embalse de Ullum.

El materia que se aprovecha, conocido también como leucopórfido, es un caolín relativamente duro, en parte pigmentado por óxidos de hierro que le otorga una coloración amarillo rojizo. Compacto, de grano mediano hasta grueso, presenta proporciones llamativas de cuarzo. Mediante selección se lo clasifica en tres calidades, 1a, 2a y 3a, conocidas en el mercado bajo las siguientes numeraciones: 4.005, 4.006 y 4.007.

Análisis correspondientes a muestras extraídas, en porciento:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
SiO <sub>2</sub>	75,50	75,60	72,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,00	23,49	11,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,24	0,71	2,97
CaO	1,10	vest.	1,40
MgO	vest.	vest.	1,41

1. Mina "San Juan" - 2. Mina "San José"

La muestra 3, que representa un común del stock, contiene además 3,85%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3,20%  $\text{K}_2\text{O}$  y 3,02% pérdida a  $900^\circ$ .

La mina "San José" es explotada a través de una cantera de 80 m de largo en sentido E-O por 8-9 de ancho y 6 de altura; la "San Juan" 800 metros de la anterior, próxima al campamento, tiene una labor de rumbo NE-SO de 600 m de longitud, 8 de latitud y una altura medio de 17 metros.

Estas propiedades son operadas mediante equipos mecanizados que trabajan intensamente durante un período de tres a cuatro meses en el invierno ya que en el verano suelen registrarse grandes avenidas que además de anegar el área donde se hallan las canteras, aportan gran cantidad de material detrítico que debe ser extraído antes de volver a iniciar la explotación.

La firma Riominsa S.A., propietaria de las minas consideradas y de otras de la zona ("Don Emilio", "Descubridor", "Don Atilio", etc.) registra una producción anual del orden de 3.000-4.000 t mensuales durante el período en que opera. El destino de esta producción es la industria refractaria y también la del cemento blanco.

#### La Chigua

El material caolínico de la zona La Chigua se halla ubicado en la quebrada del Quirquincho, que descarga sus aguas en el río Blanco, 16 km al NNE de Maliman de Abajo, distante 80 km de Jáchal y 253 hacia el NO de la ciudad de San Juan en el Departamento de Iglesia. El depósito cubre una superficie de unos 3.000 m<sup>2</sup>, de los cuales un sector reducido de 250 m<sup>2</sup> encierra material de interés.

Muestras tomadas de cortes de cantera y de afloramientos en la mina "Don Juan", registraron un contenido promedio de 13,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y sus

reservas estimadas en 42.500 t entre mineral probable y posibles.

### Yacimientos de bentonita

Destacable es la posición que ocupa la actividad extractiva de este materia arcilloso en la región Centro-Cuyo. Iniciada prácticamente en la provincia de Mendoza alrededor de 1935 y luego en la de San Juan, sigue un ritmo de crecimiento que la lleva a representar en los últimos años el 50% de la producción nacional.

En cuanto a las reservas de los yacimientos, si bien no siempre se cuenta con información sobre el particular, puede adelantarse en términos generales que las mismas son de consideración para cubrir los requerimientos presentes y futuros, si se tiene en cuenta su formación y la extensión que cubren las series sedimentarias en las cuales participan.

La bentonita tiene múltiples aplicaciones; se utiliza una vez activada como filtrante de aceites minerales y otros, en la cerámica para aumentar plasticidad y resistencia de las piezas cocidas; en las arenas de moldeo como aglutinante; como inyección en la perforación de pozos petrolíferos; en la clarificación de vinos; etc.

Acorde con los datos proporcionados por la Estadística Minera de la República Argentina, el tonelaje extraído en el período 1955-1974 asciende a 724.245, discriminado según promedio por quinquenio en toneladas como sigue:

AÑOS	MENDOZA	SAN JUAN
1945-49	3.974	3.242
1950-54	7.907	3.174
1955-59	13.170	7.477
1960-64	15.153	8.341
1965-69	14.504	15.489
1970-74	23.155	29.100

Importante es la industria extractiva de este material en San Juan que se remonta a los años de la década del 40 y que se inicia con el aprovechamiento de yacimientos bentoníticos de la vertiente oriental y austral de la Precordillera.

En esta provincia se distinguen dos regiones diferentes en edad: la triásica emplazada en la vertiente austral-occidental de la Precordillera, en actividad, y la terciaria, de la sierra de Mogna, dentro de la misma unidad geomorfológica, en explotación.

Los guarismos que a continuación se indican demuestran la creciente evolución que ha alcanzado esta rama extractiva, expresados como promedios por quinquenio en toneladas: 1945-49, 3.242; 1950-54, 3.174; 1955-59, 7.477; 1960-64, 5.341; 1965-69, 15.489 y 1970-74, 29.106. San Juan figura entre los tres primeros productores del país.

#### Barreal-Hilario

El grupo Barreal, de un espesor de 550-600 m aprox. está representado por las Formaciones Cepeda (210-240 m y más); Cortaderita (197-215 m) y Barreal (180-216 m). De éstas se ha de considerar las dos últimas por ser las que encierran los niveles bentoníticos; Cortaderita en su fracción basal y Barreal en todo su desarrollo. Ambas están compuestas por una alternativa de bancos de areniscas rojizas, amarillentas, grisáceas; de material conglomerádico, fino, lenticular; de limos tobáceos, grises, verdosos; de arcillas limosas grises, oscuras y carbonosas y de bentonitas amarillentas, grisáceas, rojizas, materiales éstos que engloban restos de troncos carbonizados, silicificados e improntas de una variada y abundante "flora de Dicroidium".

La potencia de los citados sedimentos es muy variable, de algunos decímetros a pocos metros y hasta 30-40 m y más en ciertos casos.

Su depositación tiene carácter marginal, en la que se destaca la existencia de bancos o niveles guías, persistentes en decenas de kilómetros y orientados N-S.

Los yacimientos de bentonita, amparados por diversas propiedades mineras, se hallan emplazados en una faja que registra entre las minas extremas, 22 km de largo por un ancho de 5 km en el sur por 1 en el norte.

El sector de Barreal representado por un conjunto de 22 minas que suman 34 pertenencias, de 200 x 300, dispuestas entre la quebrada de la Cortadegrita por el norte y cerro de la Mina (mina "Elena") por el sur, sobre un recorrido de 3.500 metros, incluyendo además la corrida de minas al este de la anterior ("La Tradición" a "Bebe"), distantes unos 1.600 a la altura de La Banderita, paraje donde se localizan cuatro mantos. Respecto al material de los afloramientos éste por meteorización se presenta alterado, resecao, de limitada aptitud de hinchamiento. El mineral muestra variaciones locales de calidad. En estado natural alcanza a registrar hasta 30 a 40% de humedad y una vez seco al aire 5-15%. Las muestras extraídas fueron motivo de estudios que definieron: la composición química (algunos de los análisis figuran en el cuadro N° 3).

En cuanto a las reservas del sector considerado, son considerables y no constituyen una limitación de la producción, señalando por otra parte que la calidad del material natural alcanza a cumplir con las exigencias de nuestro mercado interno.

Esta región bentonítica comprende tres áreas: Barreal; Sorocayense-quebrada Agua de los Pajaritos, distante 12,5 km al norte de aquélla y cerro El Alcázar-Hilario, a 5 km al norte de la anterior.

### Cañón del Colorado

Esta zona bentonítica conocida también como de Mogna se encuentra situada alrededor de 50 km al norte de la ciudad de San Juan: 30 km siguiendo la ruta nacional N° 40; 35 por la ruta provincial N° 22 que conduce a la localidad de Mogna -hasta el río La Junta- y luego 12 km hasta alcanzar las propiedades mineras más septentrionales del área, sitas a lo largo del denominado Cañón del Colorado.

Estos yacimientos cuyo material arcillo-bentonítico encuentra aplicación en la purificación de aceites y grasas minerales y vegetales, previo tratamiento, son motivo de explotación desde hace varios años.

La actividad minera se desarrolla en el Cañón del Colorado, esto es el flanco occidental del anticlinal donde se emplazan las minas "San Pedrito", "San Antonio" y "Cañón Colorado", entre otras, como así también en el sector del cierre y en el extremo austral del ala oriental de la estructura (minas "Santiaguito", "Ricardito", "Navidad" y otras). Las minas del flanco oeste se disponen en un recorrido de 4 kilómetros. El material bentonítico acusa una coloración blanca a blanco-grisácea, manchado por hidróxidos de hierro; es suave al tacto y consistente. Resultados analíticos correspondientes a cinco muestras, en porciento:

MUESTRAS	1	3	5	7	9
Humedad	4,50	3,50	4,50	4,00	4,20
Pérdida a 500°C	4,92	5,49	5,44	5,10	5,74
SiO <sub>2</sub>	62,30	62,60	61,00	61,20	60,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,50	15,05	16,20	14,75	15,45
Fe total	2,45	2,95	2,60	2,55	2,95
CaO	2,60	3,00	2,60	2,80	3,40
MgO	1,37	1,74	1,37	1,37	1,23
Na <sub>2</sub> O	5,10	4,30	5,10	6,10	3,70
K <sub>2</sub> O	1,14	1,22	1,02	1,09	1,90

1, 3, 5 y 7 pertenecen a las minas "San Pedrito" y "Cañón del Colorado" y la 9 a "Santiaguito"- "Navidad".

### Yacimientos de fluorita

El producido de este fluoruro de calcio ( $\text{F}_2\text{Ca}$ ) no ocupa un lugar destacado dentro del conjunto de las actividades mineras. Ajustándonos a los datos aportados por la Estadística Minera de la República Argentina, el producido total de Centro-Cuyo desde 1945 hasta 1974 alcanza la cifra de 185.384 t, que se distribuye como sigue: Córdoba 52.331, San Luis 22.100, Mendoza 74.551 y San Juan 30.422. Los volúmenes máximos anuales registrados son: Córdoba 5.758 en 1901, San Luis 3.317 en 1964, Mendoza 6.836 en 1972 y San Juan 4.002 en 1972.

El desarrollo de esta rama de la minería ha seguido un curso creciente como lo demuestran los siguientes promedios por quinquenios para el conjunto de las provincias en cuestión, expresados en toneladas: 1945-49: 2.188; 1950-54: 4.694; 1955-59: 3.230; 1960-64: 8.482; 1965-69: 8.198; 1970-74: 10.282.

Los yacimientos de fluorita se presentan como concentraciones aisladas o agrupadas que llegan a constituir distritos, a veces, muy amplios, emplazados en muy diferentes ambientes, correspondientes a las Sierras Pampeanas en el caso de los de Córdoba y San Luis y también de San Juan (Marayes); a la Precordillera y Bloque San Rafael en los de Mendoza y a la Cordillera Frontal los de Pata de Indio (San Juan).

En San Juan se encuentra en Marayes, con la mina "Ruth Stella" (departamento Valle Fértil), yacimiento sito en un complejo de metamorfitas de la Sierra de la Huerta y Pata de Indio, en el ámbito de la cordillera Frontal, quebrada de Arrequeintín, departamento Iglesia, con sus minas "Ing. Galay", "Blanca", "Verónica" y otras.

La proporción en  $\text{F}_2\text{Ca}$  de los yacimientos varía en amplio rango entre 90-95% y más en material de guías y 45-50% en el caso de mineral brechoso con participación de trozos de la roca encajante.

En cuanto a las reservas de los yacimientos, éstas han sido indicadas para determinadas propiedades mineras. En general, se trata de concentraciones de volúmenes pequeños a modestos que adquieren significación en algunos casos.

En lo concerniente al laboreo a que están sometidos los yacimientos, cabe mencionar que en sus comienzos se concreta a la extracción de fluorita a través de rajos abiertos a lo largo de sus afloramientos en honduras de hasta 10 y más metros, para luego proseguir -acorde a los resultados obtenidos- en trabajos subterráneos como socavones, piques y galerías (niveles y subniveles), en profundidades variables de hasta -90 m, como en la mina "Pebeta".

El mineral extraído es sometido a una selección manual con lo cual se logra alcanzar la ley comerciable, o bien se le enriquece por vía de flotación en plantas destinadas a tales fines ("Ruth Stella", en San Juan, "Cerro Negro", cuando se la explotaba, en Córdoba).

La producción por quinquenio de este mineral que tiene por destino la metalurgia, la fabricación de vidrios opalescentes y opacos, la industria química, etc., ha sido por provincia, en toneladas, como sigue:

	CORDOBA	MENDOZA	SAN JUAN	SAN LUIS
1945-49	1.597	121	-	170
1950-54	3.556	517	-	620
1955-59	565	1.407	507	588
1960-64	2.120	3.448	1.330	1.584
1965-69	759	4.499	2.081	500
1970-74	1.500	4.914	3.300	407

En San Juan se inicia la explotación de fluorita en 1950 con el yacimiento de la mina "Ruth Stella", sita en el área de Narayes, que se mantiene activa hasta 1969. A partir de dicho año la Estadística Minera de la República Argentina registra la producción de las minas



del distrito Pata de Indio, emplazado en la cordillera de Colanguil con abastecimiento hasta 1976.

San Juan en un período de 18 años produjo 36.422 toneladas, que se discriminan por quinquenios como sigue, en toneladas:

1955-59	567
1960-64	1.330
1965-69	2.081
1970-74	3.300

#### Yacimientos de fosforita

Dada la importancia de este mineral en la producción de fertilizantes fosfatados, en el año 1969 la Secretaría de Estado de Minería inició el Plan Fosforita con el objetivo de ubicar, con los estudios geológicos-mineros correspondientes, la existencia de esta roca en las cuencas marinas sedimentarias de origen marino existentes en el país. En la Provincia de San Juan, en la Quebrada de Talacasto, se detectaron anomalías fosfáticas, en el año 1974. En el año 1975 se realizó una prospección más detallada, siguiéndose el contacto por aproximadamente 60 km, comprobando la extensión de la anomalía hacia el sur, con leyes disímiles e intermitencias.

Las anomalías de fosfato se producen casi sin interrupción de continuidad desde la Quebrada de Talacasto hasta la Quebrada Tambolar, unos 18 km al sur de la primera, con una breve interrupción en la zona de la Quebrada de la Ciénaga Redonda. La anomalía desaparece luego de la Quebrada Tambolar para volver a manifestarse unos 11 km al sur en la Quebrada Norte del Río Corral Viejo y después en la Quebrada La Deheza y de las Burras, a unos 5,5 km de la Quebrada Norte. Hay otra breve manifestación en el área del Cerro Los Chupaderos, para luego

desaparecer definitivamente hacia el sur.

El área que despertó alguna expectativa es la comprendida entre las Quebradas Talacasto y Tambolar, de 18 km de extensión. Los espesores van de 0,20 a 0,60 m y las leyes son irregulares, abarcando desde 1% hasta 12% de  $P_2O_5$ . El rumbo general es norte-sur.

Se estimaron reservas de 23.500 toneladas de mineral con un contenido promedio de 4% de  $P_2O_5$ .

Debido a su estructura muy desfavorable, a leyes discontinuas y escaso espesor, desde el punto de vista económico no reviste interés especial. Por estar aflorante y ser de fácil extracción, puede satisfacer necesidades del lugar.

Se han encontrado manifestaciones de fosforita en las Sierras de Zapla provincia de Jujuy, con niveles de hasta 17% de  $P_2O_5$ . Si bien no reúnen estos bancos las condiciones óptimas para una explotación económica, se continúan los trabajos de exploración.

En Zapala, provincia de Neuquén, también se encontraron anomalías fosfáticas, pero debido a su estructura y bajos niveles de  $P_2O_5$  son económicamente inexplotables.

Las zonas más promisorias, que aún se continúan estudiando, comprenden áreas patagónicas: el Bajo de San Julián y la zona costera comprendida entre Caleta Olivia y Bahía Bustamante, con contenidos relativamente altos de  $P_2O_5$ .

Por lo antedicho, no se han encontrado aún en la República Argentina, depósitos de fosforita que justifiquen su explotación económica, base para el desarrollo de la industria de fertilizantes fosfatados.

CUADRO N° 1

## PRODUCCION DE MINERALES NO METALIFEROS

## PROVINCIA DE SAN JUAN

(Toneladas)

AÑO	ARCILLA	BENTONITA	CAOLIN	FLUORITA	BARJNTA	SULFATO DE ALUMINIO	SULFATO DE HIERRO	SULFATO DE MAGNESIO	SULFATO DE POTASIO	SULFATO DE SODIO
1960	n.d.	5.238	192	184	60	7.385	730	2.503	-	977
1961	n.d.	8.095	1.117	477	131	81513	452	1.541	-	130
1962	n.d.	7.103	1.946	1.400	-	7.732	-	1.942	-	-
1971	n.d.	26.821	10.813	4.024	-	10.501	1.903	1.458	-	120
1972	n.d.	40.148	13.650	4.962	420	15.425	450	1.215	-	-
1973	n.d.	30.680	17.216	2.770	290	15.744	60	2.031	-	-
1974	n.d.	27.974	13.566	1.909	220	16.957	25	9.953	-	-
1975	n.d.	39.901	22.821	-	-	24.806	-	6.261	-	-
1976	n.d.	56.159	15.875	60	-	24.800	-	12.412	-	-
1977	n.d.	43.751	14.181	300	156	29.421	10	5.487	-	-
1978	n.d.	32.214	10.571	419	60	44.425	-	7.801	250	-
1979	270.396	34.293	14.705	180	-	31.900	10	1.800	300	-

FUENTE: Estadística Minera de la R. Argentina, Dirección Nacional de Economía Minera y Depto. de Minería, San Juan.

CUADRO N° 2

PRODUCCION DE MINERALES METALIFEROS

PROVINCIA DE SAN JUAN

(Toneladas)

MINERAL DE:

AÑO	ANTIMONIO	BISMUTO	ZINC	CORRE	HIJERO	MANGANESE	PLOMO	WOLFRAMIO
1960	-	-	13.871	1.294	-	40	5.000	19,2
1961	-	-	10.452	1.320	-	-	0.110	24,2
1963	-	7	9.105	977	-	-	5.263	9,9
1971	-	0,5	-	1.178	1.600	-	3.040	0,0
1972	350	-	-	-	1.600	-	2.921	4,4
1973	-	-	-	-	700	-	14-	1,2
1974	-	-	-	5.228	-	-	-	1,3
1975	-	0,4	-	45	-	-	-	1,0
1976	-	-	-	399	1.500	-	-	0,7
1977	-	-	-	1.021	1.875	-	-	0,9
1978	-	-	-	647	000	-	1.777	9,4
1979	-	1,3	-	60	-	-	500	9,0

FUENTE: Estadística Minera de la R. Argentina. Dirección de Economía Minera y Depto. Minería, San Juan.

CUADRO N° 3

ANÁLISIS DE BENTONITA (en porcentaje)

Area Hilario-Barreal

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Humedad	n.d.	n.d.	4,31	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	3,28	1,02	3,43	2,24	2,71
Pérdida por calcin.	20,4	18,7	11,90	20,7	11,0	-	20,7	18,9	0,00	12,98	9,07	10,93	0,55
SiO <sub>2</sub>	53,5	55,0	53,50	54,0	04,8	59,94	51,4	52,8	02,00	50,30	58,00	53,00	02,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,0	15,5	22,20	14,5	10,0	18,97	18,0	10,7	17,80	10,20	18,95	22,80	14,45
TiO <sub>2</sub>	0,1	0,1	n.d.	0,1	0,2	n.d.	0,1	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe total	3,4	4,2	4,80	5,3	2,8	3,52	5,1	3,4	3,00	5,00	4,05	4,20	3,15
CaO	0,0	0,0	1,40	1,2	2,7	1,70	0,9	5,1	1,80	2,00	1,40	2,00	1,00
MgO	2,4	3,5	0,30	2,4	0,7	0,70	1,7	0,2	0,72	0,30	0,72	0,43	0,30
Na <sub>2</sub> O	0,3	0,4	2,10	0,2	0,3	1,00	0,2	0,0	0,90	1,90	3,38	3,30	0,42
K <sub>2</sub> O	0,1	0,1	1,20	vest.	vest.	0,15	vest.	0,4	0,30	0,04	1,00	1,10	2,82

1. "Don Juan"	5. "Bona"	9. B A 4
2. "Don Raúl"	6. "Avenamar"	10. "La Banderita"
3. "Marilif"	7. "Avenamar"	11. "La Banderita"
4. "Marilif"	8. "La Unica"	12. "La Banderita"
		13. "Cristina"

## RECURSOS MINERALES DE LA PROVINCIA DE SAN JUAN

### BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- \* "Los yacimientos de minerales no metalíferos y rocas de aplicación de la región Centro-Cuyo". V. Angelelli, I. Schalamuk y R. Fernández. Secretaría de Estado de Minería - Buenos Aires (1980).
- \* "Estudio integral de las cuencas bentoníticas de San Juan". A. Miolano - Ministerio de Economía, Subsecretaría de Producción, Industria y Comercio, Departamento Minería. San Juan (1976).
- \* "Anuario Estadístico". Ministerio de Economía, Subsecretaría de Industria, Comercio y Minería. San Juan (1980).
- \* "Descripción del mapa metalogenético de la República Argentina - Minerales metalíferos". V. Angelelli, J.C. Fernández Lima, A. Herrera y L. Aristarain - Secretaría de Estado de Minería, Dirección de Geología y Minería. Buenos Aires (1970).
- \* "1) Prospección a lo largo del contacto entre F. San Juan y la F. Los Espejos - Tramo Qda. Talacasto/Río San Juan; 2) Manifestación fosfática de la Qda. de Talacasto. Provincia de San Juan". C. Hugo, O. Mastandrea y M. Lorenzo - Servicio Minero Nacional. Plan Fosforita. (1975/76).
- \* "La Minería Argentina. Nuevas perspectivas". S. Brarda - Industria y Química, N° 259 - pág. 22 y siguientes (1980).

## GAS NATURAL

Hacia mediados de 1982 se completará el tendido del ramal del gasoducto Centro-Oeste que unirá la ciudad de Mendoza con la de San Juan.

En principio, el gas natural suplirá la demanda de gas domiciliario, de la ciudad de San Juan, actualmente llenada con gas licuado. El consumo actual de gas licuado, expresado como gas natural de 9300 Kcal/m<sup>3</sup>, es de 40.000 m<sup>3</sup>/día en invierno y 11.000 m<sup>3</sup>/día en verano.

Se espera, una vez instalado el gasoducto, que el consumo se extienda a establecimientos industriales ya instalados o a instalarse.

La capacidad de transporte del gasoducto será de 600.000 m<sup>3</sup>/día. Esta capacidad podrá ampliarse a 1.100.000 m<sup>3</sup>/día y 1.500.000 m<sup>3</sup>/día en posteriores etapas, colocando nuevas plantas compresoras.

## ENERGIA ELECTRICA

En la última década se ha verificado en la provincia un gran incremento del consumo de energía eléctrica, de acuerdo a una tasa de crecimiento anual del 13%. Este aumento ha tenido lugar principalmente en las actividades agrícolas y mineras.

El sistema energético público cuenta a la fecha con aproximadamente 100.000 Kw instalados. El 50% de este potencial es de origen hidráulico, un 30% se origina en turbogeneradores y el 20% restante en generadores diesel.

Todo el sistema está interconectado al sistema del Nihuil (Mendoza) mediante una línea con una capacidad de conducción de 35.000 Kw. La suma del potencial instalado asciende entonces, a 135.000 Kw que permiten satisfacer la ascendente demanda.

Los planes de desarrollo contemplan la electrificación de las zonas mineras en planes de fomento de esa actividad.

El consumo de energía eléctrica alcanzó en 1979/80 a 376.900 MWh, incluyendo la entregada por empresas públicas y la autoproducción.

La futura demanda podrá ser fácilmente satisfecha con la instalación, al pie de la presa del Dique de Ullum de 45.000 Kw y el tendido de dos líneas desde Mendoza de 150.000 y 220.000 Kw.



## PARQUE INDUSTRIAL DE LA PROVINCIA DE SAN JUAN

El aporte de la industria al PBI provincial oscila entre un 13% y un 25%. La principal industria de San Juan, la vitivinícola, representa el 60% de la producción total de la provincia y cubre el 29% de la demanda de vino del país. La potencialidad de esta industria se refleja en la existencia de 372 establecimientos elaboradores, con una capacidad de más de 17 millones de Hl.

Ocupa un lugar preponderante la industria alimenticia (aceite de oliva, aceitunas, frutas disecadas, dulces, industria conservera en general, galletitas, etc.).

La industria de piedra, vidrio y cerámica también ocupa un puesto destacado dentro del perfil industrial de la provincia.

El sector productivo de San Juan que puede inclinarse dentro del sector químico o paraquímico comprende las siguientes plantas industriales (excluido el sector minero ya mencionado):

- \* 3 establecimientos dedicados a la destilación de alcoholes.
- \* 3 plantas productoras de ácido tartárico.
- \* 8 fábricas destinadas a la producción de sulfato de aluminio (a partir del producto natural y de caolines con ácido sulfúrico). Actualmente estas plantas están inactivas).
- \* Una empresa dedicada a la fabricación de carburo de calcio y ferroleaciones.
- \* 2 plantas productoras de cemento (normal y blanco).
- \* Una pequeña fábrica de anhídrido sulfuroso, destinado al consumo de la industria vitivinícola.
- \* Alrededor de 25 empresas dedicadas a la obtención de cal y cal hidratada.