

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TECNICO Y DE INNOVACIONES DEL
ACIDO NITRICO Y DEL NITRATO DE AMONIO

136

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

DANIEL GONZALEZ REYES
ESTELA MARINA RODRIGUEZ ALARCON

MEXICO, D. F.

1 9 7 4



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. Tesis
AÑO 1974
FECHA _____
PROC. M.6-138 139



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

Presidente	ANTONIO CAMPERO CELIS
Vocal	JOSE GIRAL BARNES
Secretario	ANTONIO FRIAS MENDOZA
1er. Suplente	JORGE MARTINEZ MONTES
2o. Suplente	OSCAR E. RUIZ CARMONA

Sitio donde se desarrolló el tema:

FACULTAD DE QUIMICA

Nombre completo y firma de los sustentantes:

DANIEL GONZALES RIVAS _____

ESTELA MARINA RODRIGUEZ ALARCON _____

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Ing. ANTONIO FRIAS MENDOZA _____

A MI MADRE
con todo mi agradecimiento
por su orientación y ayuda.

A MIS TIOS
Raúl y Agustín
con cariño.

A LA MEMORIA DE MI ABUELITA
Rebeca.

A ALBERTO
por las horas bellas.

Estela Marina

A GUILLE

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

Daniel

A NUESTROS AMIGOS

A LOS INGENIEROS

José Giral Barnes

Antonio Frías Mendoza

Antonio Campero Celis

por su valiosa y desinteresada
ayuda.

Daniel

Esteban Medina

C O N T E N I D O.

INTRODUCCION	(1)
I GENERALIDADES	
- Antecedentes históricos del ácido nítrico.	(3)
- Propiedades físicas del ácido nítrico.	(3)
- Propiedades químicas del ácido nítrico.	(4)
- El producto y sus aplicaciones.	(6)
- Antecedentes históricos del nitrato de amonio.	(7)
- Propiedades físicas y químicas del nitrato de amonio.	(9)
- El producto y sus aplicaciones.	(9)
II DESCRIPCION DE LOS PROCESOS EXISTENTES	
- Condiciones generales de los procesos principales del ácido nítrico.	(11)
- Clasificación de los procesos de ácido nítrico.	(13)
- Descripción de los procesos de ácido nítrico.	(15)
- Tratamiento de los gases de residuo.	(72)
- Condiciones generales de los procesos principales del nitrato de amonio.	(74)
- Clasificación de los procesos de nitrato de amonio.	(75)
- Descripción de los procesos de nitrato de amonio.	(76)
III FACTORES LIMITANTES, SUS INNOVACIONES TECNOLOGICAS Y VENTAJAS.	
- Introducción.	(92)

- Clasificación de los factores limitantes del ácido nítrico y del nitrato de amonio. (93)
- Factores limitantes e innovaciones del ácido nítrico. (94)
- Factores limitantes e innovaciones para los gases de residuo. (108)
- Factores limitantes e innovaciones para el nitrato de amonio. (117)
- Factores limitantes que no tienen innovaciones tecnológicas del ácido nítrico. (120)
- Innovaciones tecnológicas del ácido nítrico y del nitrato de amonio, de las que no hay mayor información. (122)

IV ASPECTO ECONOMICO DEL ACIDO NITRICO Y DEL NI--TRATO DE AMONIO.

- Costos de producción. (124)
- CONCLUSIONES. (132)
- APENDICE.
- BIBLIOGRAFIA.

Introducción.-

En cualquier país para la instalación de una industria química, se necesita saber el proceso a seguir y las condiciones óptimas del mismo, para la manufactura de un producto. Por lo que se hace necesario el estudio de los procesos y de las innovaciones tecnológicas que han sufrido, ya que con esto se tiene información acerca de éstos y se puede seleccionar el proceso más correcto para un país como el nuestro, en el que gran parte de la tecnología proviene del extranjero.

Cabe señalar que el presente trabajo no constituye un anteproyecto para la instalación mediata o inmediata de una planta en México, sino que es un estudio bibliográfico sobre los procesos disponibles y los factores que influyen en ellos.

Objetivos.-

Los objetivos que se persiguen en este trabajo son:

1.- Describir y analizar los procesos existentes para la producción de ácido nítrico y nitrato de amonio desde 1940 a la fecha.

2.- Determinar los factores limitantes en cada uno de estos procesos y sus innovaciones tecnológicas.

3.- Usando la información recopilada, encontrar las causas que han motivado las modificaciones tecnológicas habidas en los procesos y qué es lo que se espera en el futuro desde el punto de vista tecnológico en la manufactura del ácido nítrico y del nitrato de amonio.

4.- Estudiar el crecimiento de la inversión fija y de la capacidad, así como la disminución del precio del producto y el costo de producción durante el período de 1940 a la fecha.

5.- Recopilar todos los datos existentes en la literatura acerca de los procesos, innovaciones y costos del ácido nítrico y del nitrato de amonio para un uso más provechoso y rápido que en un futuro realice la industria química.

C A P I T U L O I.

GENERALIDADES

DEL

ACIDO NITRICO Y DEL NITRATO DE AMONIO.

I.- Generalidades.-

Acido Nítrico.

1.- Antecedentes Históricos.

Según los historiadores de la química, el conocimiento del ácido nítrico data del siglo IX, describiendo su -- preparación en términos de "Vitriolo de Chipre", "Agua Resolutiva", "Aqua Fortis" o "Agua Prima" como lo llamó Alberto Magnus en el siglo XVI. Biringuccio en 1540 describe la preparación como "Aqua Acuta da Partire", en 1658 Glauber le llamó -- "Spiritus Nitri". Debiéndose a Boerhave el nombre de "Acidum Nitri" y su composición fue prevista por Mayow. La intervención del nitrógeno y del oxígeno en el ácido nítrico fue establecida definitivamente por Lavoisier en 1776 y por Cavendish en 1785. Gay Lussac también lo estudió.

La fabricación industrial del ácido nítrico se -- inició a principios del siglo pasado, pero se desarrolló hasta que la fabricación de dinamita y colores de anilina, exigió -- grandes cantidades de ácido nítrico.

La formación del ácido nítrico mediante la oxidación del amoníaco, la conocieron el Reverendo Milner en 1788, Fourcrag en 1800 y Kuhlman en 1839, pero no fue industrializada hasta 1900 a 1908 por Ostwald y Bauer, iniciándose su aplicación en Alemania durante la Primera Guerra Mundial.

2.- Propiedades Físicas.

Es un líquido incoloro, de olor característico; -- humea en el aire por causa del desprendimiento de ligeras cantidades del pentóxido de nitrógeno contenido en el ácido y por su avidéz por el agua da humos en el aire húmedo.

Peso específico: 1.50269 a 25°C,

Punto de Ebullición: 84°C,

Punto de Fusión: -41.6°C,

Presión de Vapor: 57mmHg a 25°C,

Se congela en una masa blanca cristalina,

El Calor Específico del ácido es de 26.24cal/mol a 26.9°C.

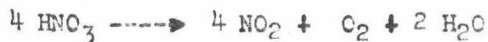
El Calor de Vaporización es de 9426cal/mol a 20°C

Propiedades Químicas.

El ácido nítrico es soluble en el agua, en todas proporciones, por establecimiento de puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno del ácido y las moléculas del agua, constituyendo hidratos.

Se ioniza totalmente en solución diluida.

La estabilidad del ácido nítrico puro es pequeña, ya que el ácido posee un calor de formación de -41.39cal/mol a 25°C. Es inestable a la luz, aún a la temperatura ordinaria; descomponiéndose lentamente el ácido puro y las soluciones concentradas y con mayor rapidez al aumentar la temperatura; la descomposición es completa a 100°C, aún sin la acción de la luz:



La reactividad del ácido nítrico está relacionada con su condición de ácido fuerte, con su poder oxidante y nitrificante y con su función de ácido-base según las ideas de Brønsted-Lowry. Acciones que se manifiestan en distinto grado según que se trate del ácido puro o de soluciones concentradas.

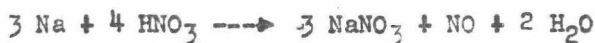
o diluidas (aparte de la influencia de la temperatura).

El ácido ordinario es un oxidante tan intenso que puede reducir a su nitrógeno desde el estado de oxidación de +5 al estado de -3 que presenta en el amoníaco, también se muestra en su acción sobre los metales menos activos.

Ejemplos de reactividad:

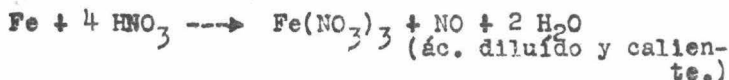
a).- Con los metales:

Sodio.



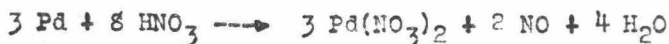
Con el magnesio y manganeso el ácido muy diluido desprende hidrógeno.

Al fierro y al cromo el ácido concentrado los cubre de una ligera capa volviéndolos pasivos e impidiéndoles reaccionar:



Del mercurio, cobre, plata y oro; a este último, no le ataca prácticamente ni el ácido concentrado y caliente, sino el agua regia, dando el complejo $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

Los metales como el paladio, osmio y platino son atacados por el agua regia, este último es atacado por el ácido si esta impuro con otros metales:

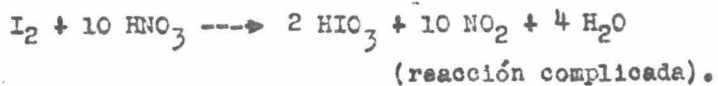


En cambio, el rutenio es poco atacado y prácticamente no ataca al iridio y rodio.

b).- Con los no metales:

Muestra el ácido su poder oxidante y de nitración.

Yodo.



c).- Con los ácidos y otros compuestos:

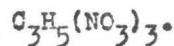
Neutraliza los hidróxidos y desprende CO_2 de los carbonatos.

d).- Con los óxidos y sales:



e).- Con los compuestos orgánicos:

Generalmente produce nitratos orgánicos; ejemplo con la glicerina da el nitrato de glicerilo o nitroglicerina:



3.- El Producto y sus Aplicaciones.

El ácido nítrico tiene una gran importancia, la que se manifiesta en los diversos procesos de nitración, en plásticos, mezclándole generalmente con ácido sulfúrico. Además en los laboratorios se emplea como agente oxidante y de nitración. Se utiliza también en la fabricación del ácido sulfúrico y para disolver y limpiar metales, con diversos fines, entre ellos para el depósito electrolítico de metales.

* El ácido nítrico también es requerido para fertilizantes, generalmente se produce a concentraciones de 55 a 60%, aunque hay algunos procesos que utilizan ácido de mayores concentraciones a las requeridas. El ácido nítrico a concentraciones del 95% ó más, es usado en la preparación de explosivos

materia de tinte, en la producción de ácido adípico y en la ma
nufactura del nylon por la oxidación del ciclohexanol con el -
ácido.

Nitrato de Amonio.

1.- Antecedentes Históricos.

Durante los primeros días de la industria de fertilizantes, prácticamente la única fuente de nitrógeno fueron los materiales orgánicos naturales: el guano, estiércol, harina de semillas, sangre seca, desperdicios de empacadoras y -- también el pescado se usaba como fertilizante.

Más tarde se utilizó como una fuente de nitrógeno el nitrato de Chile que se extraía de depósitos naturales.

Otra forma de obtener nitrógeno fue de los procesos de recuperación de amoníaco como un subproducto de la producción de coque.

Por último se tiene el proceso de síntesis de -- amoníaco y otros compuestos a partir de nitrógeno atmosférico que ha abierto un campo casi inextinguible al suministro de nitrógeno.

El avance técnico y el desarrollo comercial de la industria de fijación de nitrógeno, se incrementó primeramente por los sucesos de la Primera Guerra Mundial. Así el nitrato de amonio se desarrolló para la fabricación de explosivos o como fertilizantes.

El primer interés en el nitrato de amonio como fertilizante, empezó después de la Primera Guerra Mundial, -- cuando en 1919 el Departamento de Guerra de los Estados Unidos en cooperación con el Departamento de Agricultura llevó a cabo pruebas en el laboratorio de investigaciones de fijación de nitrógeno para obtener información sobre el valor fertilizante de varios productos nitrogenados. Este trabajo demostró

la completa utilidad del nitrato de amonio como fuente de alimento inorgánico nitrogenado, pero las muestras absorbían humedad y se hacían pasta, de tal manera que el producto se calificaba desfavorablemente por sus propiedades físicas características. Por otra parte era costoso y se disponía de otras fuentes de nitrógeno, la posibilidad de usar nitrato de amonio sólido como fertilizante permaneció en receso (en este país). Durante los siguientes 20 años las mezclas de sulfato de amonio y nitrato de amonio mezclado con piedra caliza o carbonato de calcio precipitado se importaban de Europa en cantidades apreciables.

Los procesos europeos para la producción del nitrato de amonio fueron muchos. Los ingleses durante la Primera Guerra Mundial habían amoniado el nitrato de Chile. Mientras se aproximaba la Segunda Guerra Mundial, los alemanes afirmaron que el ácido sulfúrico era de mucho valor para usarlo en la fabricación del sulfato de amonio y que éste producía una condición ácida menos deseable en los suelos que los nitratos. En Australia al principiar la Segunda Guerra Mundial, Cresswick patentó una adaptación del método de metátesis que los norteamericanos e ingleses usaron en la guerra anterior.

Los rusos han investigado minuciosamente las propiedades físicas del nitrato de amonio y métodos para producir un material no higroscópico.

Parshallman, sugirió que secando los cristales abajo de 0°C , se podía prevenir el empastamiento. Ross y Miller, discutieron las propiedades del material granular y monocristalino. Varios métodos se han adoptado para vencer la caracterís

tica higroscópica del nitrato de amonio, incluso cierto número de tipos de recubrimiento con polvo y cera. Hauff y Holmes, -- propusieron mezclar los granos de nitrato de amonio con una -- proporción pequeña del producto amino que resulta de la reacción del nitrato de amonio con el óxido de zinc. Las mezclas -- de nitrato de amonio y carbonato de calcio comúnmente se llevaron a cabo en Europa como medida de seguridad contra el empastamiento.

2.- Propiedades Físicas y Químicas.

Sólido cristalino incoloro.

Soluble en agua.

Se descompone formando ácido nítrico y amoníaco con base a la siguiente reacción:



Punto de Fusión: 169.6°C y si después se calienta rápidamente se produce una explosión a 200°C o antes.

Por descomponerse a altas temperaturas es un poderoso oxidante, más aún que el ácido nítrico, o al menos su poder de oxidación procede más rápidamente, hasta llegar a producir explosiones.

3.- El Producto y sus Aplicaciones.

En Estados Unidos debido a la Segunda Guerra Mundial, revivió el interés por el nitrato de amonio sólido como fertilizante, pero por las desventajas físicas del producto manufacturado se recubrió con un agente antiempastante con o sin un repelente a la humedad y se empacaba en bolsas impermeables.

México es un país pobre en tierras agrícolas y --

desde el punto de vista cuantitativo, la superficie del Territorio Nacional susceptible de aprovechamiento agrícola, es aproximadamente de 23.4 millones de hectáreas que es el 12%, el resto es de cadenas montañosas, zonas desérticas y erosionadas.

Las áreas de cultivo han venido aumentando lo mismo que la superficie de cultivo por habitante, pero aunque es halagüeño no es suficiente, pues estudios hechos en Estados Unidos muestran que es necesario disponer de una hectárea cosechable por habitante, para que la población reciba el abastecimiento de productos alimenticios necesarios.

Como la superficie de cultivo en el país es muy pequeña, nos es imposible disponer de una hectárea de cultivo por habitante, lo que es aún más problemático tomando en cuenta el aumento de población. Por lo anterior se observa que se tienen que aumentar los rendimientos de los cultivos, así como la riqueza proteica de los mismos. Esto se puede hacer mediante la obtención de especies híbridas y del enriquecimiento de los suelos mediante fertilizantes nitrógenados y por la inversión en plantas de localización adecuada con respecto a zonas agrícolas para lograr un balance en nuestras posibilidades y necesidades.

C A P I T U L O I I .

DESCRIPCION DE LOS

PROCESOS EXISTENTES.

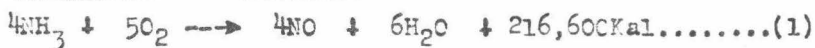
II.- Descripción de los Procesos Existentes.-

1.- Condiciones Generales de los Procesos Principales:

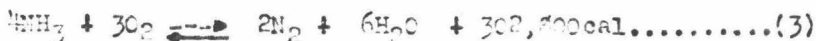
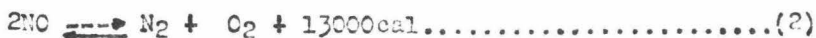
Acido Nítrico.- Este se obtiene por oxidación de amoníaco con un catalizador de platino-rodio y subsecuentemente hay una absorción de los óxidos formados en el agua. Detalles de los principales procesos se dan más adelante; las reacciones básicas son las siguientes: /

A).- Oxidación. *

La oxidación de amoníaco con aire generalmente se efectúa, en un rango de temperatura de 800 a 960°C, bajo catalizador de platino-rodio. La reacción es:



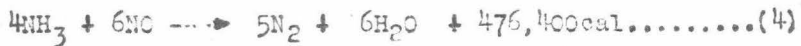
Es una reacción altamente controlada en las plantas de ácido nítrico. Los convertidores para la oxidación de amoníaco están cuidadosamente diseñados para dar el espacio velocidad óptimo, distribución uniforme del mezclado de la relación aire/amoníaco en el catalizador y el tiempo de contacto deseado con el catalizador, para suprimir reacciones no deseables. Si el tiempo de contacto con el catalizador es grande, todo el amoníaco será convertido hasta nitrógeno y agua de acuerdo con las siguientes reacciones:



De otra manera, si el tiempo de contacto es insuficiente en el catalizador, entonces algo del amoníaco pasará no convertido a través de él, reaccionando con el óxido nítrico --



formado para producir nitrógeno:



El amoníaco caliente puede también disociarse en presencia de ciertos materiales catalíticos de acuerdo a la siguiente reacción:



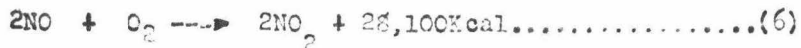
Se puede ver por lo tanto, que es necesario tener mucho cuidado en el diseño del convertidor con el fin de alcanzar una mayor eficiencia en términos de la reacción (1), la energía se recobra generalmente en una caldera de recuperación, las que son construídas directamente después de los convertidores o como una parte integral de los mismos. El vapor generado en esta forma es usualmente suficiente para satisfacer la demanda de la planta o puede ser exportado si se usan electromotores para la compresión. Los gases dejan los quemadores y son enfriados, la mayoría del agua formada en la reacción de oxidación se condensa antes que los gases pasen a la sección de absorción de la planta.



B).- Absorción.



El óxido nítrico de los convertidores es oxidado hasta dióxido de nitrógeno, el cual se absorbe en agua para formar ácido nítrico y algo de óxido nítrico de acuerdo a las siguientes reacciones:



El óxido nítrico formado en la reacción (7) sufre

además reacciones de oxidación-absorción como en las reacciones (6) y (7), las que se aceleran por el decrecimiento de temperatura y crecimiento de la presión. El ácido nítrico se puede producir comercialmente por reacción del ácido sulfúrico con nitrato de sodio o por oxidación de amoníaco bajo una gasa catalítica. Ante el desarrollo del acero inoxidable ~~disponible~~, se emplearon grandes columnas de absorción empacadas con objetos de barro, operando a presión atmosférica. El ácido producido por éstas, fue de baja concentración a presión variando de 3 a 9 atmósferas. Se usan generalmente torres de platos con enfriador interno o externo. Hay algunas variaciones en la técnica de oxidación de amoníaco. Ambas oxidación y absorción se hacen comercialmente a presiones altas y atmosférica.

2.- Procesos de Acido Nítrico.

Los procesos industriales de ácido nítrico por oxidación de amoníaco actuales, se pueden clasificar en dos grupos básicos:

A).- Procesos Indirectos.

Estos dependen de la producción de ácido nítrico - al 60% a partir de amoníaco por uno de los procesos usuales, pero se concentra por rectificación extractiva con un agente dehidratante como el ácido sulfúrico o el nitrato de magnesio. El material de extracción normalmente se reconcentra y recircula - si no hay otra aplicación a la cual se pueda alimentar.

B).- Procesos Directos.

En éstos, el ácido nítrico se obtiene con una concentración del 98% directamente del amoníaco, sin los procesos de concentración del ácido diluido. Por lo que no habrá tanto -

problema con la corrosión y el manejo que se asocian con el ácido sulfúrico diluido caliente o la solución de nitrato de magnesio.

A su vez, estos procesos se pueden clasificar en:

a).- Procesos a Baja Presión.

Donde la oxidación del amoníaco toma lugar a presión substancialmente atmosférica tales como: Kuhlman, Stami-carbon, Uhde, Bamag y Británico.

b).- Procesos a Presión.

Están divididos en:

i).- Procesos a presión media de cerca de 4atm, tales como: Montecatini, Pechiney-St. Gobain y Uhde.

ii).- Procesos a alta presión, al rededor de 8atm, tales como: D.M. Weatherly Co., Hoko, Dupont y Sumitomo.

c).- Procesos a Presión Combinada.

En todos los procesos la absorción se lleva a cabo con presión, la que puede variar de 3 a 9 atm., para diferentes procesos. Pero Hay procesos que combinan una oxidación a presión media o atmosférica con una absorción a presión alta tales como: Grande Parolisse y Uhde.

La mayoría de los procesos de las compañías enlistadas arriba, pueden ser más flexibles en su diseño más reciente y aunque cada una se especializa en un cierto tipo de procesos, pueden también ofrecer otras combinaciones.

Procesos a Presión Atmosférica.

1.- Kuhlman.-

a).- Alimentación.-

Amoníaco y aire.

b).- Descripción del Proceso.-

En este proceso la oxidación de amoníaco toma lugar a presión atmosférica y la absorción se lleva a cabo a presión media de cerca de 4atm. El proceso tiene ciertas características propias que permiten comparativamente altas eficiencias de conversión y absorción. Además el diseño especial de la sección de absorción eleva la producción por encima del 70% de ácido nítrico directamente de la oxidación de amoníaco.

El diagrama de flujo del proceso Kuhlman se muestra en la Fig. 1 (Apéndice "A"). El aire y el amoníaco, se absorben a través de sus respectivos filtros, se impulsan y combinan por medio de ventiladores, los que se manejan con un motor común. El aire necesario para la oxidación del amoníaco se precalienta por medio de gases nitrosos y se mezcla con el amoníaco en el mezclador colocado directamente sobre el ventilador. La relación en la mezcla se regula cerca del 11% con protección contra el exceso al límite deseado. El mezclador está también combinado con un distribuidor, el cual asegura una distribución de amoníaco sobre el catalizador. Los convertidores utilizan de 3 a 4 capas de la gasa de platino--rodio y operan al rededor de 200°C. Se emplean uno o más convertidores dependiendo del tamaño de la planta. El convertidor calienta los gases nitrosos que se pasan a través de la caldera de recuperación, la que puede ser colocada directamente abajo del conver

tidor o inmediatamente después de éste, en una unidad separada. El sistema de recuperación incluye una caldera de recuperación sobrecalentadora, un precalentador-economizador de aire y un quemador que caliente el agua de alimentación, lo que puede hacerse dentro de una unidad compacta. Los gases que salen del sistema de recuperación y de calentamiento se enfrían en un enfriador tipo cascada, el cual también condensa a la mayoría -- del agua de la reacción, la que se colecta con una concentración de 2 a 5%. Este condensado principal se bombea a la parte superior de la columna de absorción.

Los gases enfriados dejan este enfriador y después con algo de aire secundario se absorben dentro de un turbocompresor, el que es movido por una turbina de recuperación y -- una turbina de vapor o un motor eléctrico. El compresor es de un diseño especial, disponible para manejar gases nitrosos y -- está colocado sobre un eje común con la turbina de recupera- -- ción. Los gases calientes que salen del compresor, pasan a tra-- vés de un economizador de vapor, se recuperan en un cambiador y finalmente se enfrían en un enfriador de agua tipo película de diseño especial. El condensado fuerte formada en este en- -- friador se pasa a una sección apropiada de la columna de absor- -- ción y los gases nitrosos enfriados son admitidos dentro del -- fondo de la columna. Se emplean una o más columnas dependiendo de la capacidad de la planta y de la concentración de ácido re- -- querida. El flujo de gases nitrosos corre hacia arriba a la -- mezcla de ácido-agua que fluye hacia abajo en la columna.

El ácido fuerte del colector de la columna es en--

viado a un blanqueador por vía de un baño de vapor precalentado. Los gases nitrosos disueltos en el ácido son removidos por un lavado de éstos con aire que es abastecido por medio de un ventilador. El producto menos ácido coloreado se manda al almacén y los gases con el aire blanqueador se alimentan dentro de un aire secundario tomado del compresor. El blanqueador está colocado en la planta muy alto, para que dé la suficiente cabeza estática del flujo de ácido al almacén, sin necesidad de una bomba.

El gas de la parte superior de la columna está en su mayoría compuesto de nitrógeno con algo de oxígeno y vapor de agua y un pequeño aumento de gases nitrosos, los cuales contienen 1,300 p.p.m. Este gas se precalienta primero en una caldera de recuperación y se expande en una turbina de recuperación unida al compresor, por lo que contribuyen subsecuentemente a la potencia requerida del compresor. Los gases que dejan la turbina, se pasan a la pila, la que puede ayudar a la dilución de los gases de residuo con aire, si hay una restricción sobre los afluentes de gases nitrosos en el área.

La columna de absorción--oxidación es de diseño especial y la describe en detalle Chassignolle y Jarrault. El diseño está basado sobre el descubrimiento de Kuhlman, en el que la reoxidación del óxido nítrico hasta dióxido de nitrógeno está considerablemente acelerada por la presencia de solución de ácido nítrico, el que está en equilibrio con el gas que burbujea a través de éste. Las columnas de Kuhlman contienen alrededor de 20 charolas perforadas y capas especiales. Serpentes de amoníaco líquido o agua enfriante son empleados

sobre las charolas. Como se muestra en la Fig. 1', las charolas están divididas en sectores con ranuras separadas, los espacios de las ranuras están así arregladas para causar movimiento circular del líquido sobre cada charola, mientras que al mismo tiempo producen buen mezclado sobre las charolas. Uno o más sectores sobre cada charola está diseñado de tal manera que una solución de ácido estático se mantiene dentro del sector, en el que estará en equilibrio con los gases nitrosos que pasan a través de él. La posición del sector estático se altera de plato a plato, así que hay aún divisiones del licor estático a través de la sección entera que cruza la columna, esto es simultáneamente con la refrigeración de amoníaco empleada en las columnas, lo que da por resultado una alta eficiencia en la absorción y hace posible la producción de ácido a elevada concentración.

Toda el agua enfriante de las espirales de la columna y el enfriador de película, con algo de agua enfriante fresca se pasa sobre el enfriador de cascada a través de un sistema de distribución de agua. El agua enfriada en el receptor de abajo del enfriador de cascada, se bombea para que regrese a la torre de enfriamiento y después pase a través del condensador de turbina de vapor.

Se emplea una circulación natural de la caldera de recuperación. El condensado de la turbina y la alimentación del quemador se pasan primero por un tanque para eliminar el aire presente y de ahí se bombean a través del agua alimentada al calentador, porque entra al quemador de tambor. El agua alimentada al calentador, entonces circula a través del

quemador de tambor y el vapor del tope de éste se pasa a través de un sobrecalentador. La mayoría de este vapor producido se utiliza en la turbina de vapor, con algo disponible para exportar o usar en el tanque eliminador de aire y en el precalentador blanqueador.

c).- Producto.-

Planta para la producción de ácido nítrico de más de 70% de concentración.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Hay un número de plantas Kuhlman en operación incluyendo tres recientemente terminadas en U.K.

2.- Stamicarbon.

a).- Alimentación.-

Amoníaco y aire de la atmósfera limpio.

b).- Descripción del Proceso.-

En el proceso Stamicarbon a baja presión, la conversión se lleva a cabo a una presión ligeramente abajo de la atmosférica y la absorción se lleva a cabo a una presión de 3 a 4.5Kg/sq.cm. abs., dependiendo de la concentración del ácido y de la capacidad de la planta. El diagrama de flujo del -- proceso se muestra en la Fig 2. (Apéndice "A").

El aire tomado de la atmósfera se limpia con agua que circula bajo lavadores de concreto abastecidos con protectores de madera. El aire limpio se pasa a través de un demister y un precalentador de vapor, subiendo su temperatura a -- 60°C antes de entrar al mezclador, donde se mezcla con amoníaco. La concentración de amoníaco automáticamente se mantiene -- constante por instrumentos cerca del 11.5%, para garantizar -- que la concentración no suba del límite en los convertidores. La mezcla se filtra antes de entrar a los convertidores, en un filtro de aluminio que contiene elementos filtrantes de cerámica. Un conducto de aluminio se usa entre el filtro y los con-- vertidores, éstos operan con una malla catalítica cuya temperatura es cerca de 850°C y a una presión ligeramente inferior a la atmosférica. Las calderas de recuperación tipo Monte se -- instalan abajo de los convertidores y consisten en sobrecalentadores, quemadores y economizadores que producen vapor a -- presiones de 10 a 40 atm., como se requiera. Los gases que salen de las calderas de recuperación a 150°C se enfrían a 35°C en --

un enfriador condensador de agua. Si el amoníaco líquido se abastece a la planta, parte del agua de enfriamiento se manda a contracorriente con el amoníaco vaporizante y se usa como acondicionador del frío en el enfriador-condensador, reduciendo la temperatura del gas nitroso a 10°C. El agua de reacción se condensa en el enfriador en la forma de ácido débil y se bombea a la sección apropiada del sistema de absorción. Los gases fríos, con algo de aire secundario y el aire blanqueador, se absorben dentro de un turbo-compresor de acero inoxidable. Los gases se comprimen a una presión de 3 a 4.5Kg/sq.cm.abs., y se enfrían primero en un cambiador de recuperación y después en el enfriador de agua. El condensado formado en el enfriador se bombea al sistema de absorción. Los gases nitrosos pasan a las torres de absorción, la primera de las que normalmente actúa como una columna de oxidación. Las columnas están empacadas con anillos Raschig resistentes al ácido. El calor de la reacción oxidación-absorción se extrae por circulación de la solución ácida a través de enfriadores de tipo de platos y con agua fría. El líquido frío se pasa sobre el tope de cada sección a través de spreadores diseñados especialmente. El gas y el líquido fluyen a contracorriente en las columnas. El producto ácido se separa de la primer columna de absorción y los gases de residuo salen de la parte superior de la última columna. El condensado o el agua desmineralizada se bombea dentro de la última columna como agua de proceso. El producto ácido de la columna se bombea a través de un calentador de vapor y se esprea dentro de una torre de blanqueo, la cual también contiene anillos Raschig. Los gases nitrosos disueltos son removidos --

por medio de aire que entra por el fondo del blanqueador. El ácido blanqueado del fondo del blanqueador se lleva al almacén.

Los gases de residuo que dejan la columna se precalientan en el cambiador de recuperación antes de expandirse en la turbina de recuperación y se ventean a la atmósfera a través de una chimenea a la que se le puede incorporar un aparato tipo venturi en la sección de la tapa, para diluir los gases con aire a cuatro veces su volumen, por lo tanto se reduce la concentración del gas nitroso de la chimenea.

La turbina de recuperación está integrada con un compresor, contribuyendo así a la potencia requerida por el compresor. El balance de potencia se abastece ya sea por medio de una turbina de vapor usando el vapor producido en la planta o por medio de un vapor eléctrico.

Stamicarbon establece que donde el oxígeno es disponible, éste se puede usar para enriquecer el aire usado para la conversión, por lo tanto, el volumen total del gas se reduce dando como resultado ahorro en la potencia. Sin embargo, esto se puede asociar con una mayor temperatura en el catalizador y por lo tanto, se tendrá mayor pérdida de platino y se necesitará mayor precisión en el control de la relación de amoniaco en los convertidores.

c).- Producto.-

Las plantas Stamicarbon son normalmente diseñadas para concentraciones del 50 al 65%.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Stamicarbon puede construir muchas plantas en di-

ferentes partes del mundo; en la U.K. generalmente se construyen plantas cuyo diseño es para 530ton/día. Ellos también ofrecen una planta de oxidación a presión media, usando convertidores de diseño Uhde.

3.- Unde.

a).- Alimentación.-

Amoníaco anhidro, aire atmosférico y agua natural.

b).- Descripción del Proceso.-

El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Fig. 3 (Apéndice "A"). El aire atmosférico requerido para la oxidación se toma por medio de compresores de etapa múltiple para gases nitrosos a través de un filtro bolsa. El amoníaco líquido se vaporiza en un evaporador con amoníaco-agua, el que también se usa para propósitos de enfriamiento en el enfriador de gas de doble etapa, es sobrecalentado y pasado a un mezclador donde éste se mezcla con aire.

El gas mezclado entra a los quemadores, cada uno de los que esta equipado con tres mallas catalíticas de platino-rodio, en las que el amoníaco se oxida a NO. Los gases calientes del quemador pasan a la siguiente superficie caliente del calentador La Mont y se enfrían abajo en un enfriador de gas I. Este esta diseñado de doble etapa, la primera etapa se enfría con agua y la segunda con amoníaco-agua. Los gases nitrosos se comprimen en el turbocompresor aproximadamente a 4 atm. abs., pasando los gases comprimidos al precalentador y al enfriador de gas II; posteriormente se envían a la torre de oxidación y de ahí a las torres de absorción. Los gases de desecho dejan las torres de absorción y son filtrados y precalentados por el gas que sale de la turbina en el precalentador antes de entrar al expansor y entonces la mezcla se libera por una boquilla a la atmósfera.

El agua de alimentación se neutraliza en el tanque alimentador de agua, almacenada y liberada intermitentemente por las bombas de alimentación dentro de los economizadores del quemador. El agua circulante y el vapor saturado se separan en un quemador de tambor.

El ácido condensado que se obtiene en el enfriador de gas I y el ácido condensado en el enfriador de gas II se pasan a la torre de absorción en la etapa correspondiente a su concentración.

La torre de oxidación y las torres de absorción contienen anillos Raschig resistentes al ácido y son de multi-etapa. Cada etapa está equipada con circulación de ácido por bombas para ácidos y enfriadores. Los niveles del líquido están controlados por el nivel de los tanques.

El ácido terminado se colecta en el tanque de producto terminado y llevado a la torre blanqueadora, donde se blanquea a corriente paralela con aire secundario. De ahí va al tanque de almacenamiento. El agua preparada se toma del tanque preparador y se transporta a la última torre de absorción. El ácido condensado se colecta a la salida del tanque del ácido. Los gases que dejan la planta se diluyen por medio de una chimenea de 80m., de alto y una boquilla mezcladora.

c).- Producto.-

Se obtiene ácido de 65% de concentración en una planta Uhde de 215ton/día.

4.- Bamag.

a).- Alimentación.-

Amoniaco (líquido o gaseoso) y aire.

b).- Descripción del Proceso.-

El proceso es directo para la producción de ácido nítrico concentrado sin requerir de agentes deshidratantes. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Fig. 4., (Apéndice "A").

El amoniaco líquido se evapora aprovechando el calor de evaporación del medio circulante o del medio enfriador, el que toma la cantidad correspondiente del calor en la torre de oxidación y/o el condensador para mantener el nivel de temperatura del medio bajo. El amoniaco se evapora a presión ligeramente superior a la atmosférica y se sobrecalienta pero antes se mezcla con una corriente de aire.

El aire requerido para la oxidación de amoniaco se succiona de los alrededores por el compresor, éste pasa primero a través de un filtro en el que se quedan las impurezas y el polvo que pueda tener, el que puede ser un simple papel -- filtro o por ejemplo un filtro con circulación de aceite dependiendo de las condiciones del lugar. En caso de que el aire -- del medio contenga partículas gaseosas (compuestos de azufre, arsénico u otros), que afectan como envenenadores por contacto también una torre de lavado es necesario usar.

Después de mezclar el amoniaco con aire, la mezcla se precalienta en un precalentador de gas y debido a la -- reacción fuertemente exotérmica (la que se utiliza para producir vapor) en el quemador, el catalizador se mantiene inaltera.

ble a la temperatura de reacción deseada. Para el ajuste de esta temperatura, se utilizan intercambiadores de calor provistos de un by-pass, el gas caliente de la reacción sale del filtro mezclador de gas y se usa para calentar la mezcla gaseosa. La temperatura óptima del quemador a presión atmosférica se eleva alrededor de 850°C. Para remover hasta los últimos tramos de polvo del gas, se pasa inmediatamente antes de entrar al quemador a través de un filtro registrador.

El quemador de amoníaco contiene como catalizador normal una malla de platino-rodio (teniendo de 5 a 10% de rodio). Comparando los quemadores que trabajan a una presión de 4 a 5 ó de 8 a 9 atmósferas y los quemadores que trabajan bajo presión atmosférica, se ve que tienen en general de 2 a 4 mallas y una mayor eficiencia en la combustión y pérdidas menores de platino. Como en general a presión constante y en el intervalo de 850°C se logra una mayor eficiencia de combustión a mayores temperaturas con un incremento simultáneo en las pérdidas de platino, la temperatura de reacción óptima es muy lejana considerando el precio de amoníaco y platino.

Como los quemadores trabajan bajo presión atmosférica, las pérdidas de platino son muy pequeñas (alrededor de 45mg de platino/tonelada métrica de ácido nítrico), un aparato para recobrar el platino en general no es económico para este tipo de planta.

Inmediatamente abajo del quemador está una caldera de recuperación (hay dos formando una pieza de equipo circular), donde los gases de reacción se enfrían a una temperatura de 250 a 300°C, produciendo vapor, debido a la alta temperatu-

ra del gas el que se puede sobrecalentar a mayor presión (39.7 atm. abs., 400°C). Para la producción de vapor a alta presión, de acuerdo con la caldera de recuperación se usan calentadores de circulación forzada. El gas se enfría, ya sea precalentando la mezcla gaseosa en un precalentador y después se hacen llegar al condensador donde se enfrían abajo de su punto de rocío.

El condensador se enfría con agua, puesto que una mayor recuperación de calor es antieconómica. Para poder sacar del condensado 2/3 del agua de reacción es necesario enfriar - hasta 30°C por lo que hay que mantener una diferencia de temperatura mínima de 6°C entre el gas y el líquido enfriador, la temperatura de éste último no puede ser mayor de 24°C. Si el agua de enfriamiento no llena estos requisitos, el condensador se debe diseñar de dos etapas, en la segunda etapa se enfría con un medio más frío, como el medio de calentamiento del evaporador.

Para mantener la concentración de ácido nítrico - en el condensado, tan baja como sea posible, debido al hecho de que la oxidación en la fase gaseosa del ácido nítrico se inicia inmediatamente después en la malla de platino, el diseño de equipo entre el quemador de amoníaco y el condensador debe ser tal, que el tiempo de residencia del gas entre éstos sea tan pequeño como sea posible, esto trae como ventaja que sólo una pequeña fracción de monóxido de nitrógeno se oxida, de lo que resulta una mínima concentración de ácido nítrico en el condensado. Además de esto, el diseño del condensador debe favorecer una salida rápida del condensado formado, para reducir el tiempo de contacto del condensado con el gas, lo que

impide el acercamiento del condensado hacia el equilibrio termodinámico con el gas, significando nuevamente una concentración mínima de ácido nítrico en el condensado.

De acuerdo a la caída de presión a través del aparato de toma de aire (que opera a baja presión) al lado del -- compresor, hay una pequeña reducción de presión antes de éste. De este aparato el compresor debe tomar el gas para trabajar a presión.

Como la cantidad de aire que pasa a través del -- filtro de aire se selecciona para las condiciones óptimas del quemador de amoníaco, si no es suficiente para la siguiente -- oxidación del monóxido de nitrógeno, el aire adicional necesario se toma directamente fuera del compresor. No es necesario limpiar este aire cuidadosamente ya que no actúa sobre la malla de platino.

Los cálculos de optimización, tomando en cuenta los costos de inversión para el compresor y aparatos adicionales de la torre de oxidación a la columna de lavado y de las -- etapas gaseosas contra los costos de energía de compresión, -- han demostrado que la presión de trabajo óptimo para el compresor es de 3 a 4 Kp/cm^2 . Hasta 1966 no era posible diseñar esta planta porque el problema era el material de construcción.

Los gases resultantes se alimentan a la columna de absorción donde el dióxido de nitrógeno se absorbe casi completamente por el ácido nítrico concentrado alimentado. Consecutivamente los gases se lavan con ácido nítrico. Por todo esto, la columna se hizo de aluminio, único material en esa época resistente al ácido nítrico puro y altamente concentrado y a --

una mezcla de ácido nítrico y tetróxido de nitrógeno.

También se debe decidir de acuerdo con los costos de energía establecidos, si es que el compresor se puede manejar por una turbina de vapor (alimentada por el vapor producido en la caldera de recuperación), o por un motor eléctrico. -- Una contra-presión en la turbina de vapor es posible también, ya que la baja presión del vapor es necesaria para la evaporación en el calentador de la columna de rectificación. Lo que implica decidir que es más económico usar, una turbina de expansión o hacer uso de la energía de compresión todavía presente en el gas de desecho. De la caída de presión de la columna de oxidación a la columna de lavado, depende que el compresor comprima el gas hasta 0.5Kp/cm^2 .

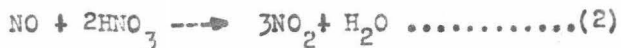
El gas comprimido entra justo a la torre de oxidación donde la mayor parte del monóxido de nitrógeno se oxida a dióxido de nitrógeno, de acuerdo a la siguiente reacción exotérmica:



Esta reacción es más rápida a una temperatura baja. Así que para reducir el volumen de gas dentro de la torre el calor de reacción debe ser extraído inmediatamente. Para esto, el gas se lleva a un fuerte contacto con ácido nítrico, fluyendo hacia abajo sobre el empaque de la torre y a través de los enfriadores exteriores.

En la torre de oxidación hay generalmente algunas etapas de circulación del ácido para el enfriamiento. Este ácido nítrico tendrá una concentración correspondiente a la composición de la fase gaseosa de acuerdo al equilibrio termodinámico

co. Como el gas sobrante contiene sin embargo 1/3 del agua de la reacción y la presión parcial del vapor de agua es considerablemente menor sobre este ácido, una gran parte del vapor de agua se condensa aquí. La dilución resultante del ácido circulante, distribuye el equilibrio termodinámico, el que entonces busca restablecerse por sí mismo en la absorción del dióxido de nitrógeno con la formación simultánea de ácido nítrico. El ácido producido se saca y el agua componente se usa para la reacción en la autoclave, de acuerdo a la siguiente reacción:



Debido a que esto puede requerir un volumen de reacción antieconómico para oxidar prácticamente todo el monóxido de nitrógeno en la fase gaseosa, se hacen algunos pasos en la oxidación de la fase gaseosa cuando la cantidad de NO presente en el gas cae abajo de un cierto nivel, el resto se oxida en el oxidador final por conversión con ácido nítrico altamente concentrado de acuerdo a la siguiente reacción:



en un autoclave conteniendo material de empaque. Como agua de reacción, el ácido nítrico diluido de concentración ácida de 70% que sale de la columna se alimenta a la autoclave.

El gas que sale del oxidador final ahora tiene prácticamente todo el monóxido de nitrógeno convertido a dióxido de nitrógeno. Como en la parte superior de la columna el gas está con ácido nítrico altamente concentrado, éste está prácticamente sin agua y vapor saturado de ácido nítrico, por lo que para promover la siguiente absorción el gas se enfría -

antes de entrar a la columna a casi 0°C o a una temperatura bajo cero, en el enfriador de gas y salmuera. Como un medio de enfriamiento se puede usar salmuera o uno de los refrigerantes conocidos. Es entonces necesario que la planta de refrigeración esté cerca de la planta de proceso. Los medios de enfriamiento sirven también al mismo tiempo para disminuir la temperatura del ácido en la absorción, alimentándose como fluido de lavado a la columna de absorción. El calor liberado durante la absorción se obtiene a la temperatura de absorción, así que el medio de enfriamiento también se usa aquí. La temperatura de absorción y el nivel de temperatura del medio de enfriamiento pueden ser más altos a mayor presión en el gas de la columna de absorción. Entonces la más alta presión parcial se compensa por la pequeña solubilidad del dióxido de nitrógeno en el ácido, de tal forma que el número de platos teóricos o de unidades de transferencia sean casi el mismo para lograr un aumento en la temperatura de absorción, causado por una mayor presión en ésta. Esto es posible para una presión de 4 kg/cm^2 manométrica., en la entrada del compresor y la temperatura de absorción debe ser entre 0°C y -5°C.

Para recobrar el vapor de ácido nítrico todavía presente en el gas al salir de la columna de absorción, éste se lava con ácido nítrico diluido en una columna de lavado antes de liberarse. La columna de lavado produce el 3% de condensado, el que se separa en el condensador y se regresa al proceso para lograr el balance de agua en la planta. La columna de lavado se puede construir de platos o empacada, para una columna empacada el contacto intensivo entre el gas y el líquido

es necesario y se logra también por circulación de fluidos, de esta manera, se puede recobrar parte de la energía de enfriamiento del gas en un enfriador externo, en el que se calienta el ácido circulante que puede ser el de la torre de absorción y enfría el gas de salida, el que es necesario entonces que se pase a través de una turbina de expansión y después a la atmósfera.

El ácido frío que contiene todo el tetróxido, sale de los fondos de la torre de absorción dando una parte de su energía de enfriamiento en un intercambiador de calor (no se muestra en el diagrama) y se envía a la columna de rectificación donde el ácido (que sale del fondo de la columna) y el dióxido-tetróxido (salen por la cabeza de la torre) se separan. El ácido se regresa al sistema de circulación de la columna de absorción. La acción de la columna de rectificación corresponde casi a un desorbedor. Los vapores de dióxido-tetróxido que contienen todavía pequeñas cantidades de vapores de ácido nítrico, se alimentan a un condensador que trabaja como un desflemador, donde se condensan casi sin remanente y este pequeño reflujo se recircula a la columna. La columna trabaja a presión atmosférica y a una pequeña presión negativa, puesto que la salida del licuador enfriador de salmuera se conecta con el lado de la succión de la compresora, manteniendo un poco de drenaje continuo para sacar pequeñas cantidades de remanente no condensadas.

El ácido nítrico diluido que se obtiene de diferentes etapas del proceso y el tetróxido de dinitrógeno de la columna se alimentan a la autoclave, donde a elevadas presio--

nes éstos reaccionan con el oxígeno alimentado para formar ácido nítrico, como este ácido contiene exceso de tetróxido, también se alimenta a la columna de blanqueo, la que sufre el mayor ataque de corrosión en el proceso, aquí ebulle el ácido nítrico altamente concentrado en el fondo de la torre. El calentador para evaporar en los fondos de la columna (lleva vapor como medio de calentamiento dentro del serpentín) se construye con tubos de tantalio, con el fin de prevenir tanto como sea posible la descomposición del ácido nítrico de acuerdo con la reversibilidad de la reacción (2), que no se puede evitar a esta temperatura. Los fondos de la columna se construyen de tal manera que el tiempo de residencia del ácido que ebulle en el calentador sea el menor posible. Esta descomposición es en gran parte, la razón de la pequeña cantidad de agua que se obtiene en la producción del ácido, siendo generalmente menor del 2%.

Los vapores que salen del condensador se licuan en licuadores enfriados con salmuera y se envían a los recipientes de mezclado, donde se mezclan con la cantidad necesaria de agua para diluir el ácido nítrico. La concentración de la mezcla de los tres componentes tetróxido-ácido nítrico-agua (los que se bombean a la autoclave para una conversión) se mantiene dentro de un pequeño intervalo de miscibilidad y en la mezcla hay dos fases líquidas, una fase contiene principalmente tetróxido con una pequeña cantidad de ácido nítrico, la otra fase consiste principalmente de ácido nítrico en solución acuosa, con el tetróxido disuelto en ella. Con el fin de lograr una mezcla uniforme, el recipiente de mezclado se provee

con un agitador. La bomba que alimenta a la autoclave comprime la mezcla de reacción a la presión de operación de la centrífuga (50kp/cm²).

Además de la mezcla de reacción se necesita oxígeno en la autoclave para la reacción de acuerdo a la reacción (2), este oxígeno se obtiene por separación del aire, en una planta adjunta y después se comprime a la presión de la autoclave. La reacción es ligeramente exotérmica y es suficiente para mantener la autoclave a la temperatura de expansión requerida (60-80°C). La gran corrosión que se presenta aquí, hace que la autoclave se contruya especialmente con un cilindro interno de aluminio de alta pureza.

El gas que sale de la autoclave, contiene un exceso de oxígeno, gases inertes, tetróxido y vapores de ácido nítrico. El producto líquido de la reacción que consiste principalmente de ácido nítrico libre de agua y de exceso de tetróxido, tiene aproximadamente la misma composición que la mezcla líquida que sale de la columna de absorción y se alimenta a la columna de rectificación. El tetróxido que sale de la columna de rectificación se regresa a través de los licuadores hasta las autoclaves, mientras que el ácido producido, se extrae de los fondos de la columna y se enfría en un enfriador de ácido, después una pequeña porción se envía al oxidador final y el resto se manda a los tanques de almacenamiento como ácido producido.

c).- Producto.-

La conversión total de amoníaco a ácido nítrico es del 95%.

d).- Instalaciones Comerciales.-

El proceso se desarrolló principalmente por Bamag-Meguin en Berlín, Alemania. Aunque nunca se construyó en este país el proceso fue monopolizado usando las plantas foráneas de Estados Unidos, que desde 1923 han sido construídas -- más de 50 plantas de ácido nítrico concentrado en Suiza, Suecia, Francia, Inglaterra, Polonia, Hungría, Rumania, Italia, - España y Japón. En 1952 las plantas estaban funcionando en España e Italia. Desde 1966 la más grande de estas plantas tiene una capacidad de 540 toneladas métricas de ácido nítrico/día.

Bamag es ahora probado para venderse en Canadá a través de sus representantes americanos General Industrial Development Corp, New York., para la manufactura de ácido nítrico más diluído, para usarlo como fertilizante.

5.- Británico.

a).- Alimentación.-

Amoniaco y Aire.

b).- Descripción del Proceso.-

El diseño de la última unidad construida en 1949 fue basado en estudios fundamentales tales como: tamaño y número de torres, el aumento de ácido nítrico circulando bajo el empaque y la distribución a través del sistema del aire secundario requerido para la oxidación. Además en la experiencia de la operación de sistemas similares.

Como un resultado de los costos de varios arreglos, se eligió un sistema de seis torres, como lo muestra el diagrama de flujo de la Fig. 5., (Apéndice "A").

El amoniaco se abastece a través de un tubo de acero templado de 10" al nivel del techo, pasando a lo largo de éste. En este tramo recto se pueden localizar instrumentos apropiados de varias válvulas de control importantes.

El aire para la reacción de oxidación se filtra en un filtro de succión estático tipo bolsa. Para asegurar que el aire esté siempre seco cuanto entre a las bolsas y se minimize la presión de rocío, éste se saca completamente dentro del quemador.

Las líneas de aire filtrado y de amoniaco gaseoso se mezclan en el techo y la mezcla de gases pasa al lado de la succión de un turbo-ventilador localizado sobre la planta baja de la casa del quemador. El ventilador sirve como un mezclador de los gases y como un medio para levantar la presión del sistema al punto deseado. La velocidad de consumo del amo-

hiaco y del aire primario, a lo largo con el aire secundario - para la oxidación de los gases nitrosos se muestra en la siguiente tabla:

Tabla I.

Velocidad de gas requerida para producir 4.46ton equivalentes a 100% ácido nítrico/hr.

Gas	Velocidad m ³ /hr a (temperatura y presión normales).
Amoníaco.....	1,860
Aire primario.....	13,900
Aire secundario.....	6,600

El gas mezclado pasa a través de la parte superior del tambor de la caldera de recuperación, la que es una simple unidad combinada que sirve como caldera de recuperación como una mezcladora de gases precalentados y para recobrar el calor desarrollado en la oxidación del amoníaco. Los gases de salida del quemador pasan a través de tubos de la parte baja del tambor y algo del vapor sube y se usa como precalentador del gas en la parte superior del tambor.

El gas mezclado que sale del ventilador esta aproximadamente a 50°C, se calienta a 200°C., a la salida del precalentador. El gas mezclado deja el precalentador en dos líneas, cada una de las que se dirige a dos filtros y abastece a dos quemadores. El gas mezclado deja el filtro en una línea de acero inoxidable, cuyas ramas entran a dos cabezas dirigidas a los quemadores. El gas fluye hacia abajo a través de ocho quemadores, los que están colocados cuatro de cada lado de la caldera de recuperación.

El catalizador consiste de tres o cuatro capas superpuestas de gasa hechas de platino-rodio, sobre una malla de cromo-niquel sobre soportes del mismo material.

La unión entre la parte de arriba y la de abajo de los accesorios del quemador se puede interrumpir para limpiar el catalizador o inspeccionar. Las pérdidas de catalizador son considerables y se incrementan con la temperatura en el intervalo de operación normal (850°C a 950°C) y con la presión absoluta. Se puede hacer una estimación de 0.28g a 0.56g de platino/tonelada de ácido nítrico. El excesivo contacto se debe evitar ya que la oxidación de amoníaco solamente requiere un mínimo contacto con el catalizador y un contacto más frecuente los dirige hacia la descomposición del óxido de nitrógeno:

$$2\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$$

Para la iniciación de la reacción de oxidación el convertidor está provisto de un calentador piloto, el que está ligeramente arriba del catalizador.

Los gases calientes pasan a través de tubos de la caldera de recuperación, donde la temperatura se abate hasta 260°C en una torre empacada con anillos, para enfriamiento del gas en la cual se enfría por contacto directo con una circulación de ácido frío. Este es el arreglo más económico. El vapor generado se sobrecalienta al pasar los gases de salida a través de un cambiador adicional del tipo tubo y coraza. La temperatura pasando a través de la coraza es reducida a 250°C.

Los gases pasan a través del calentador alimentado con agua del precalentador, que es del tipo tubo y coraza

Los gases pasan a través de tubos y dejan el cambiador a 150°C. Los gases dejan el convertidor y entran a una torre de enfriamiento, que está colocada en la sección de abajo con un arreglo de tabiques y está empacada con anillos de loza de barro.

El ácido circula por medio de bombas centrífugas montadas verticalmente. Este pasa a través de cuatro cambiadores de calor de tubo y coraza en serie y entra al tope de la torre de enfriamiento por un tubo perforado para esparcido.

Las bombas para la torre de enfriamiento de gas, la torre de oxidación y las cinco torres de absorción son idénticas, de tamaño normal, pero para llevar a lo largo el considerable calor de reacción, la velocidad de recirculación bajo la torre de oxidación fue diseñada tres veces mayor que en las torres de absorción. Todas las partes que están en contacto con el ácido (exceptuando un tubo especial de silicio-ferro) son de acero inoxidable. Los tubos de cada bomba están arreglados de tal manera que las bombas son intercambiables. Una coladera de acero inoxidable se localiza en la línea de succión de cada bomba, ésta se puede instalar con un resguardo contra deterioros de las bombas de posibles materiales de empaque rotos.

El ácido pasa a través de la coraza de cada enfriador en serie a contracorriente del agua enfriadora que pasa en los tubos. El condensante se añade a la torre para un inicio, pero en operación hay una ganancia continua debido a la condensación de agua formada en la oxidación de amoníaco. El ácido que sale de la torre de enfriamiento es aproximadamente ácido nítrico al 30% y se envía a la torre de absorción --
Nº 3.

El gas que deja el tope de la torre de enfriamiento a 30°C, pasa al tope de la torre de oxidación, la que opera a 1.2atm y con el propósito de remover el calor generado en la reacción:



Además una parte del aire secundario se debe añadir antes a la torre.

El ácido está circulando a través de cambiadores de calor de tubo y coraza y entra al tope de la torre de oxidación a través de doce pulverizadores similares de diseño a los de la torre de enfriamiento. El diseño sirve para abastecer tres sistemas de circulación separados, cada uno con dos enfriadores en serie. Los enfriadores del ácido en las torres de oxidación y de absorción son más pequeños que los usados en la torre de enfriamiento de gas, pero son de similar diseño.

Aire secundario sale dejando entrar un blanqueador a la corriente del gas justo delante de la torre de oxidación. Este gas combinado fluye a través de la torre de oxidación a contracorriente con el flujo del ácido.

El gas sale del fondo de la torre de oxidación y entra al fondo de la torre de absorción N° 1. El flujo de gas sale del tope de la torre N° 1 y entra al tope de la N° 2; del fondo de ésta sale y entra al fondo de la N° 3, saliendo del tope de ésta y entrando al tope de la N° 4 para salir por el fondo y entrar al fondo de la N° 5. Aire secundario adicional se añade entre las torres N° 2 y N° 3, entre las torres N° 3 y N° 4 y después de la torre N° 5, porque el estado de oxidación

cae muy rápido y entonces se añade al aumento total requerido para la oxidación del óxido nítrico a la entrada de la torre de oxidación.

El ácido acumulado fluye por gravedad de la torre de absorción Nº 5 a través de las torres intermedias de la torre Nº 1, de la que se bombea a un blanqueador y de ahí al almacén. Cada una de las torres está abastecida con bombas de circulación y enfriadores.

El blanqueado del ácido es en una torre empacada de acero inoxidable, en la que el ácido es espreado con aire secundario a contracorriente a través de él. El blanqueador -- sirve para decolorar el ácido y el líquido descargado. El aire descargado (con ácido nítrico entrando) se une a la corriente del gas justo delante de la torre de oxidación. La torre blanqueadora está empacada con anillos de loza de barro.

El gas que deja el tope de la torre de absorción Nº 5 entra por un extremo del tope de la torre de oxidación de gas, (esta torre no está empacada). El extremo de la torre de oxidación de gas está ajustado con solamente cuatro ácidos espreados en el tope.

Composición en la forma de condensado se añade al extremo de la torre de oxidación de gas a una velocidad de 790gal/hr. El gas que deja la torre pasa a través del arrastrador de espreado del tipo Calder For. En el pulverizador los gases pasan a través de dos placas ranuradas las que están cerradas con sus respectivos cerrojos fuera de la línea. (Las placas están hechas de polimetilmetacrilato, la envoltura es una forma de barril de 5' de diámetro y 2' de longitud, ésta está

provista con un desagüe de 1"), debido a que está también en un estado de oxidación bajo, el gas que sale del pulverizador va al sistema de absorción alcalina, el que consiste de dos torres circulando en serie. La primera torre, llamada de neutralización está fabricada con placas de acero inoxidable y está empacada con anillos de loza de barro. La segunda torre llamada de absorción alcalina está construída de acero templado y esta empacada con anillos de acero templado. Aquí del 5 al 10% de óxidos de nitrógeno son absorbidos en solución de sosa cáustica para dar nitrito de sodio:



lo que influye mucho en la presión económica. De por otra parte en el sitio Billingham, 25% de solución de hidróxido de sodio es conducida a un tanque principal con capacidad de 12ton. La alimentación de sosa cáustica a la torre de absorción alcalina es por gravedad de flujo, gobernada por un controlador de nivel de líquido.

El licor circula por bombas centrífugas a través de cuatro cabezas espreadores localizadas en el tope de cada torre. Las bombas son idénticas con aquellas usadas para circulación de ácido, excepto que todas las partes son, ya sea de fierro fundido o de acero templado. Las tres bombas son abastecidas de tal manera que la tercer bomba puede ser usada como repuesto para cualquier torre.

El nivel en la base de la torre de neutralización se mantiene por una sangría al líquido delante de la liberación de la bomba de circulación de la torre alcalina. El san-

grado es controlado automáticamente por un controlador de nivel en la torre neutralizadora. La descarga de la torre de neutralización es por gravedad, controlada por una válvula que actúa por un controlador de pH. El licor de nitrato neutro es colectado en un amplio tanque de acero templado que tiene una capacidad de $10m^3$. De este tanque el licor de nitrato neutro es bombeado a varias otras unidades en la planta Billingham.

El gas que deja el tope de la torre de neutralización entra al fondo de la torre alcalina y sale por el tope. - De aquí pasa a un detenedor de esparado, a una válvula regulada por caída de presión y es entonces descargado a la atmósfera.

c).- Producto.-

Acido nítrico de concentración al 50%.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Imperial Chemical Industries, Ltd. (La Union King dom)., Divisiones Nobel y Dyestuffs de I.C.I.

Procesos a Presión Media.

1.- Montecatini.

a).- Alimentación.-

Amoníaco gaseoso y aire anhidros.

b).- Descripción del Proceso.-

En este tipo de plantas la presión de operación varía de 2,5 a 4,0 atm. abs., dependiendo de la concentración y la capacidad de la planta. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Fig 6. (Apéndice "A").

El aire se comprime en un compresor rotatorio, - se filtra y se alimenta a un mezclador con amoníaco gaseoso -- que se alimenta a la planta a una presión de 2,5 a 3 atm. abs., - de acuerdo a la concentración del producto final deseado. Algo de aire del compresor se usa como blanqueador del producto ácido. La mezcla de aire/amoníaco se controla y alimenta dentro - del convertidor, donde se realiza la combustión catalítica (a una presión de 2,5 a 3 atm. abs., y a una temperatura óptima elegida en el intervalo de 1,500°F) del amoníaco en una malla de alambre de platino-rodio. El calor de reacción se extrae por - medio de un calentador, que se encuentra dentro de la misma co - rraza junto con un sobrecalentador, para la generación de vapor. Los convertidores están incorporados a la caldera de recuperación y al sistema de sobrecalentamiento que está directamente debajo de éstos. El gas nitroso se enfría primeramente en una caldera de recuperación y al dejar ésta, se enfría sucesivamente fluyendo a través de un primer intercambiador de calor, el que precalienta agua para ser alimentada al calentador, des - pués se recobra en un segundo cambiador de calor donde el gas

reaccionante calienta la corriente del gas salida de la torre de absorción y antes de salir el mismo gas de desecho, pasa a través de una turbina de expansión conectada con el compresor de aire. En un tercer intercambiador de calor, el vapor de agua formado en la combustión, se condensa, así se forma el ácido nítrico diluido, el que se extrae y envía a la columna de absorción. El gas nitroso enfriado entonces en la primera columna de oxidación-absorción fluye hacia arriba a corriente paralela a la mezcla de líquido en la columna. La sección del fondo de la columna principalmente sirve como sección de oxidación. La columna de platos usa agua como medio de enfriamiento sobre los platos. El agua de proceso se alimenta en el tope de la última columna de absorción y el producto ácido concentrado se saca del fondo de la segunda torre y es enviado a la parte superior de la primera. La denitración del producto ácido se lleva a cabo en el fondo de la primera columna, la que contiene charolas de contacto de diámetro reducido. El aire de denitración del compresor se alimenta al fondo del blanqueador. A las dos torres de absorción se les adaptaron platos y refrigeradores para absorber el calor desarrollado en la etapa de oxidación. La torre blanqueadora puede ser también una unidad separada en algunos casos.

c).- Producto.-

En este proceso la conversión total es del 96%, - con una obtención de 5 a 6 toneladas de ácido nítrico de una concentración del 53 al 62% / tonelada de amoníaco alimentada al convertidor.

d).- Instalaciones Comerciales.-

61 plantas de ácido nítrico fueron dirigidas y --
montadas por Montecatini en 15 diferentes países: 2 están en --
Italia y 53 se encuentran en el extranjero. La mayoría de las -
plantas se encuentran en Ferrara, Italia., las que tienen una -
capacidad de 160,000 ton métricas/año con un producto al 53%. -
Una planta de este tipo se levantó en 1956 en los Estados Uni--
don en Geneva, Utah por U. S. Steel Corp., que tiene una capaci-
dad de 100,000 toneladas métricas/año con una producción de á-
cido nítrico al 53%. Una de las más recientes fue comprada por
Fisons Fertilizers Ltd., para su Immingham Works (Reino Unido),
ésta tiene una capacidad relativa de 350ton largas/día, de áci-
do nítrico al 100% producido en la forma de una solución al 58%
en peso.

2.- Pechiney-St. Gobain.

a).- Alimentación.-

Amoníaco y aire.

b).- Descripción del Proceso.-

Este es un proceso total a presión media. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Fig. 7 (Apéndice "A"). Las características especiales del proceso son: el empleo de las charolas perforadas con serpentines enfriadores y una alta eficiencia en el recobro de calor. Los quemadores de amoníaco manufacturados por Pintsch Bamag se diseñan para 50t/d pero pueden operar a 60ton/día de amoníaco, con una eficiencia de conversión de 97%. Grandes unidades de arriba de 100ton/día de amoníaco pueden construirse. Los convertidores operan a una temperatura de 800°C a 900°C y empleando de 5 a 7 capas de gasa dependiendo de la capacidad de la planta.

El compresor de la producción total tiene una presión de 3.7atm.abs., los gases de residuo contienen de 0.08 a 0.1% de gases nitrosos, los que se calientan a 120°C en el cambiador de recobro antes de la expansión en la turbina de recuperación.

c).- Producto.-

Se obtiene ácido nítrico con una concentración -- del 60% en plantas que se pueden diseñar para 175ton/día.

3.- Unde.

a).- Alimentación.-

Amoníaco líquido y aire.

b).- Descripción del Proceso.-

El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la Fig. 3 (Apéndice "A"). El amoníaco líquido se evapora, sobrecalienta, filtra y se mezcla con aire (comprimido) en un mezclador especial. La mezcla de gases (que están a una presión de cerca de 4atm.abs.,) se pasa dentro de uno o más convertidores dependiendo del tamaño de la planta. Los convertidores emplean de 4 a 6 capas de gasa de catalizador platino-rodio y operan a una temperatura de cerca de 380°C. Las calderas de recuperación junto con la La Mont de tipo circulación forzada están directamente abajo de los convertidores. Los gases nitrosos, después de pasar a través de las calderas de recuperación se enfrían sucesivamente en un cambiador de recobro y en un enfriador-condensador. El condensado se bombea dentro de la sección de absorción en un punto correspondiente a su concentración en la primera columna. La sección de absorción es similar a la del proceso atmosférico Unde descrito anteriormente. Los gases de residuo se precalientan primero con vapor arriba de su punto de rocío y su temperatura se incrementa también en el cambiador de recobro, antes de pasar a través de la turbina de expansión, contribuyendo considerablemente a la potencia requerida del compresor, el cual también se maneja por una turbina de vapor (o motor eléctrico, dependiendo de los requerimientos para su uso).

El recobro de platino se logra por medio de un sistema especial patentado incorporando los anillos Raschig de cerámica bajo las gasas. Ude tiene construidas muchas plantas de este proceso.

c).- Producto.-

Para el producto ácido se tiene una planta de -
670ton/día.

Procesos a Alta Presión.

1.- D. W. Weatherly Co.

a).- Alimentación.-

Amoníaco en forma de vapor y aire.

b).- Descripción del Proceso.-

El amoníaco líquido se evapora y sobrecalienta a una temperatura de 350°F, después de dejar el sobrecalentador, la presión es de 180psi ó 12.5atm. Entre tanto, el aire se comprime a una presión de 120psi u 8atm por medio de un compresor centrífugo, movido por una turbina de vapor de 4000Hp y -- una turbina de gases de residuo del tipo expansor; filtrado y calentado a 500°F por cambiadores de calor con la corriente de óxido de nitrógeno entra al proceso.

Una centrífuga o una compresora reciprocante maneja la corriente de aire. Para poner en marcha la unidad, La Mississippi Chemical, prudentemente estipula un motor de 6000Hp disponible para llevar la carga entera, aún a través de 5000Hp se abastece durante operación normal por una turbina de vapor que maneja el gas de residuo secundario. Razón: algunas veces, el ácido nítrico producido inadvertidamente es arrastrado en el gas de residuo, el cual puede llegar hasta las aspas de la turbina.

Las corrientes de aire y amoníaco comprimidas y calentadas van a una operación de doble mezclado, operación basada sobre orificios, el aire (89 a 90% por volumen) pasa axialmente a través de una sección de tubo, mientras el amoníaco (10 a 11% por volumen) entra radialmente dentro de la co--

corriente a través de los agujeros perforados; la corriente combinada pasa a través de otros orificios para mayor mezclado. - Este doble arreglo incurre a caídas de presión alrededor de 5psi.

La mezcla de amoníaco-aire entra entonces al convertidor y fluye a través de una malla catalítica de platino, donde la corriente de amoníaco se quema muy rápidamente a NO y H₂O a 1680°F y 9atm. Una serie de tanteos determinan la relación óptima de amoníaco/aire y la temperatura de la reacción.

Los productos calientes de la reacción y el exceso de aire salen del convertidor y pasan a través de cambiadores que proveen el aire precalentado para la oxidación del amoníaco, los gases de desecho producen vapor secundario para la turbina de 4000Hp y para ser exportado a la Mississippi Chemical's por medio de un colector de vapor. Estas etapas representan otra fracción del proceso: los cambiadores de calor están unidos uno contra otro formando una línea larga. Aunque más -- usual para la expansión es el arreglo agrupado el cual se hace más económico no solamente en espacio y tubería sino también en cabezas de cambiadores, además permite recobrar mayor cantidad de calor y promueve la oxidación de óxido nítrico a dióxido de nitrógeno antes de que la corriente en proceso se condense.

Después pasa a través de un filtro de lana de vidrio que recubre al platino desprendido de la malla catalítica que se pierda o desvíe de la corriente del proceso.

El gas del proceso parcialmente enfriado pasa --

que el gas del final es una corriente incolora consistente --
principalmente de nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono.

La corriente ahora purificada se puede dirigir --
con seguridad a la turbina de expansión para recobrar poten--
cia y ayudar en el manejo del compresor principal. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Fig. 9 (Apéndice ---
"A"). Un sobrecalentador de vapor (que no se muestra en el --
diagrama) se instala entre el quemador catalítico y el expansor para reducir la temperatura del gas de residuo al nivel --
requerido para la operación apropiada de la turbina expansora del gas.

El quemador catalítico, previene la contamina---
ción de NO_2 a la atmósfera y también incrementa la vida del --
expansor, porque el gas de residuo no lleva ácido nítrico que
puede eventualmente despojar a la turbina de sus aspas.

c).- Producto.-

Se obtiene un ácido que tiene una concentración
de 58% y que se usará primeramente para fabricar nitrato de --
amonio.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Mississippi Chemical Corp, Yazoo City, Miss.

Farmers Chemical Ass. Inc., Tyner, Tenn.

del cambiador de calor a un enfriador-condensador de coraza-tubo de diseño especial.

Aquí se puede poner en vez de las unidades de cascada familiares, un cambiador de calor de coraza y tubo, porque éste se dice que ofrece mejor transferencia de calor.

Algo de ácido débil se forma tan pronto como el agua que es un producto secundario de la oxidación de amoníaco se condensa y absorbe una porción del dióxido de nitrógeno. Este ácido débil se separa y alimenta a una charola intermedia de la torre de absorción, mientras la fracción del gas entra por los fondos.

El absorbedor es de 10.5ft de diámetro, 70ft de altura y contiene 37 charolas. Las 4 charolas del fondo trabajan como blanqueadoras para despojar al producto ácido de los óxidos de nitrógeno no reaccionantes, las otras charolas son de absorción, equipadas con espirales enfriadores donde reacciona el dióxido de nitrógeno con agua para formar el ácido nítrico.

El ácido nítrico de cerca de 58% de concentración deja el fondo de la torre, mientras el gas de residuo, principalmente nitrógeno se transfiere por el tope de la torre y se calienta a 950°F a contracorriente con vapor que pasa a través de la coraza de los cambiadores de calor que enfrían los productos de reacción, éste se usa para manejar la turbina del compresor. El contenido de óxidos de nitrógeno de este gas es de 0.1%. El gas de residuo siguiente va a través de un quemador catalítico que usa gas natural o amoníaco como combustible. Esta combustión reduce los óxidos residuales de nitrógeno así

2.- Hoko.

a).- Alimentación.-

Amoníaco y aire.

b).- Descripción del Proceso.-

Este proceso a presión para la producción de ácido nítrico concentrado y diluido, no requiere de agentes deshidratantes, tales como ácido sulfúrico o nitrato de magnesio para la parte en la que se produce el ácido concentrado, por lo que es más económico y la planta necesita menos mantenimiento.

De acuerdo a los precios ordinarios de vapor, electricidad, amoníaco y platino, se ha decidido ya sea una planta a una presión mediana (aproximadamente 4.5atm.abs.) u otra con una presión elevada (aproximadamente de 8.5atm.abs.)- que es más económica.

Toda el agua de reacción disponible del proceso se trabaja hasta ácido diluido y concentrado.

Así el límite tope de la porción Hoko que se produce está fijado y es del 60% de la cantidad de ácido total. - La aplicación de medios eliminadores de agua hacen posible una porción mayor idéntica que la de Hoko, hecha bajo estos límites cualquier porción deseada de Hoko se puede producir.

El amoníaco y el aire se convierten a presión sobre un catalizador de platino-rodio en un elemento de combustión para formar el óxido nítrico. En el enfriamiento inferior de los gases en los intercambiadores de calor y un calentador con los gases de desecho, gran cantidad del agua de combustión se condensa como ácido débil. Este ácido se usa para fabricar ácido diluido por absorción química en una torre de absorción.

La parte principal del ácido producido se desvenena con aire y los óxidos nítricos que permanecen en el gas se reoxidan y se separan por absorción física. El gas sobrante que aún permanece, contiene aproximadamente 200ppm de $\text{NO} + \text{NO}_2$.

El ácido concentrado disuelto con tetróxido de dinitrógeno se alimenta a la columna de blanqueo donde se separa el dióxido de nitrógeno. El dióxido de nitrógeno se condensa en los licuadores y se alimenta a la autoclave, donde a elevada presión reaccionan con el oxígeno para formar ácido nítrico. Como el ácido producido contiene exceso de tetróxido, éste también se alimenta a la columna de blanqueo. El producto final es un ácido puro y claro de alta concentración. El diagrama de flujo se muestra en la Fig. 10. (Apéndice "A").

c).- Producto.-

La conversión total de amoníaco a ácido nítrico es de 94%. Obteniéndose un ácido concentrado (98 a 99%) de alta pureza y menos concentrado (arriba del 65%) a partir de amoníaco y oxígeno del aire.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Desde 1916 más de 100 plantas de ácido nítrico diluido y desde 1925 más de 50 plantas de ácido nítrico concentrado han sido reemplazadas por Pintsh Bamag en diferentes países.

3.- DuPont.

a).- Alimentación.-

Amoníaco líquido anhidro y aire.

b).- Descripción del Proceso.-

Los procesos a alta presión son los más popula--res en los Estados Unidos, donde el costo del amoníaco y plati no es comparativamente más bajo que en Europa. Todos estos pro cesos operan a una presión de 8atm. Los procesos más conocidos son de C&I, Chemico y DuPont. Esos procesos son básicamente si milares. (Un diagrama de flujo se muestra en la Fig.11. (Apéndice "A"). Usan presión alta en un solo convertidor y una sola - columna suficiente para plantas de tamaño grande. Los converti dores operan alrededor de 900°C ó más. Como se puede ver en - la figura los arreglos para el recobro de calor para esas plan tas son algo diferentes de los procesos a presión baja y media. El aire del convertidor se calienta a una temperatura compara tivamente alta, alrededor de 270°C y por la alta presión los - gases de residuo, pueden calentarse a una temperatura alta an tes de la expansión.

El consumo de potencia depende del sistema de re cuperación empleado. La planta se puede diseñar para proveer - vapor balanceado o en exceso.

El amoníaco se oxida catalíticamente con el aire a 120psig., para obtener el monóxido de nitrógeno y posterior mente el dióxido de nitrógeno, los cuales se absorben en agua para formar el ácido nítrico.

Las reacciones son:





El amoníaco líquido se envía del tanque de almacenamiento a el vaporizador por una bomba centrífuga de 4 etapas a una velocidad controlada automáticamente por la presión del vaporizador. El calor que utiliza el vaporizador se suministra por los gases calientes del proceso. El amoníaco vaporizado se libera de algunas trazas de aceite en un absorbedor de aluminio pasando posteriormente por un sobrecalentador, una válvula de control manual y un filtro de fibra de vidrio hasta una unidad de mezclado. En este punto se encuentra con una corriente de aire para el proceso de un compresor centrífugo - - (Brown Boveri de 7000Hp, de 9 etapas). El compresor tiene enfriadores entre las etapas, se mueve parcialmente por un condensador de turbina (Bellis and Marcom) y parcialmente por una turbina de gas (Brown Boveri) que opera con los gases de salida. El aire entra al compresor a través de un filtro para limpiarlo de aceite, después se envía a 120psig a un segundo filtro tipo tela y por último, hacia el calentador de aire donde se calienta a la temperatura apropiada para la combustión del amoníaco. Una corriente secundaria de aire sale de la corriente principal, después del filtro esa corriente se usará para blanquear en la columna de absorción. La corriente principal de aire entra a las unidades de mezclado y después se precalienta con los gases que salen del convertidor. La mezcla de aire-amoníaco, conteniendo casi el 10% de amoníaco en volumen, reacciona en un convertidor que tiene una malla catalítica de platino

rodio (10% de rodio) y que opera a 114.7psia., para dar óxido nítrico según la reacción:



Como la reacción es altamente exotérmica, se requiere de agua de enfriamiento.

Las reacciones paralelas que involucran una degradación del amoníaco a nitrógeno que pueden ocurrir son:



La temperatura de operación en el catalizador es ta dentro del intervalo de 930 a 960°C que ha sido la encontra da para la mejor eficiencia en la conversión sin pérdidas exce sivas de catalizador, debidas al rompimiento mecánico y volabi lidad. Algo del catalizador perdido en esta forma se recobra en un filtro de fibra de vidrio.

Se usa un expansor que opera en el gas de salida caliente para recobrar el potencial de energía que lleva el gas de desperdicio.

Los gases convertidos se enfrían a 530°C, par cialmente por la entrada de aire de proceso y parcialmente por los gases de desecho de la torre de absorción, en un cambiador de calor que se encuentra localizado inmediatamente bajo el convertidor. Subsecuentemente, se extrae calor en una caldera de recuperación en un precalentador de los gases de salida y en el vaporizador de amoníaco, pero antes los gases entran a un enfriador de serpentín con agua como medio enfriante. Duran

te las etapas de enfriamiento, las reacciones que ocurren como una consecuencia de la temperatura baja y presión alta son:



Hay suficiente oxígeno en el gas para permitir a rriba del 90% de conversión de óxido nítrico a peróxido de nitrógeno antes de salir del enfriador y entrar a la base de la columna de absorción. El ácido nítrico al 50% de concentración aproximadamente, se encuentra condensado en el enfriador, éste se bombea con aire al plato apropiado de la columna.

La columna de absorción contiene una serie de -- platos de cachucha provistos con serpentines de enfriamiento.-- El agua empleada para enfriar se usa subsecuentemente para dejarse caer en forma de cascada sobre el serpentín enfriador y para el condensador de vapor junto a la turbina compresora de vapor. Los gases que ascienden se encuentran con la corriente de flujo que desciende de la corriente condensada, la cual entra por el tope de la columna a través de un medidor de flujo. En la base de la columna el ácido producido es del 57 al 58%, el cual se encuentra a contra-corriente con el aire que lo -- blanquea a la salida. Los óxidos de nitrógeno disueltos se recirculan para mayor oxidación del óxido nítrico. El ácido producido se almacena en 3 tanques de acero inoxidable de 40,000-gal.

Los gases de residuo contienen trazos de óxidos de nitrógeno que pasan del tope de la columna a un separador -- donde al entrar se rocía ácido que extrae a los óxidos. Estos

se han calentado a su paso a través del precalentador y el convertidor cambiador de calor, entrando al eliminador de humos a una temperatura aproximada de 450°C , esta unidad es la caldera de recuperación vertical, (dentro del tope de la cabeza se monta un material catalítico. La composición de este catalizador suministrado por Catalytic Combustion Corp, no ha sido revelado, pero es de esperarse que sea una mezcla de metales nobles depositados en una forma activa o una aleación de níquel). Los gases refinados se esparcen dentro de los gases de desecho antes de que éstos se encuentren con el catalizador en una cantidad suficiente para lograr que permanezcan libres de oxígeno (2 al 3%) y reduzca los óxidos de nitrógeno a nitrógeno. La combustión se lleva a cabo sobre el catalizador a una temperatura de 850°C dependiendo del contenido de oxígeno. Los gases calientes que salen del catalizador se enfrían en la caldera de recuperación entrando a la turbina de gas a 480°C y 80psig. Después de recobrar la energía, los gases que son prácticamente incolores se sueltan a la atmósfera a través de una chimenea.

Teniendo una atención cuidadosa en el diseño, se puede obtener como resultado una planta tal que sea autosuficiente con respecto a la potencia. Todos los esfuerzos han sido realizados para recobrar calor de los gases calientes que dejan el convertidor y lo hacen aprovechable como vapor y como energía en el gas de residuo que entra en la turbina de gas. Aún el agua alimentada a las calderas de recuperación es precalentada en una chaqueta que está alrededor de la coraza del convertidor.

Bajo condiciones de operación normal, casi $2/3$ de la potencia requerida para mover el compresor se suministra por la turbina de gas, el $1/3$ sobrante se utilizará para producir vapor secundario a 200psig y 540°F en las dos calderas de recuperación. Para arrancar la turbina de vapor se abastece -- con vapor de los calentadores de la fábrica. La planta está totalmente instrumentada y se para automáticamente si el proceso se encuentra en ciertas condiciones no deseadas.

c).- Producto.-

La unidad normal DuPont está construída normalmente para producir de 50 a 55ton de ácido nítrico 100%/día. - El producto actual depende de la velocidad de operación, de la presión del sistema y de la temperatura del agua de enfriamiento. Productos en exceso de 90% son normalmente realizados.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Fisons Ltd., en Stanford-le-Hope.- T.V.A., Muscle Shoals, Ala.- Rubicon Chemicals, Geismar, La.- Mississippi River Chemicals en Selma Miss., y otras instalaciones comerciales.

4.- Sumitomo.

a).- Alimentación.-

Amoníaco y aire, compuestos químicos y oxígeno no son necesarios.

b).- Descripción del Proceso.-

La Fig.12.(Apéndice "A"), muestra el diagrama de flujo del proceso, en el cual el aire se suministra a través de un filtro al compresor, donde se comprime a 8 ó 9 atm. El aire comprimido se mezcla con amoníaco gaseoso para formar una mezcla de 9 a 10% de amoníaco a una temperatura de 150-250°C.- Esta mezcla de gas pasa por un filtro y después al quemador de amoníaco. Se usa como catalizador una gasa de platino y rodio de malla 80-150, la cual se encuentra en el tope del quemador donde el amoníaco se oxida a ácido nítrico. La reacción tiene lugar entre 850-900°C con una producción del 95 al 97% de NO.

El gas oxidado pasa a través de la caldera de recuperación, del calentador de los gases de desecho y del economizador. Después se enfría a 200°C, este ácido nítrico diluido entra al descomponedor-condensador. El ácido nítrico precondensado (60-65%) del rectificador del ácido nítrico diluido y el agua de salida del condensador se suministran al tope del descomponedor-condensador de ácido nítrico diluido y son reconstituidos en NO₂ y agua al mismo tiempo el vapor de agua en el gas oxidado se condensa y se extrae. Después que sale el ácido nítrico diluido del descomponedor-condensador el gas oxidado se mezcla con el aire. La mezcla gaseosa se enfría a 30-40°C en el condensador el NO se oxida a NO₂ y el vapor de agua residual se extrae. Se obtiene un ácido de 30% a una temperatura -

de 100-120°C en los fondos del descomponedor-condensador. Este ácido nítrico se alimenta al tambor de flasheo donde se flashea a una presión reducida. Entonces, el vapor del ácido del flasheo se envía al rectificador del ácido nítrico diluido - mientras, el ácido enfriado se regresa al descomponedor-condensador. El ácido vaporizado se encuentra entre 60-65% y se recircula al descomponedor-condensador para la redescomposición.

El gas del condensador enfriador se alimenta a la tapa de enmedio del absorbedor de venteo y se mezcla con ácido nítrico al 70% en el tope. El NO del gas se oxida casi completamente a NO₂, dirigiéndose al absorbedor de NO₂ donde se lava con ácido nítrico a 0-20°C produciéndose así un humo rojo de ácido nítrico conteniendo del 20-30% de N₂O₄. Después el gas alcanza la parte superior del absorbedor de N₂O₄, éste se lava con agua para remover el NO₂ residual y los humos de ácido. Cuando el gas sale del absorbedor, contiene menos del 0.2% de (NO + NO₂). El ácido nítrico diluido producido en la parte superior del absorbedor, se encuentra en el rectificador de ácido nítrico diluido y se descompone en el descomponedor-condensador.

El humo del ácido nítrico del absorbedor de N₂O₄ se envía al tope del desorbedor de N₂O₄. El aire se suministra por la parte inferior para extraer el N₂O₄ del ácido nítrico. El N₂O₄ separado y el aire entran al reactor juntos. Estos producen ácido nítrico por reacción con agua en el ácido nítrico diluido del absorbedor de venteo. El ácido nítrico producido en el reactor tiene diferentes concentraciones dependiendo de

las condiciones de operación. Por ejemplo: cuando se usa ácido nítrico diluído de 60-70%, se puede obtener ácido nítrico del 80-90%. Como el ácido nítrico contiene una gran cantidad de N_2O_4 , se envía al tope del desorbedor de N_2O_4 con los humos de ácido nítrico del absorbedor de N_2O_4 y éste se extrae con aire dando como resultado ácido nítrico menos colorido de una concentración de 80-90% en el fondo del desorbedor. Una parte del ácido nítrico se recircula como absorbente, pero el resto se encuentra por medio de rectificaciones, hasta alcanzar un producto de una concentración de ácido nítrico mayor del 95%.

De otra manera el gas de venteo del reactor entra al fondo del absorbedor de venteo. El N_2O_4 en el gas de venteo se absorbe con ácido nítrico diluído, el cual se suministra al tope del absorbedor de venteo y se recircula después al reactor. El último gas de salida del absorbedor de venteo, el que contiene un poco de NO_2 no absorbido, se envía al absorbedor de N_2O_4 para recobrar el NO_2 .

El gas de desecho del absorbedor de N_2O_4 se precalienta y pasa a través de los gases de desecho del calentador. Al salir se envía al quemador de los gases de desecho, donde los óxidos de nitrógeno se descomponen y se extraen. Antes de soltar los gases de salida del quemador a la atmósfera, se envían a una turbina de gas para recobrar la potencia del gas para mover la compresora de aire.

Como se describe arriba, la absorción y desorción del N_2O_4 se llevan a cabo bajo la misma presión. Así la potencia para manejar la circulación de absorbentes es considerablemente reducida. Además la desorción de N_2O_4 en el aire se

puede realizar a baja temperatura y los gases de desecho se -- pueden usar efectivamente como una fuente de calor para la desorción.

Como en este proceso, el ácido nítrico se sintetiza a una presión aproximada a la misma de la desorción del H_2O_4 , el cual desorbido se puede enviar directamente al reactor de ácido nítrico.

c).- Producto.-

Se obtiene ácido nítrico de concentración al 98%

Procesos a Presión Combinada.

1.- La Grande Paroisse.

a).- Alimentación.-

Amoníaco y aire.

b).- Descripción del Proceso.-

Este proceso es un desarrollo de Sociétés Chemi-- que de la Grande Paroisse, combina la eficiencia de conversión a presión media y la eficiencia de absorción de plantas a alta presión. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Fig 13.(Apéndice "A"). El aire se filtra y comprime a 3.5atm.abs., filtrando de nuevo y entonces se mezcla con amoníaco filtrado y sobrecalentado antes de entrar al convertidor. Los gases nitrosos calientes pasan a través de la caldera de recuperación montada directamente debajo del convertidor y entonces primero son enfriados por los gases de residuo en un cambiador de calor con el calentador del agua de alimentación antes de entrar a las torres de oxidación. El gas que deja la torre de oxidación, se enfría con agua y se comprime a 7atm.abs., en un compresor de gas nitroso. El gas a alta presión de este compresor se enfría con el gas de residuo y entonces pasa a través de -- dos o más torres de oxidación antes de entrar a las columnas de absorción. Las torres de oxidación son enfriadas por un flujo de agua sobre ellas. La columna de absorción es de charolas de burbuja con enfriadores en espirales, en ciertas secciones. El aire para el blanqueador se toma del aire liberado del compresor. Este aire entra a la torre de oxidación primaria, después de dejar el blanqueador. Una eficiencia alta en la absorción se puede alcanzar (de 99%) y eficiencias totales de jus-

to abajo de 96% se reportan para este proceso. Varias plantas de este proceso han sido contruidas en Francia. Para una planta de 140ton/día un solo convertidor con un diámetro de 9ft. - 10in., se usa con 4 capas de catalizador. La torre de absorción es de 60ft de altura y 9ft.10in de diámetro. Los compresores de aire y gas nitroso están unidos a la misma flecha como la turbina de vapor y la turbina de expansión del gas de residuo.

c).- Producto.-

Se informa que las concentraciones del ácido son del 705 para este proceso.

2.- Uhde.

a).- Alimentación.-

Amoníaco anhidro, aire y agua natural.

b).- Descripción del Proceso.-

Este proceso fabrica ácido nítrico por la oxidación catalítica de amoníaco a óxido nítrico con una oxidación subsecuente y absorción de óxidos de nitrógeno en agua.

En el proceso, el amoníaco líquido se vaporiza, se sobrecalienta y mezcla con aire comprimido previamente, --- siendo alimentados al quemador de amoníaco. El aire comprimido se suministra por una compresora centrífuga movida por un ex pansor de gas con una potencia compuesta que proviene de un mo tor eléctrico o alternativamente por una turbina de vapor. La mezcla de reacción consiste de 10.5% de amoníaco en volumen, - el que es oxidado en una malla catalítica de platino-redio pa ra producir óxido nítrico. La reacción es altamente exotérmica y tiene lugar a una temperatura de 1710 a 1715°F, cuando los - reactivos han sido precalentados a 450°F. El 95% de amoníaco - se convierte a óxido nítrico, el resto se consume por reaccio- nes secundarias paralelas.

Los gases de reacción del quemador son enfriados sucesivamente por calentamiento del gas sobrante para el expan sor, generando vapor con el calor desprendido en el calentador y finalmente se condensa parcialmente en el condensador-enfria dor antes de ser alimentado al absorbedor de ácido nítrico. El calor adicional se extrae con un tren de intercambiadores por la oxidación de casi el 50% de óxido nítrico a dióxido de ni-- trógeno. Las pérdidas de platino son minimizadas filtrando los

gases de reacción. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Fig 14. (Apéndice "A").

La alimentación a las torres de absorción consiste de ácido nítrico débil y ácido gaseoso parcialmente oxidada. En el absorbedor, el ácido nítrico se oxida completamente a dióxido de nitrógeno y se absorbe en agua para formar ácido nítrico. La alta presión favorece la absorción, (de 7.5 a 8 atm.-abs.). En el diseño del absorbedor del ácido nítrico se debe tener cuidado y tomar providencias debido al tiempo de residencia, puesto que la reacción de oxidación del monóxido de nitrógeno es lenta. Se provee de un enfriador interno de serpentín como una parte integral de la torre para mantener la temperatura de absorción a 100°F ya que desde la oxidación del ácido nítrico a la absorción del dióxido de nitrógeno son exotérmicas. El ácido nítrico producido se blanquea con aire secundario del compresor, para extraer el óxido disuelto y obtener agua blanda como producto, las concentraciones del ácido de 55 a 60% se pueden lograr ajustando la composición del agua en el absorbedor.

El gas de desecho del absorbedor se precalienta con el gas que sale de la turbina expandido en el gas sobrante del precalentador. El gas de salida precalentado se calienta a 950°F en el calentador del gas de desecho y expandido a través de la turbina para recobrar energía. El gas de desecho se enfría aún más en el precalentamiento del gas de salida del absorbedor del ácido nítrico antes de ser soltado a la atmósfera

c).- Producto.-

La conversión total de amoníaco a ácido nítrico

es de 93.5%, obteniéndose ácido nítrico con una concentración de 55 a 60%.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Coop Farm Chemicals. Lawrence, Kansas y algunas instalaciones europeas.

Tratamiento de los Gases de Residuo.

Los gases nitrosos son tóxicos y una concentración de 10ppm., en la atmósfera constituye un peligro a la salud. Concentraciones de 100ppm., o más pueden ser fatales. Además los gases nitrosos en la atmósfera son una fuente de corrosión ya que ellos se convierten en ácidos durante el tiempo de lluvia. Hay por lo tanto varias restricciones en la concentración de gas nitroso de los gases de residuo que son descargados a la atmósfera.

Las concentraciones permisibles varían de acuerdo a la altura del punto de salida del pulverizador. Concentraciones ligeramente altas obligan a tener chimeneas de mayor altura*. En la mayoría de los casos los gases de residuo son diluidos con aire, por medio de un ventilador en la base de la chimenea o un tubo venturi cerca del tope, antes de la salida a la atmósfera. Sin embargo donde hay limitaciones muy estrictas sobre la concentración de la corriente o donde las economías son favorables, los gases de residuo se pueden tratar para recuperar o reducir los óxidos de nitrógeno. Por ejemplo, los gases se pueden limpiar con solución caústica o una similar. Siendo una simple neutralización de la solución fluyente formada. Otro método efectivo es la reducción de gases nitrosos en los gases de residuo por combustión con un combustible disponible en presencia de catalizador. La Fig. 15 (Apéndice "A") muestra los principios generales de un sistema de reducción típico de los gases de residuo. El reactor contiene una cama catalítica la cual puede ser de paladio (Pd) de 1/4 in., o esferas que contienen alumina o platino entrelazados dentro de una

malla en combinación con otros metales disponibles.

Normalmente los gases de residuo se pueden precalen-
tar antes de entrar al reactor. El combustible puede ser gas na-
tural, hidrógeno, monóxido de carbono o algún otro disponible.-
Como un resultado de la combustión en el reactor la temperatura
de los gases de residuo sube a 130°C por cada 1% de oxígeno con-
sumido, incluyendo el oxígeno en los gases NO y NO₂. Normalmen-
te se mantiene una temperatura catalítica de 800°C en los reac-
tores. El calor de reacción se recobra en el precalentador de -
los gases de residuo y en las calderas de recuperación u otras
unidades de recobro disponibles antes de que los gases pasen a
la turbina de recobro. Con esas unidades, la concentración de -
gas nitroso en los gases de residuo se reduce normalmente abajo
de 50ppm.

Tal que el color café de los gases de residuo es de-
bido a su contenido de NO₂, en algunos casos la reducción par-
cial de NO₂ a NO es considerado suficiente para volver los ga-
ses de residuo defectuosos.

*Tabla "1".

100% HNO ₃ ton/día.	Altura de la chimenea recomendada ft.
175	180
350	250
530	300
700	350
1050	400

1.- Condiciones Generales de los Procesos Principales:

Nitrato de Amonio.- Este se produce por la neutralización del ácido nítrico con amoníaco y subsecuentemente hay una concentración de la solución. Detalles de los principales procesos formados son dadas más adelante; las reacciones básicas son las siguientes:

A).- Neutralización.

La neutralización del ácido nítrico con amoníaco se realiza en un reactor que se mantiene a una temperatura menor de 293°F, debido a la descomposición del nitrato de amonio y dependiendo del proceso estará a presión alta o a presión atmosférica.

La reacción básica de neutralización es:



B).- Concentración.

La concentración de la solución formada en algunos procesos se ayuda con el calor de reacción. Esta se lleva a cabo en un evaporador al vacío que se debe mantener bajo ciertos intervalos de temperatura, debido a que el peligro de explosión del nitrato de amonio crece con la temperatura.

Las máximas temperaturas alcanzadas en los diferentes procesos están en función de la concentración y son:

320°F (98.5% solución de nitrato de amonio) proceso de perlado

284°F (95% solución de nitrato de amonio) proceso de granulación.

149°F (80% solución de nitrato de amonio) procesos de cristalizado y en hojuelas.

2.- Procesos de Nitrato de Amonio.

Los procesos industriales de nitrato de amonio -- disponibles, se pueden clasificar en cuatro grupos, dependiendo de la forma del producto final:

- a).- Procesos para Nitrato de Amonio Perlado:
Girdler y Kaltenbach.
- b).- Procesos para Nitrato de Amonio Granulado:
Montecatini.
- c).- Procesos para Nitrato de Amonio Cristalizado:
TVA y el de la Lion Oil Company.
- d).- Procesos para Nitrato de Amonio en Hojuelas:
Stengel.

Y el proceso Stengel cuyo producto final está fundido y se puede trabajar para obtenerlo en todas las formas antes mencionadas.

Procesos para Nitrato de Amonio Perlado.

1.- Girdler.

a).- Alimentación.-

Amoniaco y ácido nítrico.

b).- Descripción del Proceso.-

En la producción del nitrato de amonio, el amoníaco vaporizado por el vapor del neutralizador se rocía dentro y a lo largo de éste con ácido nítrico, éstos se controlan individualmente para dar una neutralización con agitación, tan completa como sea posible. Bajo operación normal una solución de 83 a 85% de nitrato de amonio se puede alcanzar si se permite que el calor de neutralización evapore el exceso de agua. Después la solución se envía al tanque de almacenamiento.

Antes de solidificar la solución se bombea a un evaporador al vacío donde debido a una evaporación final, aumenta la concentración al 95% y se hace en la parte superior del evaporador por medio de una cascada de película colocada en el tope de una torre de perlado cuya altura es de 208ft.

El proceso de perlado para la solidificación es de la Canadian Patents, Ltd. La solución al 95% se bombea a la cabeza de la torre de perlado y se rocía a contra-corriente con el aire que entra por la parte inferior de la torre impulsado por un ventilador. La distancia que cae libremente es más de 100ft. La disolución se enfría lo bastante para solidificarse formando pelotas redondas o perlas húmedas con un tamaño -- que permanezca dentro de los límites deseado. Se pierde un poco de humedad y la sal final contiene todavía el 5% de agua.

Las perlas son removidas del fondo de la torre y

alimentadas a un secador rotatorio tipo horno. Las perlas se pasan a través de un enfriador rotatorio usando aire no calentado. En este punto el contenido de humedad de la mezcla es de 0.1%, los polvos del enfriador se recolectan en un ciclón húmedo y la solución eventualmente se regresa al neutralizador.

Después del enfriamiento las perlas se seleccionan por el tamaño de partícula, con mallas metálicas o cribas y el tamaño superior e inferior se envía a un colector y se regresa al neutralizador. El producto intermedio, es decir las perlas de tamaño seleccionado se recubren con un baño de tierras diatomáceas o con 4% en peso de arcilla para evitar que se apelmacen durante el almacenamiento.

El diagrama de flujo del proceso se muestra en la Fig. 1. (Apéndice "B").

c).- Producto.-

La conversión total de amoníaco a nitrato de amonio es del 95%, dando como resultado un nitrato de amonio con un contenido mínimo de 33.5% de nitrógeno en peso y es casi 2.25 toneladas de fertilizante/tonelada de amoníaco alimentada.

d).- Instalaciones Comerciales.-

La primer Girdler inició su operación para Mississippi Chemical Company, Yazoo City, Miss., en 1951, con una capacidad de 140ton/día. Una segunda instalación con una capacidad de 330ton/día ha sido montada para operar con Cooperative Farm Chemical Association, Lawrence, Kan. Además en la California Chemical Corp.- Chevron Chemical Co., (dos plantas).- Kretona Chemical Corp.- Cubana del Nitrógeno, S. A., Matanzas, Cuba.- Fertilizantes del Istmo, S. A., Minatitlán, México.-

Armour Agricultural Chemical Co.- Fertilizantes de Centro América, Puntarenas, Costa Rica.- Société Chimique de la Grande - Paroisse, Mointor de Bretagne, Francia.- Hawkeye Chemical Co.- Central Nitrógeno Co.- Oesterreichische Sticstoffwerke A. G., Linz, Austria.- Société de Prouidite Chimiques d'Auby, La Pallice, Francia.- Illinois Nitrogen Corp.- Cía. Organizadora de Fertilizantes de Iberia, S. A., Castellón, España.- Solar Nitrogen Chemicals Inc.- Western Cooperative Fertilizers Ltd, -- Calgary, Alberta Canadá.- Société de Produits Chimiques d'Auby Sete, Francia.- Barton de Lion Oil Co., cerca de New Orleans, - La.

La capacidad total instalada es de más de 4500 -- ton/día.



2.- Kaltenbach.

a).- Alimentación.-

Amoníaco y ácido nítrico.

b).- Descripción del Proceso.-

En este proceso el ácido nítrico se neutraliza en un reactor a presión, lo que permite que el vapor obtenido en la reacción exotérmica se pueda usar, mientras que en el -- proceso atmosférico no. La presión usada es tal, que la concentración del producto es arriba de 95% sin la necesidad de vapor extra. Es por lo tanto posible reducir el consumo total de vapor abajo de 160kg/ton de nitrato de 100%. Se usa un exceso de amoníaco, el cual incrementa considerablemente la estabilidad del nitrato de amonio bajo las condiciones del proceso. Un sistema de recuperación de amoníaco permite que el nitrógeno -- producido de la reacción de neutralización exceda al 99.5%.

La solución de nitrato de amonio se concentra -- arriba de 99.7% en un evaporador al vacío antes de la granulación, lo cual tiene considerables ventajas sobre la granulación de 94 a 97%. El producto puro recirculado y el material de relleno, necesario para el grado nebuloso del producto final del valor deseado, se mezclan con la solución pura y la -- mezcla se concentra en un evaporador final. A la salida de este equipo, la sal fundida que tiene menos de 0.2 a 0.4% de agua se granula por perlado y cristalización en una torre, donde el aire enfriante circula a contra-corriente. Así, el capital invertido es menor (el perlado puede ser llevado a cabo en torres inferiores), el rendimiento se incrementa por la reducción de pérdidas en la granulación y en las etapas de secado.

El producto final es de calidad superior, más compacto y perlas homogéneas se obtienen con mejores características de almacenamiento.

El perlado se lleva a cabo usando un sistema estático más rápido que una turbina rotatoria. En esta forma se obtiene una distribución de perlado de tamaño limitado y solamente 2% de las perlas (de 1 a 3mm) admitidas, son recirculadas. Resultan gránulos altamente esféricos y lisos, la ausencia de un raspador en el fondo de la torre evita un perjuicio a los gránulos.

Las perlas solidificadas se colectan en el fondo de la torre, se tamizan, enfrían en una cama fluidizada y se recubren en la superficie si es necesario, para proteger las perlas contra los efectos de almacenamiento alrededor de temperaturas alotrópicas de 32°C.

Una reciente ventaja es la técnica de perlado calibrado, por el que todas las perlas producidas tienen el mismo diámetro. Este sistema se puede adaptar para cualquier sustancia perlable.

El diagrama de flujo del sistema semuestra en la Fig. 2. (Apéndice "B").

c).- Producto.-

Se obtiene nitrato de amonio con una concentración de 98.5% y con un contenido de nitrógeno que varía de 20.5 a 34.5% de acuerdo a los requerimientos de los clientes y el contenido de humedad residual de 0.2 a 0.4%. Además son partículas perladas de tamaño consistente (2± 0.25mm) las que son esféricas y muy duras. Este nitrato se aplica para ferti-

lizante.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Kaltenbach & Cie. París.

Procesos para Nitrato de Amonio Granulado.

1.- Montecatini.

a).- Alimentación.-

El ácido nítrico al 53% en peso y amoníaco gaseoso puro. Para la regulación del contenido de nitrógeno en el producto se le adicionan diluyentes al producto, tales como -- piedra caliza en proporción, de acuerdo con el tipo de producto deseado.

b).- Descripción del Proceso.-

El ácido nítrico y el amoníaco reaccionan en fase líquida a una temperatura no mayor de 293°F (punto de fusión del nitrato de amonio), a presión atmosférica. El amoníaco gaseoso entra al saturador a una presión leve de 7 a 11psi y el calor de reacción se recobra como vapor, éste se usa en -- concentradores subsecuentes de una sola etapa, donde el producto, es decir la solución es concentrada de 93 a 98% para la obtención del producto final sólido. La concentración puede realizarse siguiendo dos sistemas: concentración al vacío o a presión atmosférica con la ayuda de una corriente de aire caliente. En último caso la solución se mantiene a temperaturas abajo de su punto de ebullición. La siguiente etapa es la granulación, la cual se puede lograr de la solución concentrada, del producto en forma sólida. La granulación también se puede realizar por medio de dos diferentes sistemas, es decir, por medio de un mezclador de tornillo y un tambor de secado por granulación, la unidad se complementa con otros accesorios del equipo como tamices, transportadores, elevadores, etc. El segundo sistema, principalmente consiste de un plato rotatorio inclinado --

sobre el cual la solución caliente se rocía, también en este caso el equipo auxiliar que completa esta unidad consiste de un enfriador, tamiz vibratorio, transportadores, etc.

En ambos casos el producto obtenido es de una calidad superior, se puede manejar fácilmente, no se apelmasa y puede almacenarse en grandes volúmenes por largos períodos de tiempo.

El diagrama de flujo del sistema se muestra en la Fig. 3. (Apéndice "B").

c).- Producto.-

Nitrato de amonio puro conteniendo 34.5% de nitrógeno para usos técnicos o un producto con una calidad de fertilizante, con diferentes contenidos de nitrógeno, dentro del intervalo de 20 a 26%.

d).- Instalaciones Comerciales.-

34 plantas se han construido en doce diferentes países por Montecatini, para la producción de nitrato de amonio, usando este proceso a razón de 1,340,000 toneladas métricas/año.

Procesos para Nitrato de Amonio Cristalizado.

1.- TVA.

a).- Alimentación.-

Acido nítrico y amoniaco en aguas madres.

b).- Descripción del Proceso.-

El nitrato de amonio se forma en un neutraliza--
dor al vacío. El calor desarrollado en la reacción se usa para
evaporar el agua. El diagrama de flujo del proceso se muestra
en la Fig. 4 (Apéndice "B").

El flujo principal pasa por un tanque agitador y
a un cristizador al vacío. La solución entra al cristaliza--
dor a una temperatura de 125°F.

La solución al vacío se enfría a 97°F, formando--
se los cristales y nitrato de amonio diluido que pasa a una --
centrífuga. Las aguas madres se recirculan primero al absorbe--
dor de amoniaco y de aquí al concentrador.

Los cristales se tratan en un secador rotatorio,
son enfriados, cubiertos y empacados.

c).- Producto.-

Se obtiene nitrato de amonio cristalizado con -
33.5% de nitrógeno.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Tennessee Valley Authority Wilson Dam, Ala.-

Iceland de Aburdarverksmidjan H. F.

2.- Lion Oil Company.

a).- Alimentación.-

Acido nítrico y amoníaco.

b).- Descripción del Proceso.-

Consiste meramente en la neutralización del ácido nítrico con amoníaco y evaporando la porción de agua que resulta en la formación del ácido, obteniendo una solución con una concentración del 82%. El equipo para manejar el ácido nítrico y la solución del nitrato de amonio, con excepción de las líneas que conducen el nitrato, el proceso de almacenaje y la planta de almacenamiento es de acero inoxidable.

La solución del nitrato de amonio se hace por un proceso continuo utilizando la torre de neutralización. El vapor de amoníaco se introduce por los fondos de la torre. El aire se agrega a un lado de la torre para enfriamiento y para sacar el vapor de agua. La solución de nitrato de amonio recircula continuamente, recogiendo de los fondos de la torre por medio de una bomba centrífuga y colocando el plato distribuidor en el tope de la torre. El ácido nítrico se agrega a la línea circulante en el lado de la descarga de la bomba. La solución concentrada se obtiene del plato de extracción de producto, localizado ligeramente arriba de la mitad de la torre.

La solución se recolecta en el tanque de neutralización final donde ésta se ajusta a la alcalinidad deseada. El material puede ser cargado directamente al carro tanque o bombeado al tanque de almacenamiento. El 82% de la solución cristaliza, aproximadamente a 65°C.

El diagrama de flujo del proceso se muestra en -

la Fig. 5 (Apéndice "B").

c).- Producto.-

Se obtiene nitrato de amonio de concentración --
82% y en forma de cristales.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Lion Oil Company.

Procesos para Nitrato de Amonio en Hojuelas.

1.- Stengel.

a).- Alimentación.-

Amoniaco anhidro y ácido nítrico.

b).- Descripción del Proceso.-

Este proceso produce nitrato de amonio fundido o disuelto a cualquier concentración deseada. Sin requerir de -- una concentración o evaporación adicional para la obtención de nitrato de amonio en hojuelas. El proceso no es peligroso ya - que no hay una gran cantidad de nitrato de amonio fundido en - el reactor en un tiempo dado y éste es cubierto con vapor hasta que entra a una caja de vertedero. Fig. 6 (Apéndice "B").

El amoniaco líquido anhidro se evapora y sobrecalienta a 225°F, se introduce a lo largo con ácido nítrico (el nitrato de amonio contiene algunos polvos disueltos) de 290 a 330°F en el tope del reactor empacado. La reacción procede - - asi:



Los productos de esta reacción pasan a un separador donde el aire caliente se introduce para reducir el contenido de agua y entonces el nitrato de amonio fundido se extrae de los fondos. Antes de introducirse el aire al reactor se calienta a 400°F por intercambio en el separador con el producto superior y entonces se envía al reactor en dos diferentes lugares. El aire se sopla a través de la sal fundida y transportado con el vapor de agua. Este proceso reduce el contenido de - agua del nitrato de amonio fundido del 2% a menos de 0.2%. Es-

te aire debe ser libre de aceite o de cualquier otra sustancia carbonácea, puesto que estos materiales hacen al nitrato de amonio más susceptible a la explosión.

El aire de salida del limpiador contiene pequeñas cantidades de nitrato de amonio. Para extraer eso del aire se lava en un condensador parcial. El líquido concentrado obtenido en este lavado se recircula y regresa para usarse como solvente en el tanque para disolver los finos. La relación y la velocidad de recirculación del condensado en el condensador parcial se controla por el peso específico del licor concentrado. La parte superior del condensador parcial se lava con agua antes de soltarse a la atmósfera.

El nitrato de amonio producido fundido fluye hacia un vertedero y sobre unas bandas enfriadoras de acero inoxidable. Las bandas se mueven sobre agua y el nitrato de amonio fundido se solidifica. El final de cada banda la hojuela se rompe y se envía a un molino y por último a un equipo para seleccionar el tamaño requerido. Los polvos finos regresan al tanque de mezclado del ácido nítrico.

El producto final se cubre con 3 libras de tierras diatomáceas por cada 97 libras de nitrato de amonio.

c).- Producto.-

La conversión total de amoníaco a nitrato de amonio es de 100%. Obteniéndose en forma de hojuelas. Se aplica para fertilizante.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Commercial Solvents Corp., Sterlilton, La.-

Fisons Ltd. Stanforville Hope, Essex.

Procesos para Nitrato de Amonio en todas las For-
mas Anteriores.

1.- Stengel.

a).- Alimentación.-

Amoníaco gaseoso y ácido nítrico.

b).- Descripción del Proceso.-

El ácido nítrico reacciona con amoníaco dando -- una solución de nitrato de amonio en agua. La reacción es alta mente exotérmica y gran cantidad de este calor se pierde. Después se tiene que evaporar casi toda el agua para que se pueda secar por rociado y se cristalice para producir las perlas de nitrato de amonio, cristales o el producto en granos. Para esta evaporación se necesita suministrar calor por medio de una nueva fuente y se pueda obtener seco el producto final.

El proceso mostrado en la Fig. 7 (Apéndice "B"), consiste esencialmente en pasar una mezcla en proporciones -- aproximadamente equimoleculares de ácido nítrico y amoníaco en íntimo contacto, dentro de un reactor tubular a temperaturas -- dentro de un intervalo de 180 a 250°C.

El reactor se debe construir de material resis-- tente al ácido nítrico y al amoníaco líquido y en vapor (proba blemente de acero inoxidable). El reactor se puede operar en -- forma horizontal o inclinada, Stengel recomienda la posición -- inclinada para facilitar la salida del producto líquido.

El reactor se empaca con anillos Raschig o cuen tas de vidrio. El empaque ayuda a un mejor contacto entre los reactivos así como también a controlar la temperatura y sin du

da reduce en gran parte el peligro de explosión.

Por medio de la utilización de todo el calor de reacción y por adición de calor si es necesario, se mantiene la temperatura del reactor entre 180 a 250°C, el producto de la reacción se extrae en dos fases vapor y nitrato de amonio fundido. El calor adicional que generalmente se requiere se puede suministrar por medio de una chaqueta de calentamiento con vapor o aceite, o por medio de una resistencia eléctrica.

Este proceso tiene una gran flexibilidad, en los experimentos de la planta piloto han tenido buen éxito usando ácido nítrico del 20 al 100% y vapores de amoníaco de casi 220°C, en estas corridas, un reactor de 9/16 de pulgada de diámetro y 36 in. de longitud producen casi de 2.5 a 5 libras de producto seco/hora.

Aunque el tamaño de la unidad comercial no ha sido revelada, una buena suposición es de que el reactor tenga un diámetro de 4 a 6 in. y una longitud de 6ft.

El producto fundido que sale del reactor está esencialmente libre de agua. Si se desea un mayor contenido de agua en el producto, éste se puede obtener fácilmente por una disminución en la temperatura de reacción para evitar la evaporación de toda el agua. Por ejemplo si se quiere una solución de nitrato de amonio del 65 al 70%, se usa ácido nítrico a casi el 60% y vapor de amoníaco, los dos a la temperatura ambiente, sin adicionar calor externo y el producto acuoso resultante se recoge de la manera usual.

c).- Producto.-

Se obtiene nitrato de amonio fundido que se pue-

de granular, hacer hojuelas o perlas o también enfriar y formar bloques que posteriormente son rotos y molidos. Se obtienen de 2.5 a 5 libras de producto seco/hr. de concentración de 65 al 70%.

d).- Instalaciones Comerciales.-

Commercial Solvents Corp.

C A P I T U L O III.

FACTORES LIMITANTES, INNOVACIONES TECNOLOGICAS
Y VENTAJAS
DEL ACIDO NITRICO Y DEL NITRATO DE AMONIO

III.- Factores Limitantes, sus Innovaciones Tecnológicas y Ventajas.-

Introducción.- Considerando que un factor limitante es aquél que puede acotar en parte o totalmente un -- proceso determinado, haciendo que éste sea menos eficiente o que requiera de un mayor capital fijo, es necesario realizar un estudio de estos factores para tratar de disminuirlos o -- eliminarlos.

Del estudio realizado en estos factores podemos ver qué cambios son los más viables en el proceso, de tal manera que si son capaces de superar las restricciones anteriores se llevarán a la aplicación, dando origen a una innova--- ción en la tecnología.

Las innovaciones tecnológicas pueden ser sencill--- llas, cuando en un proceso sólo se necesita modificar una par te del mismo sin originar nuevas limitaciones, o se puede pre sentar el caso en que una innovación tecnológica origine nuevas limitaciones que a su vez implicarán otras innovaciones -- que lleguen inclusive a modificar el proceso en su totalidad.

Clasificación de los Factores Limitantes.-

Los factores limitantes que afectan a los procesos se han dividido en dos:

- a).- Generales, cuando afectan a todos los procesos.
- b).- Particulares cuando afectan a un proceso determinado.

Además se ha hecho un estudio especial de los factores limitantes en los diferentes procesos para el tratamiento de los gases de residuo.

Acido Nítrico.

A.- Generales:

- I.- Presión en los convertidores.
- II.- Recuperación de energía.
- III.- Relación de la mezcla amoníaco/aire y temperatura de la misma.

B.- Particulares:

- VI.- Corrosión.
- VII.- Agentes deshidratantes.

Gases de Residuo.

- I.- Contaminación por NO_2 en los gases de residuo.

Nitrato de Amonio.

A.- Generales:

- I.- Explosión.
- II.- Forma del producto final.

Y algunos factores que no tienen innovaciones tecnológicas como:

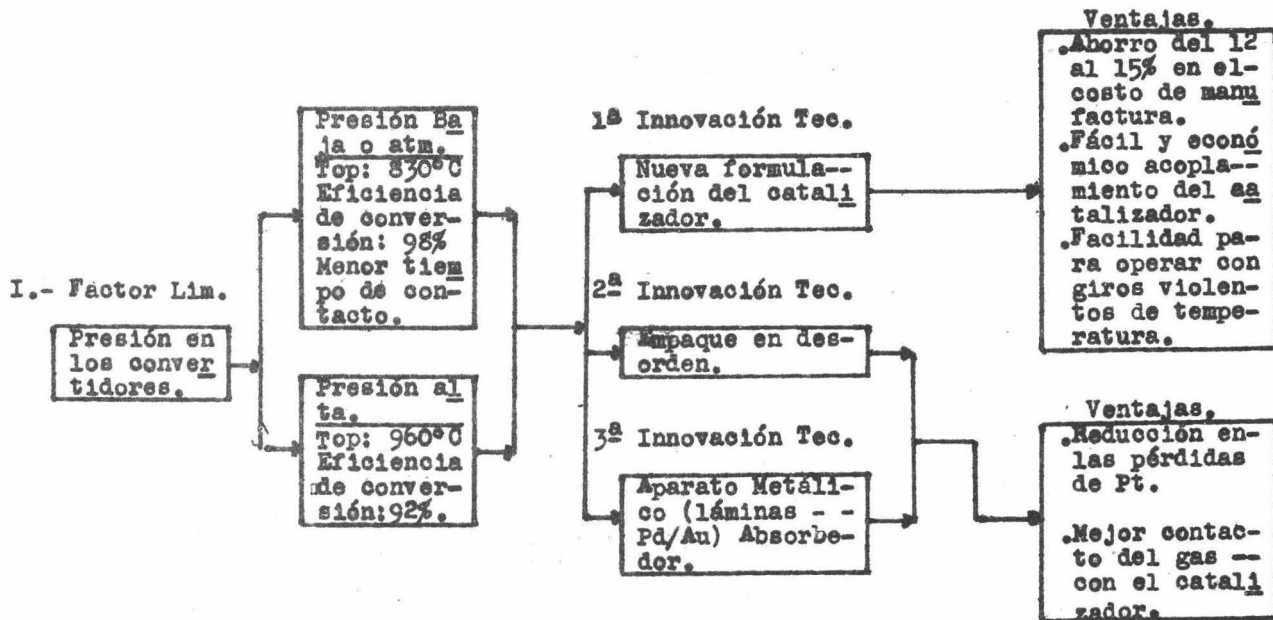
- I.- Tiempo de contacto en el catalizador.
- II.- Caída de presión en las torres de absorción.

FACTORES LIMITANTES

PARA

ACIDO NITRICO.

DIAGRAMA I



A.- Generales:

I.- Factor Limitante: Presión en los convertidores.

a).- Presión baja o atmosférica; tenemos que el convertidor es de gran tamaño y solamente emplea de 3 a 4 capas de catalizador. Su temperatura de operación es alrededor de 830°C la eficiencia de conversión es mayor del 98% y tiene un menor tiempo de contacto. Las pérdidas de catalizador son de - - - - 30mg/ton de ácido nítrico producido, ya que el cambio de catalizador se realiza cada 6 meses o más y por que incrementan en la etapa de oxidación como la presión de esta etapa incrementa. La composición de la aleación del catalizador está establecida generalmente de 90% de Pt/10% de Rh, aunque algunos diseñadores proponen aleaciones de 95% de Pt/5% de Rh, particularmente donde la gasa necesita ser de gran diámetro.

b).- Alta presión; en este caso los convertidores son más compactos, pero pueden requerir arriba de 20 mallas catalíticas de Pt/Rh. Operan a temperaturas altas, arriba de 960°C, su eficiencia es de 92% o sea menor que en el atmosférico. Las pérdidas de catalizador son de 440mg/ton de ácido nítrico producido, por lo que se necesita un sistema de recuperación mayor y más eficiente que en los convertidores de presión baja.- El cambio de catalizador (tiempo de operación) es necesario -- que se efectúe cada dos meses.

Las diferencias de presiones desde la atmosférica hasta 9atm.abs., en cada etapa (combustión, oxidación y absorción) determinan grandemente los costos de construcción, operación y mantenimiento.

En los convertidores de todos los procesos hay --

una pérdida de catalizador, éstas se incrementan con el aumento de temperatura, por lo que se requiere de un sistema de recuperación.

1ª Innovación Tecnológica.

Un catalizador nuevo que no contiene metales preciosos (usado en la fabricación de ácido nítrico), hecho por la Imperial Chemical Industries, la cual ha probado su catalizador nuevo en una escala completa e indica que el material nuevo incluye uno o más metales no preciosos. El tiempo de operación no ha sido establecido.

Ventajas.-

Los productores de ácido nítrico al cambiar de una malla convencional de Pt al catalizador nuevo se ahorrarán del 12 al 15% en el costo de su manufactura (basado en las pérdidas de catalizador, equipo de recuperación del catalizador, etc). Además pueden acoplar el catalizador nuevo sin hacer cualquier otro desembolso de capital y otras plantas pueden tener gastos pequeños ya sea al hacer modificaciones pequeñas o por la disminución en el rendimiento de la producción.

2ª Innovación Tecnológica.

Un empaque en desorden, es un aparato que sirve apropiadamente para mejorar la distribución del gas en el convertidor.

3ª Innovación Tecnológica.

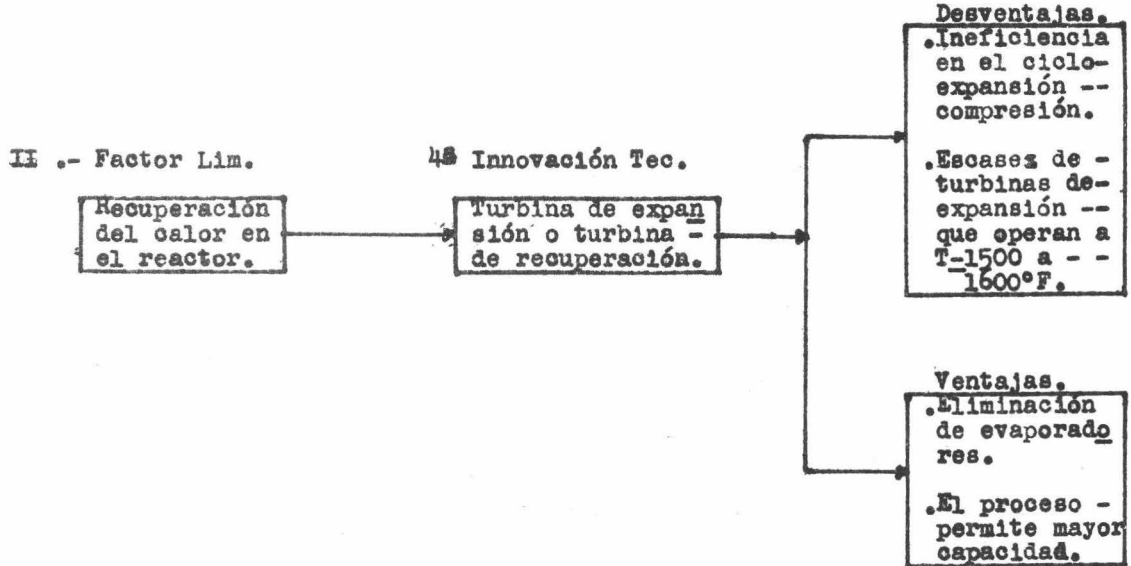
Un aparato metálico (láminas de Pd/Au) que consiga incrementar la eficiencia de recuperación del Pt volatilizado.

Ventajas.-

1.- Ambos aparatos pueden ser instalados en plantas -
existentes con pequeñas o sin modificaciones.

2.- Ambos reducen la velocidad de pérdida de Pt y por
consiguiente los costos del catalizador.

DIAGRAMA II



II.- Factor Limitante.

La recuperación del calor perdido en el proceso - de oxidación amoníaco/aire.

4a Innovación Tecnológica.

Este diseño permite que la oxidación se lleve a - cabo a cerca de 5atm, entonces la turbina (hecha de altas alea - ciones de Ni y acero) comprime el gas a 10atm. La diferencia - esencial entre este método y cualquier otro es el uso de una - turbina de expansión para recobrar calor de combustión directa - mente de los gases calientes. Métodos presentes convencional - mente emplean calderas de recuperación en turno para abastecer el vapor a las turbinas.

Desventajas.-

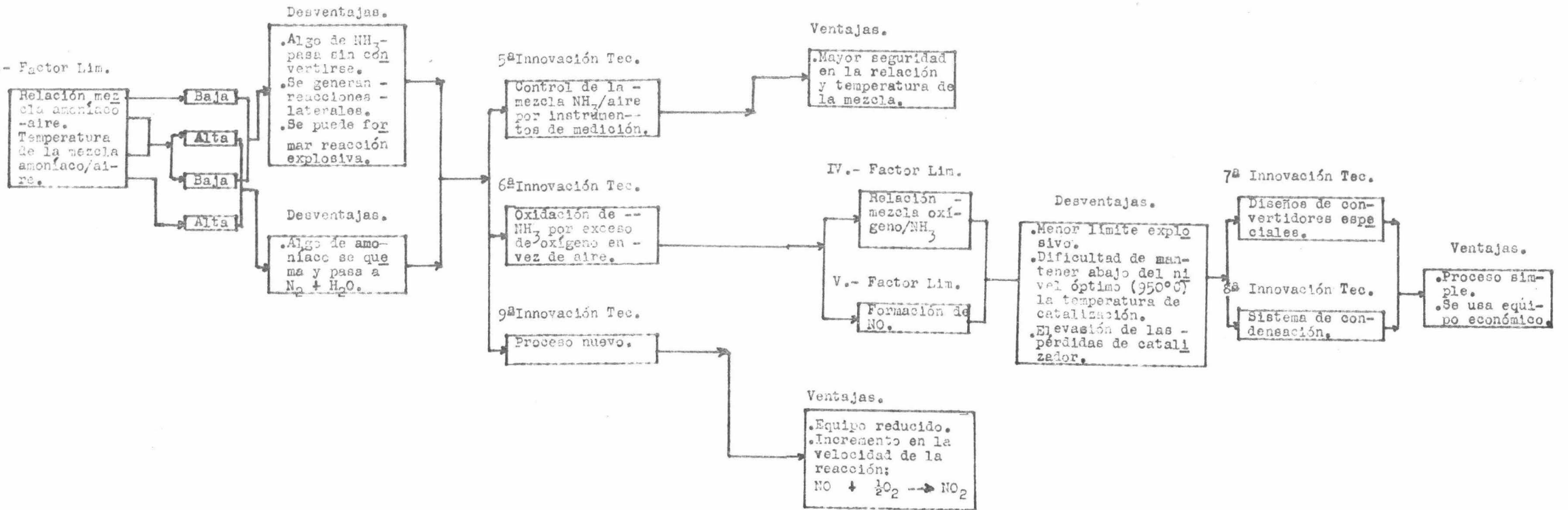
- a.- Ineficiencia en el ciclo de expansión/compresión.
- b.- La escasez de turbinas de expansión disponibles - para operar a las condiciones del proceso de 1500 a 1600°F.

Ventajas.-

- a.- La eliminación de quemadores de vapor.
- b.- El proceso es particularmente bueno para altas ve - locidades de producción, posiblemente tan altas como 2000ton/d.

DIAGRAMA III

III.- Factor Lim.



III.- Factor Limitante.

Relación de la mezcla amoníaco/aire.

La sección más crítica y sensitiva de las plantas de ácido nítrico son los convertidores, cuya operación es está controlada lo más cuidadosamente para obtener una operación eficiente y segura de la planta. La relación y la temperatura de la mezcla amoníaco/aire en los convertidores está usualmente regulada dentro de los límites de seguridad con el fin de alcanzar una combustión efectiva y completa sobre el catalizador. Si la relación de amoníaco y/o la temperatura de la mezcla es alta entonces, algo de amoníaco será quemado para formar N_2 y agua. De otra manera, si la relación y/o temperatura de la gasa es baja algo de amoníaco puede pasar a través sin convertirse y entonces toman parte las reacciones laterales. Además amoníaco y aire pueden formar una mezcla explosiva bajo ciertas condiciones. El límite bajo de explosión del amoníaco y el aire depende de la temperatura y presión; esto en un intervalo de 12% a cerca de $500^{\circ}C$ y 16% a cerca de $20^{\circ}C$.

5ª Innovación Tecnológica.

El control de la relación amoníaco/aire en los convertidores es normalmente alcanzado por medio de instrumentos para medir y proporcionar el flujo, los cuales pueden ser colocados para regular los flujos y establecer una relación dentro de límites justamente fijados. La mezcla de amoníaco/aire y la gasa del convertidor están controladas en su temperatura de una manera efectiva, yaque cualquier incremento en la mezcla será resultado de un incremento en la temperatura -

de la gasa y viceversa. Por lo tanto el abastecimiento de amoníaco puede ser interrumpido por un decremento en la temperatura de la gasa. El amoníaco abastecido es normalmente interrumpido por el cierre de una válvula magnética en la línea de abastecimiento.

6a Innovación Tecnológica.

Oxidación de amoníaco por exceso de oxígeno en vez de aire.

Ventajas.-

Un ahorro mayor en el costo inicial de la planta ya que el equipo usado es substancialmente el mismo que el del proceso normal, aunque su capacidad está incrementada grandemente por la aceleración de oxidación de NO a NO_2 , en la aleación de acero por la eliminación de un gran porcentaje el N_2 inerte y en la potencia para la compresión.

Aunque el oxígeno es generalmente un gas expansivo, el uso del mismo puede ser justificado solamente por la producción directa de un ácido concentrado. Hay casos donde este uso es económicamente factible para la producción de un ácido débil.

IV.- Factor Limitante.

La relación de oxígeno/amoníaco en la mezcla, pues el uso de una mezcla rica trae dos inconvenientes:

A.- Menor límite explosivo, el cual concuerda con los datos de H_2 fijado (y que es a cerca de 22% para una mezcla aire/amoníaco y 13.5% para una mezcla amoníaco/oxígeno (puro). Cuando se usa una mezcla mayor, 10.5% es generalmente conside-

rado el límite mayor disponible en la práctica de una planta - con aire.

B.- La segunda dificultad encontrada en el uso de -- una mezcla rica en amoníaco con oxígeno (puro) es la de mantener abajo del nivel óptimo (de cerca de 950°C) a la temperatura de catalización.

7ª Innovación Tecnológica.

Cuando la mezcla es mayor de 10.5% se tendrán que adoptar diseños especiales de convertidores. Aunque puede encontrarse que se puede construir un convertidor seguro; ejem: usando el agua que proviene del flameado atrasado de cualquier combustión prematura, (esta práctica no puede ser ampliamente adaptada).

V.- Factor Limitante.

Que la mezcla que contiene NO y NH₃ debe estar en contacto con el catalizador, el cual se sabe acelera la reacción:



y también la formación de NO por oxidación de NH₃, produciendo así una seria pérdida.

8ª Innovación Tecnológica.

La mezcla se sujeta a un sistema de condensación solamente, en el cual una parte del NO es removido como ácido nítrico diluido, mientras que el resto retorna al sistema y -- mezclado con más amoníaco y oxígeno para que se haga la oxidación en el convertidor. Se sugiere no intentar usar un sistema de absorción.

Ventajas.-

Este proceso es simple y requiere equipo económico.

Desventajas.-

El ácido condensado es de baja fuerza, el NO no es completamente removido y como el final de los gases es recirculado y mezclado con amoníaco, nitrato de amonio se forma causando dificultades de operación aunque puede ser parcialmente descompuesto a N₂ en el convertidor.

9ª Innovación Tecnológica.

El proceso aquí propuesto para utilizar oxígeno, no envuelve ninguna de las dificultades mencionadas arriba y sigue cerradamente las series de operaciones corrientes en la práctica. El diagrama de flujo se muestra en la Fig. 1 (Apéndice "C").

Ventajas.-

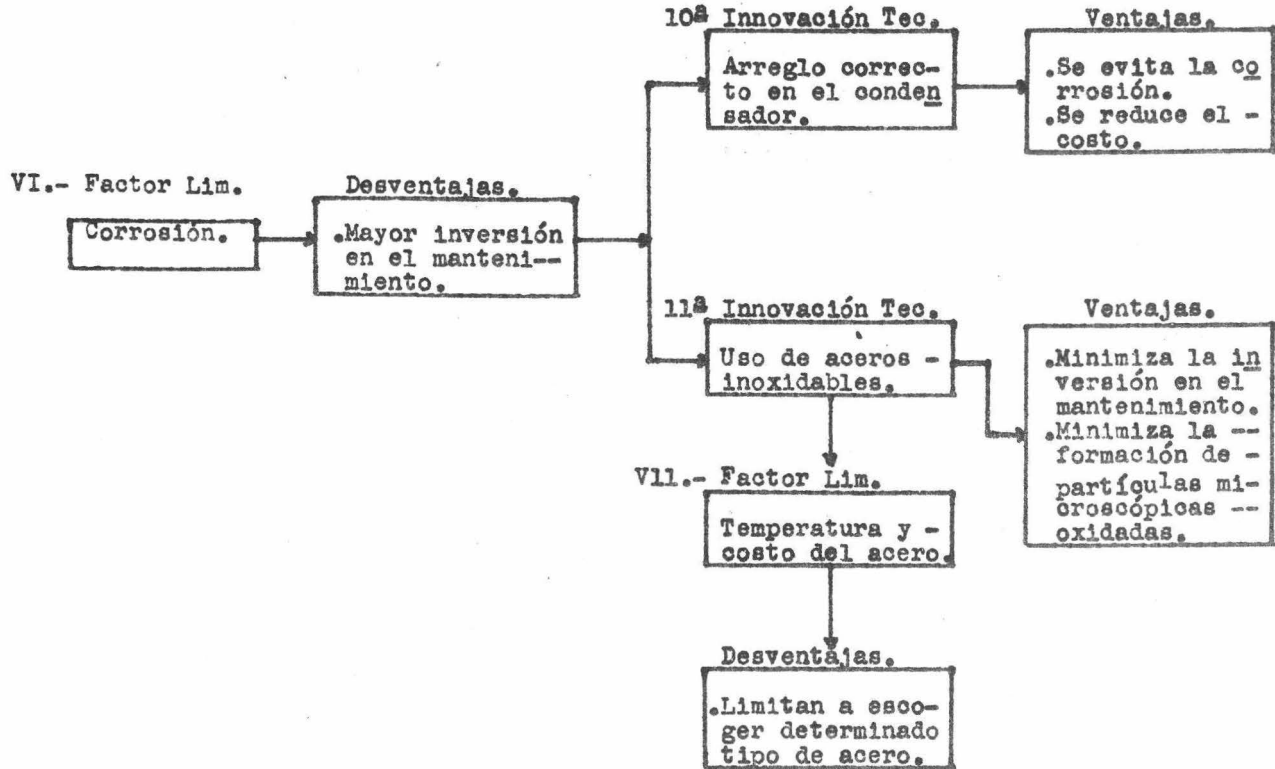
El equipo necesitado en este proceso, además debe ser de un diseño tal como el usado ahora en muchas plantas, sin embargo puede tener partes reducidas grandemente en tamaño por unidad de capacidad.

La mayor ventaja está en el incremento de la velocidad de reacción $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$. Ya que ahí no solamente se incrementa el contenido de NO₂ de gas entrante al sistema de absorción (así subiendo el equilibrio del ácido fuerte) sino que también drásticamente reduce el tamaño del equipo de absorción requerido.

Además usando un exceso de oxígeno en el proceso de recirculación, un mayor equilibrio de la fuerza del ácido -

puede ser esperado y una mayor parte de NO puede ser removido como ácido nítrico en ácido condensante, mejorando así el gas absorbido y por diseño propio del equipo es posible condensar el agua producida por la reacción catalizada rápidamente lo su ficiente para minimizar el aumento de NO_2 reaccionado antes de llegar al absorbedor.

DIAGRAMA IV



B.- Particulares:

VI.- Factor Limitante.

Corrosión por la contaminación del aire, principalmente también por el contenido de cloro del agua enfriante en secciones como el condensador-enfriador, la caldera de recuperación y el absorbedor del proceso D.M. Weatherly.

10^a Innovación Tecnológica.

Muchas plantas usando diferentes diseños parecidos han desviado la corrosión de un cambiador a otro, pero hasta hace aproximadamente dos años la operación libre de corrosión fue considerada un triunfo.

Varios aspectos de este diseño que pueden ser -- apreciados por operadores de la planta para evitar la corrosión son:

.Limitaciones en permitir transportar del tope de la torre absorbidora.

.La función del precalentador del gas de residuo.

.La necesidad de mantener altas velocidades de -- agua enfriante en los enfriadores.

El inicio de un correcto arreglo del condensador del ácido débil fue dada por la Chemico, porque sólo el agua - sucia fue usada para propósitos de enfriamiento, el condensador del ácido débil de esta planta fue diseñado con agua en--- friante en los tubos. Condensadores subsecuentes fueron diseñados con agua enfriante en la coraza y la condensación del ácido débil en los tubos, sólo que con este arreglo los tubos necesitan ser de acero inoxidable. Después fueron de coraza y tubos de acero inoxidable 304 y se ha visto que no hay perturba-

ciones.

Ventajas.-

Con altas velocidades del agua en los tubos la temperatura del metal puede mantenerse abajo de la temperatura de rocío, previniendo la ebullición del ácido y así la corrosión. Además se tiene consecuentemente una reducción de costo.

11^a Innovación Tecnológica.

Para la corrosión por el aire se tiene que el sistema de aire usa acero inoxidable del tipo 304 para las líneas y el filtro, al igual que las líneas y el filtro por donde pasa el amoníaco. Sin embargo donde el agua enfriadora (que contiene cloro) está en contacto con partes de la planta la corrosión del acero inoxidable se lleva a cabo, por esta razón la aleación 801 (Fe, 21%Cr, 33%Ni, 1%Ti) y posiblemente la aleación 800(+ Nb) son consideradas como un metal alternativo, siendo éste más resistente a la corrosión del cloro que la serie de acero inoxidable del tipo 300.

VII.- Factor Limitante.

La temperatura y el costo del acero nos limitan a escoger determinado tipo; el 304L es normalmente abastecido para temperaturas cercanas a 600°F en E.E.U.U., sin embargo éste puede ser el más caro que el tipo 321 y este último se usa por razones de economía. Cuando la temperatura es mayor de 600°F como en la turbina, se escoge del tipo 321 ó 347 dependiendo del costo. Cuando las temperaturas exceden de 1500°F el tipo 310(24-26%Cr, 19-22%Ni) es escogido.

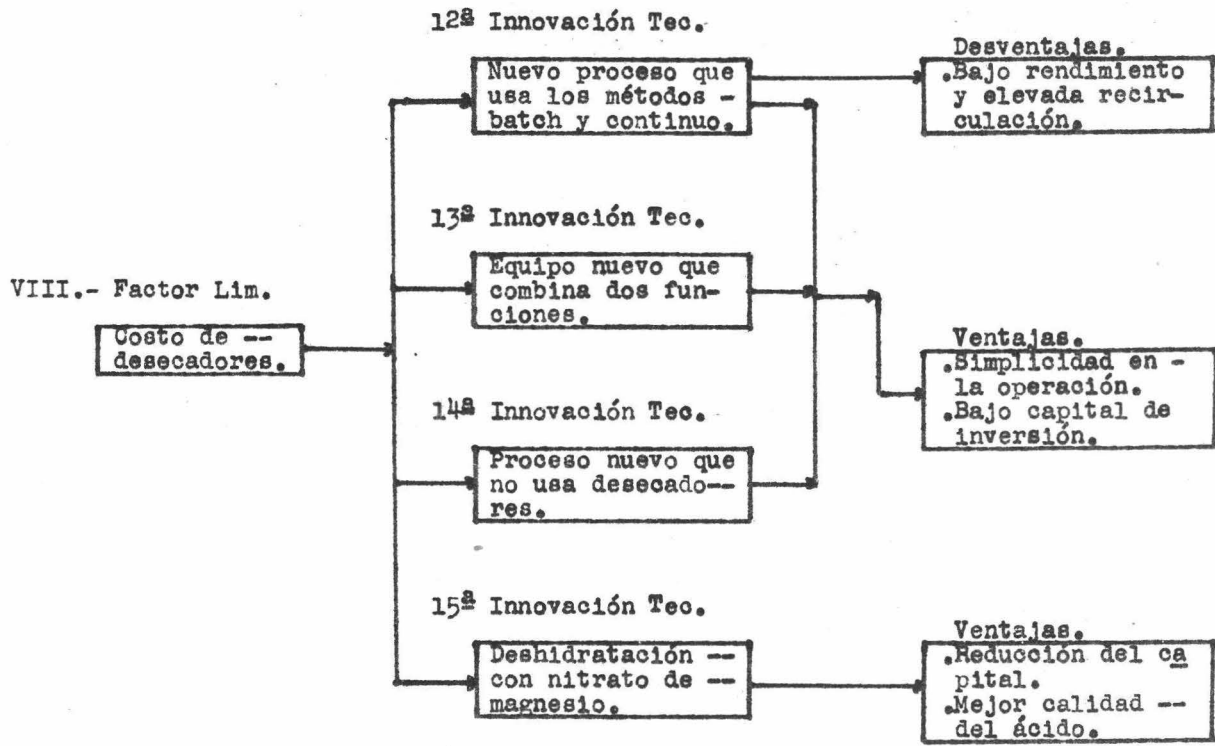
Ventajas.-

Esto minimiza el riesgo de la formación de par-

tículas microscópicas oxidadas que se unen a la corriente.

Comparativamente el bajo contenido del cloro en el agua de la zona permitirá usar materiales económicos en el proceso que no necesariamente será posible en todas las áreas.

DIAGRAMA V



VIII.- Factor Limitante.

El costo de ácido sulfúrico que se usa como desecador en el proceso Bamag para concentrar el ácido nítrico del 50 al 60%.

12ª Innovación Tecnológica.

Se puede hacer una concentración alta o baja usando ya sea oxígeno o aire como materiales crudos y puede hacerse una concentración alta usando ya sea el método batch o continuo.

A).- Continuo:

La autoclave recibe oxígeno a través de un tubo alimentador que alcanza cercanamente el fondo. Recibe una mezcla de 60% de ácido nítrico o tetróxido de nitrógeno de una bomba diseñada especialmente a una presión de 52atm y una temperatura mantenida a 70°C. Acido concentrado al 98% pasa continuamente fuera del tope a través de instrumentos reguladores y entra a un tanque elevado. Los instrumentos registran el aumento de oxígeno presente en el líquido que sale y regulan el oxígeno abastecido que entra. Así se controla la reacción.

13ª Innovación Tecnológica.

Es la combinación de un elemento cocedor de agua y una caldera de recuperación. El elemento cocedor forma la mitad del fondo de la unidad y maneja la conversión catalítica de amoníaco y oxígeno (puro) en el óxido nítrico.

14ª Innovación Tecnológica.

Los gases del óxido de nitrógeno (de la oxidación del amoníaco) son absorbidos y el ácido es rectificado. Este proceso es diferente a los otros que requieren destilación ex-

tractiva para los pasos de concentración, aquí se usa un sistema simple de dos columnas que operan sin desecantes, también - este nuevo proceso no requiere de oxígeno o de una fuente de refrigeración pudiendo producir ácido débil y concentrado al mismo tiempo y en cualquier relación deseada.

En la primer columna que opera a 1atm, ácido nítrico diluido se concentra a una mezcla azeotrópica de 68.5% - con pura agua sufriendo gastos generales. En la segunda columna (operando a sólo 150mmHg), la composición del azeótropo es de 66%, esto significa que la alimentación de vapor de 68.5% - está sobre el lado del ácido en la curva del azeótropo, así -- que ácido de 99.5% destila mientras el de 66% del fondo es recirculado a la primer columna.

Ventajas y Desventajas.-

La desventaja principal de este proceso es que - el flujo del producto es de 5% del flujo alimentado significando una alta recirculación de la carga de vapor consumido para alzar y regresar la temperatura de ebullición con 1atm de presión.

La ventaja de esta ruta es la simplicidad de operación y el bajo capital de inversión.

En Alemania es más atractivo porque el proceso - reconcentra la mayoría del ácido (o sea en el caso de ácido -- sulfúrico, lo produce del 98%).

15ª Innovación Tecnológica.

La deshidratación se puede hacer con nitrato de magnesio en vez de ácido sulfúrico, en una columna de platos - en lugar de una columna empacada.

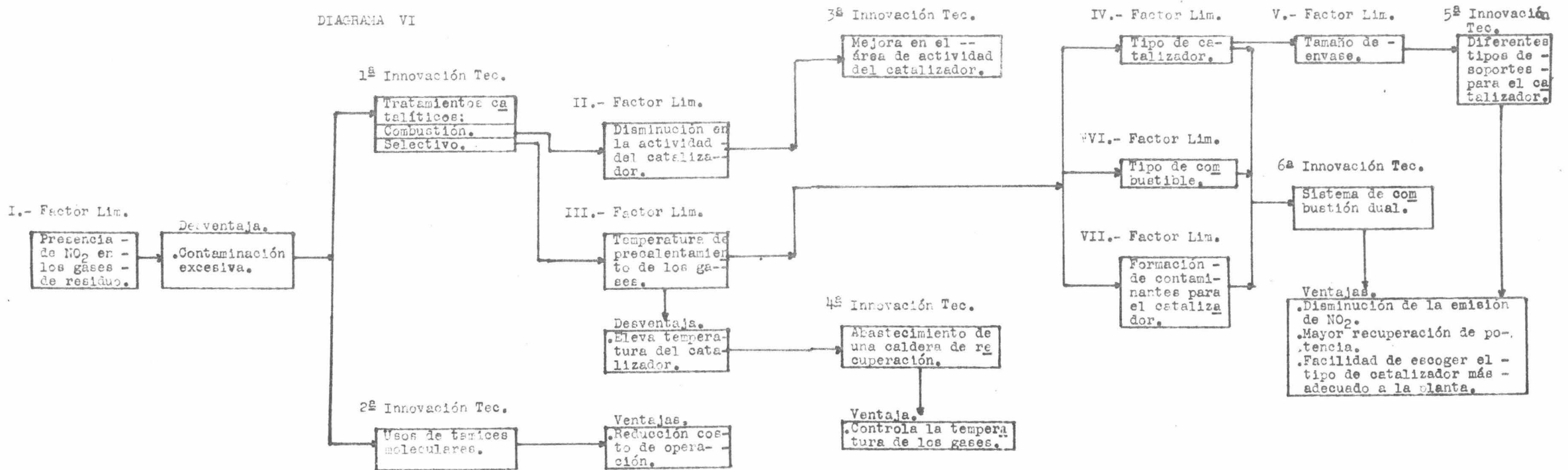
Ventajas.-

Se obtienen costos de operación de 30 a 40%, lo -
que origina una reducción en el capital. Además se mejora la ca
lidad del ácido.

Factores Limitantes e Innovaciones Tecnológicas -
para los Gases de Residuo.-

Ya que en las plantas actuales se trata de lograr una máxima recuperación de calor a partir de los gases de salida (los que contienen óxidos de nitrógeno que son perjudiciales para la vida de plantas, animales y por consiguiente para el hombre). En los Estados Unidos la Alkali Inspectorate ha establecido un límite permisible en la concentración de óxidos de nitrógeno en los gases de salida, tomando como base 3 minutos, la concentración máxima será de .16ppm, además que ha recomendado y establecido la altura requerida de las chimeneas de acuerdo con la capacidad de la planta. Esto no lo aceptan los ingenieros puesto que la ineficiencia de la combustión ya es una característica intrínseca, por lo cual se han tenido -- que buscar métodos de purificación de los gases de desecho, lo que ha motivado diferentes innovaciones tecnológicas.

DIAGRAMA VI



I.- Factor Limitante.

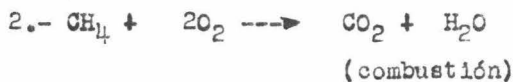
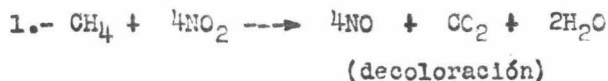
El problema principal en las plantas de ácido nítrico radica en la presencia excesiva de NO_2 en los gases de residuo.

1ª Innovación Tecnológica.

Tratamientos catalíticos para los gases de residuo:

A).- Combustión Catalítica: La incorporación de un generador catalítico con un aparato de recobro de calor más eficiente. En 1961 Anderson describe el proceso catalítico de la combustión de los gases de residuo, bajo metales como el platino y recobrando la energía en la forma de vapor y/o potencia.

Las reacciones básicas para el tratamiento catalítico del gas de residuo sobre platino, paladio y rodio, fueron descritas así:



La reacción N° 1, es para reducir el NO_2 a NO , se realiza fácilmente por la adición de combustible; el calor es causado por el NO_2 y por esta razón la reacción se nombra como (decoloración). Para remover completamente los óxidos de nitrógeno del gas de residuo, la reacción N° 3, requiere combustible adicional en exceso a la equivalencia estequiométrica al -

oxígeno total. La reacción (2) muestra que la reacción del combustible debe ocurrir antes de que el abatimiento de las reacciones se lleve a cabo.

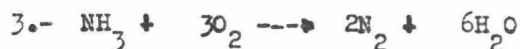
II.- Factor Limitante.

Como las condiciones de abatimiento son más rígidas, de una prueba se vió que la actividad del catalizador fue agudamente disminuída por incrustación del óxido refractario - proveído y la absorción simultánea del gas del catalizador metálico del grupo del platino.

3ª Innovación Tecnológica.

Una mejora en el catalizador fue desarrollada en el área de actividad del mismo, la cual fue maximizada y la estabilidad de incrustación minimizada, aquí no se dan detalles de dicha mejora.

B).- Tratamiento Selectivo: Un método alternante para remover los óxidos de nitrógeno es por la reacción selectiva - con amoníaco sobre un catalizador de platino:



Este proceso difiere en que el amoníaco reacciona primeramente con los óxidos de nitrógeno. Un exceso estequiométrico de amoníaco se requiere para esta reacción. Un movimiento selectivo es atractivo porque el combustible requerido para el abatimiento es solamente de 1/4 a 1/5 al requerido en los procesos no selectivos.

Ventajas.-

1.- Los costos de los sistemas básicos son muy similares. Esta ventaja aparente está usualmente cancelada por el bajo precio del gas natural para procesos no selectivos.

2.- Se mejora el recobro de potencia.

3.- Se produce el efecto de convertir el NO_2 rojo en el gas de residuo a NO incoloro, eliminando la mayor fuente de inquietud.

4.- En suma, el catalizador de paladio es el que puede ser utilizado en procesos no selectivos. Los procesos selectivos pueden ser factibles sólo cuando el amoníaco inexpansivo esté disponible en el lugar.

III.- Factor Limitante.

La temperatura de precalentamiento no debe ser la mínima requerida para el abatimiento total de los óxidos de nitrógeno, sino que debe ser la que dé más buen funcionamiento y larga vida al catalizador, ya que la combustión del combustible por el oxígeno incrementa la temperatura del catalizador y la velocidad de reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno. El diseño de la temperatura de precalentamiento debe dar una temperatura bastante elevada para permitir una temperatura de salida a la que el abatimiento sea posible para una vida razonable del catalizador y éste puede ser como mínima 675°C --- ($1,250^\circ\text{F}$) e idealmente 750°C ($1,380^\circ\text{F}$).

4.3 Innovación Tecnológica.

En plantas cuya capacidad es de 200ton/día HNO_3 - altas temperaturas de expansión no fueron posibles, por lo que fue necesario abastecer una caldera de recuperación después --

del quemador para enfriar el gas a cerca de 510°C.

IV.- Factor Limitante.

El tipo de catalizador, ya que el límite de la temperatura de operación en un catalizador de panal para servicio continuo es de 800°C (1,470°F) y 900°C (1,650°F) temperatura que es el límite para un catalizador esférico, aunque por supuesto el catalizador puede sobrevivir a temperaturas mayores en condiciones turbadas para períodos cortos de tiempo.

V.- Factor Limitante.

El tipo de catalizador también está limitado por el costo y/o tamaño del envase.

5ª Innovación Tecnológica.

Esto ha hecho que la mayoría de las plantas usen el catalizador sobre soportes de cerámica esféricos o en forma de panal.

VI.- Factor Limitante.

La temperatura de precalentamiento limita el tipo de combustible en los procesos de decoloración y abatimiento y a su vez el contenido de oxígeno en el abatimiento, ejem: El combustible en el catalizador de los sistemas catalíticos puede ser monóxido de carbono (representa dificultad en la operación), gas natural preferentemente, éste implica mayor atención en el diseño del catalizador y mayor temperatura (850°C) de ignición, además de ser de los más populares por su bajo costo, implica temperaturas de precalentamiento más rígidas (480 a 510°C) lo que limita la concentración de oxígeno a la entrada a 2.5%, subiendo 520°C lo que traerá como consecuencia que la temperatura de salida sea de 800°C (1,470°F); metano --

(combustible más difícil de quemar), hidrógeno o hidrógeno re formado (gas de síntesis) con los que se tienen temperaturas de precalentamiento de 200°C con un contenido de oxígeno de - 3.5%.

En Europa nafta es algunas veces el combustible más fácilmente disponible, siendo la temperatura de precalentamiento de 400°C.

6ª Innovación Tecnológica.

Los factores limitantes IV, V y VI mencionados - arriba generan una innovación tecnológica consistente en sistemas de combustión dual (desarrollado por la Chemico) que ma nejan altas concentraciones de oxígeno (de 2 a 2.5%), o sean sistemas de dos etapas con catalizador de panel para evitar - los problemas de sobrecalentamiento comunes a muchas unidades de un solo tren.

Sistema N° 1.- En este diseño todo el gas de residuo es precalentado y pasado a través de una primer etapa - del reactor catalítico, la que está corriendo en el lado de - oxidación y en la que se añade bastante combustible para remo ver algo del oxígeno por combustión sin abatimiento de los -- óxidos de nitrógeno. La concentración de oxígeno a la entrada de la segunda etapa es muy baja para correr en ésta sobre el lado de reducción para propósitos de abatimiento. Entre las - dos etapas un enfriador debe ser usado para remover el calor de combustión de la primera etapa y de nuevo una caldera de - recuperación puede ser requerido antes del expensor. El siste ma es por supuesto más expansivo que el sistema de una sola - etapa Fig. 2 (Apéndice "C").

Sistema N° 2.- Es una unidad nueva de dos etapas en la cual se usa un by-pass. En este diseño una porción del gas de residuo (aprox. 50%) pasa a través de un precalentador (para ser calentado a la temperatura de ignición) y dentro de la primer etapa (reacciona con el combustible, remueve la mayoría del oxígeno y genera un aumento substancial de calor), está corriendo en el lado de oxidación. La otra parte del gas de residuo rodeará el precalentador y la primer etapa en donde se mezcla con el gas reaccionado en la primer etapa para ser enfriado a la temperatura de precalentamiento de la segunda etapa o sea inferior a la de ignición, la mezcla entonces fluye por esta segunda cama catalítica para reaccionar con el combustible remanente. El gas resultante de la segunda cama sale libre de óxidos y oxígeno y puede entonces correr de una forma segura sobre el lado de reducción de la segunda etapa para el abatimiento. Como la temperatura del gas es la de entrada al expansor y es como límite normalmente 675°C en plantas de ácido nítrico, para alcanzar una temperatura de salida del gas de residuo del reactor de 750°C , ésta está íntimamente relacionada con la eficiencia de recobro de energía como potencia en el expansor o como vapor. O sea una porción del calor en el abatimiento del gas de residuo se recobra como vapor, pero la menor temperatura del gas de residuo da una menor eficiencia de recobro de potencia por el expansor.

Si 760°C temperatura límite del expansor es utilizada, la eficiencia de recobro de potencia puede ser incrementada y la caldera de recuperación que se coloca corriente arriba del expansor puede ser eliminada. Fig.3 (Apéndice "C").

Ventajas.-

1.- Estos procesos hacen una inversión sobre diseños previos en que se lleva a cabo una reducción completa del nitrógeno, mientras protege el catalizador contra daños posibles por altas temperaturas del proceso.

2.- La potencia o vapor producidos por una unidad de abatimiento del gas de residuo puede ser mayor que aquella de la unidad de decoloración.

3.- El catalizador esférico tiene larga vida (ocho años) pero el uso del catalizador en panal (aunque tiene seis años de vida) permite un envase catalítico pequeño y menos caro. Esto es porque el catalizador en panal puede operar a un espacio velocidad (normal ft^2 gas de residuo/hr/ ft^2 cat) de --- $100,000\text{hr}^{-1}$ contra $30,000\text{hr}^{-1}$ para el catalizador esférico. Un catalizador de panal puede usarse en varias camas y monturas horizontales o verticales, las que pueden ser empleadas convenientemente dentro del espacio de una planta.

La primer ventaja del catalizador esférico es la seguridad, el uso de este catalizador sin embargo significa -- que debe tomarse en cuenta una alta caída de presión o un diseño de un recipiente caro.

2ª Innovación Tecnológica.

Tamices moleculares pueden controlar efectivamente la emisión en las plantas de ácido nítrico o ácido sulfúrico.

La Union Carbide ha desarrollado tamices que absorben el dióxido de azufre y el monóxido de nitrógeno de los gases de salida, bajando la emisión de ellos a menos de 5onzas por 100

Esto se encuentra considerablemente abajo de los límites fijados por el gobierno, que son de 3 libras para NO y 4 libras para el SO₂. La acción con el óxido de nitrógeno se debe en parte a la acción de la malla no solamente como un absorbente sino también como un catalizador para convertir NO a NO₂, el cual ayuda a la absorción.

Ventajas.-

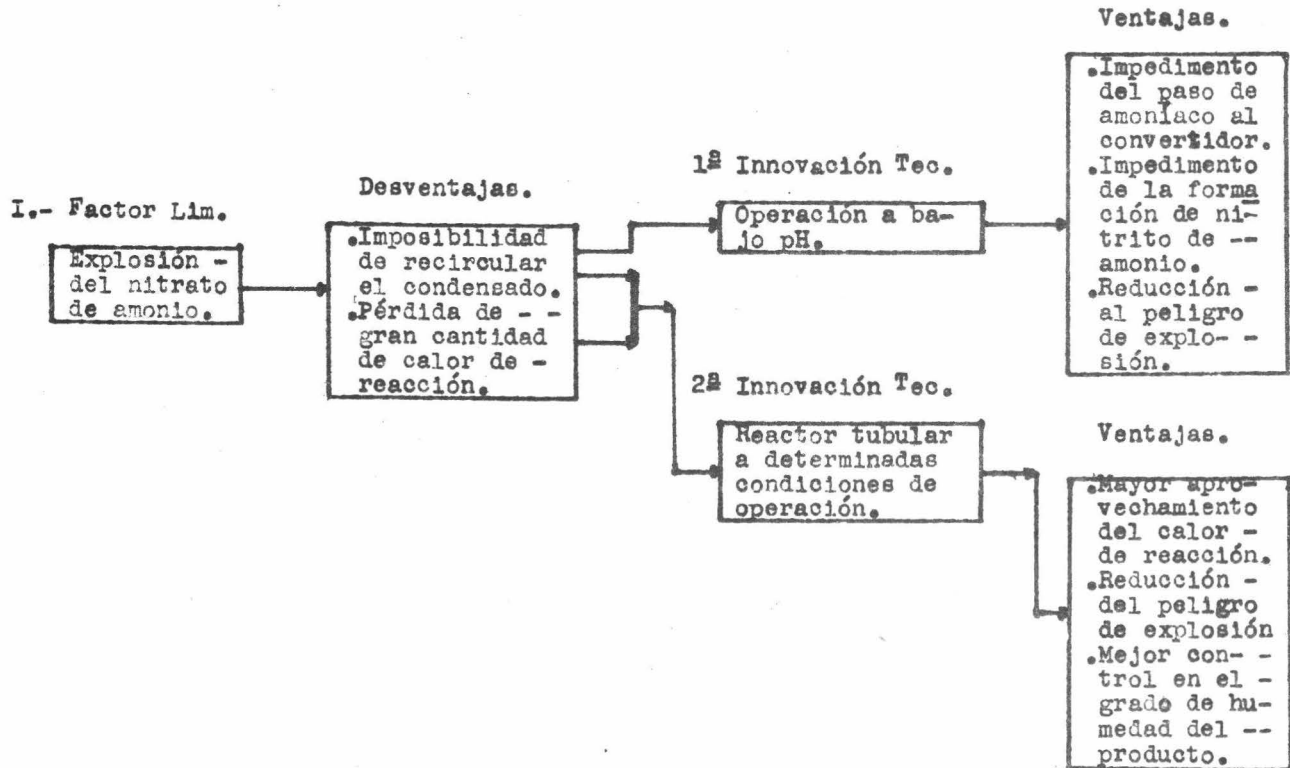
El costo de operación total para las unidades de tamiz será generalmente al rededor de 1 dólar/ton de ácido, el cual es substancialmente menor que los otros procesos de la competencia. Una economía adicional se puede lograr por la recirculación de los dióxidos recobrados en la parte apropiada de la planta. Ejem: si se recircula el NO₂ recobrado de una producción de 300ton/día HNO₃ fácilmente se puede lograr un ahorro de 55,000dólares/año, según lo afirma la Union Carbide.

FACTORES LIMITANTES

PARA

NITRATO DE AMONIO.

DIAGRAMA I



I.- Factor Limitante.

No se puede recircular el condensado de nitrato de amonio debido al peligro de explosión, porque el amoníaco al pasar por la malla de Pt (en el convertidor de amoníaco a NO) - forma nitrato de amonio y nitrito de amonio, el primero puede descomponerse, pero el segundo que es altamente inestable en condiciones ácidas puede hacer que se produzca una explosión.

1ª Innovación Tecnológica.

La Chemical Const. Corp., dice que la clave de esta operación para recircular el condensado será a bajo pH en el neutralizador de nitrato de amonio. Que fue bajo condiciones especiales de producción combinada de urea y nitrato de amonio y el valor alcanzado es de $\text{pH}^- 4.0$ en un neutralizador convencional. Así el pH bajo y activando una inyección directa de ácido nítrico al tanque reduce la oportunidad de que el amoníaco sea llevado en el condensado y sea recirculado al absorbedor.

Ventajas.-

- 1.- Se reduce el peligro de explosión.
- 2.- Se impide que el amoníaco sea llevado en el condensado y que sea recirculado al absorbedor.

2ª Innovación Tecnológica.

Un reactor tubular empacado con anillos raschig que lleva a cabo el proceso haciendo reaccionar una mezcla en proporciones aproximadamente equimoleculares de ácido nítrico y nitrato de amonio a temperaturas de 180 a 250°C. Este reactor se puede operar en forma horizontal o inclinado (de preferencia para facilitar la salida del producto). El producto se extrae -

en dos fases: vapor y fundido. El calor adicional que generalmente se requiere para fines de evaporación se suministra por medio de una chaqueta de calentamiento con vapor o aceite o -- por medio de una resistencia eléctrica.

Ventajas.-

1.- Se aprovecha todo el calor de reacción para mantener el intervalo de temperatura.

2.- El empaque ayuda a un mejor contacto en los reactivos, a controlar la temperatura y por lo tanto reduce el peligro de explosión.

3.- Se obtiene un producto completamente seco o de un grado de humedad requerible según el interés de la planta.

DIAGRAMA II



II.- Factor Limitante.

Forma del producto final o sea la cristalización del nitrato de amonio, para obtener cristales de tamaño, forma y fuerza de modificaciones estables abajo y arriba de la temperatura de transición del cristal (90.1°F).

3ª Innovación Tecnológica.

Un cristizador al vacío de 2ft de diámetro del tipo clasificación continua, que opera con una suspensión no clasificada y a una velocidad de 50 lb/hr.

Ventajas.-

El proceso de cristalización continua reduce el fuego y el peligro de explosión.

4ª Innovación Tecnológica.

C&I/Girdler agrega un agente nucleante.

Ventajas.-

Produce cristales que se pueden someter a esfuerzos y estabiliza las perlas contra la temperatura a través de las fases de transición del cristal.

FACTORES LIMITANTES

QUE NO TIENEN

INNOVACIONES TECNOLOGICAS.

A.- Generales:

I.- Factor Limitante.

Tiempo de contacto con el catalizador en el convertidor.

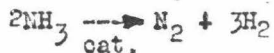
a).- Si el tiempo de contacto con el catalizador es grande entonces todo el amoníaco será convertido hasta N_2 y agua de acuerdo con la siguiente reacción:



b).- Si el tiempo de contacto es insuficiente implica que algo de amoníaco pasará a través del catalizador sin convertirse, el cual reaccionará con el NO formado para producir N_2 de acuerdo a la siguiente reacción:



c).- El amoníaco caliente puede tener disociaciones en presencia de ciertos materiales catalíticos de acuerdo a la siguiente reacción:



II.- Factor Limitante.

La elección entre una columna de platos o una empacada (en la etapa de absorción), ya que si en las columnas de platos hay una gran caída de presión y los costos de energía son menores e importantes (porque el calor de absorción se obtiene del ácido que sale de los platos, el cual se hace pasar por un enfriador externo que ayuda a favorecer la inclusión de algunos platos en cada sistema circulante), para una compresión del gas a sólo 0.5Kg/cm² manométricas, una turbina de expansión para el gas de salida no es de una gran economía. En una columna empacada la concentración del ácido aumenta conforme va cayendo de una etapa a otra y la caída de presión es menor.

INNOVACIONES TECNOLOGICAS

DE LAS QUE NO HAY

MAYOR INFORMACION.

Innovaciones Tecnológicas.

Acido Nítrico.-

1.- Radiación Nuclear.- Oxido de U-235, incorporado a la fibra de vidrio abastece energía de fisión para la fijación de nitrógeno atmosférico.

2.- U.S. Steel Corp.- (Oxidación de amoníaco, absorción). A baja presión y más baja temperatura catalítica (1500°) se dan las condiciones óptimas en la nueva planta para la máxima conversión y mínima pérdida de catalizador.

3.- Apache Powder Co.- Absorbedores de platos perforados se dice que reducen los costos de capital, el mantenimiento y permiten una mayor concentración del ácido nítrico que los -- convencionales absorbedores de platos de cachucha.

Innovaciones Tecnológicas.

Nitrato de Amonio.

1.- Spencer Chemical Co.- Proceso Prilling: Mejora -- miento del perlado por aumento del aire, dando mejor uniformidad a la partícula.

2.- Commercial Solvents Co.- Nitrato de amonio fundido se rocía, (en lugar de una solución de nitrato de amonio al -- 95%) entrando por el tope de la torre de perlado. El secado ya no es necesario, el material requiere menos de la mitad de la -- caída libre uniforme para las perlas esféricas.

3.- Kaltenbach & Cie, París.- Proceso Nitrabloc: Este combina en una sola unidad la sección de manufactura del ácido nítrico con la sección de neutralización. Otro rasgo es que el ácido nítrico es hecho en una concentración de manera que no -- tiene un evaporado con exceso de agua durante la etapa de con--

centración del nitrato de amonio. La producción de ácido nítrico concentrado no establece un problema particularmente dificil y permite que el nitrato de amonio producido sea altamente concentrado. El reactor de neutralización opera a presión atmosférica con un excepcionalmente alto grado de recobro.

C A P I T U L O I V .

ASPECTO ECONOMICO

DEL

ACIDO NITRICO Y DEL NITRATO DE AMONIO.

IV.- Aspecto Económico del Acido Nítrico y del Nitrato de Amonio.-

Este capítulo no pretende hacer comparaciones entre los varios diseños disponibles de la industria, sino que se limitará sólo a hacer comentarios para especificar las características propias de costos, las que son relativas a las alternativas de presión de operación.

En la tabla "6" se pueden obtener informes de los costos de los procesos a alta presión que se expresan como unidad. Los costos de procesos a presión media y atmosférica están relacionados a los de alta presión.

El rendimiento aparentemente sufre pequeñas relaciones proporcionales a dichos costos. Los datos de Bamag están a la inversa a esas relaciones.

Costos de Producción.-

Los elementos para costos de producción de las plantas de oxidación de amoníaco se establecen como siguen:

- a).- Amoníaco.
- b).- Pérdidas de catalizador.
- c).- Tratamiento de los gases de residuo.
- d).- Servicios.
- e).- Mano de obra.
- f).- Mantenimiento.

Uso de Amoníaco.-

Como se ha establecido, la eficiencia total de las plantas de oxidación de amoníaco se reduce con cualquier incremento en las condiciones de presión. Esta se puede medir por el porcentaje de conversión de amoníaco a ácido nítrico o

por el consumo de amoníaco, ton de ácido nítrico (100%) producido. Esta diferencia se indica en la tabla "14".

El verdadero costo dependerá de la manera en la cual el amoníaco se cotice a la planta.

Pérdidas de Platino.

Las pérdidas de catalizador varían entre procesos operando a similares presiones. Sin embargo, la variación no es tan grande como para hacer imposible la obtención de datos comparativos para las tres condiciones de presión que se dan en la tabla "14". Es importante mencionar aquí que la recuperación del catalizador con filtros finos, puede incrementar los costos de operación y los diseñadores de la planta pueden escoger el balance óptimo entre esos dos factores.

Los precios de las gasas dependen de los precios en el mercado de los metales platino y rodio y de las tendencias del mercado. Una conversión de costo para la manufactura de la gasa, depende de las cantidades compradas y el tamaño de la misma que se añade al precio del metal, esta conversión cuesta en el presente un promedio de \$40/oz.troy. Un costo similar surge del tratamiento y refinamiento de las gasas consumidas para recobrar el contenido de platino y rodio, de los residuos y lodos acumulados en las unidades de recobro de la planta. Finalmente cualquier análisis comparativo de costos puede incluir los cargos de interés en la inversión total de platino. Este es un artículo de cierta magnitud, el cual no debe ser cotizado dentro de la depreciación y el interés de la estructura de los artículos permanentes de la planta.

Tratamiento de los Gases de Residuo.-

Si se incorpora el tratamiento catalítico de los gases de residuo, el costo de combustible debe ser añadido a los de materia prima, a la vez con un cargo para el costo -- del catalizador.

La Société Belge de l'Azote usa como combustible (LHV a 10,000cal/Kg) para 45Kg/ton de ácido nítrico (100%) producido y unas pérdidas de catalizador de 0.09g. Para plantas - que incorporan la combustión catalítica de los gases de resi-- duo se citan 0.9×10^6 BTU de gas natural, para sistemas simila-- res 1.000s.cu.ft. de gas natural. Estas datos dependen grande-- mente del diseño de la unidad de combustión y son solamente ci-- tadas para dar una indicación del orden de costo, el cual sube de tales instalaciones. Un crédito considerable de vapor resul-- ta de esta inversión de planta, el que ayuda al balance del - capital adicional y de los costos de operación.

Servicios.-

Estos pueden enlistarse como:

- i.- Vapor.
- ii.- Agua de enfriamiento.
- iii.- Agua alimentada a la caldera.
- iv.- Agua del proceso.
- v.- Potencia eléctrica.
- vi.- Instrumentos de aire.

Los que se pueden resumir en la tabla "14" por - medio del estudio de todos los factores peculiares de cada di-- seño de presión. Esta lanza diferencias de costos básicas y el escoger la presión de operación es ayuda para tal estudio. Es-

tos datos son capaces de distribuir el asunto en una línea tolerante y cualquier compañía decidida a instalar una planta de oxidación de amoníaco tendrá a la vista un campo entero de costos en relación a sus condiciones particulares: póliza de inversión y requerimientos de energía.

Un pequeño uso puede ser hecho de la información disponible sobre los procesos estadounidenses y un ejemplo lo son los siguientes datos:

	año	ton/día.
Acido Nítrico.	1955	225
	1967	500
Nitrato de Amonio.	1955	250
	1967	350

La justificación de esta tendencia a aumentar se puede observar en forma continua en las gráficas del (Apéndice "D") y se debe a la gran demanda existente en el mercado.

Respecto a las gráficas de la inversión vs el tiempo se puede considerar a través de un análisis acerca de ellas, que los datos que se encuentran en la literatura no son confiables como se puede observar en las tablas "A" y "B" del (Apéndice "D"), en las cuales para una misma capacidad, los costos de inversión difieren hasta por 25 millones de dólares, lo que es incongruente. Estas diferencias se deben a varios factores:

a).- Compañías que contruyen complejos industriales - sin especificar el porcentaje relativo de la inversión en la - planta de ácido nítrico o de nitrato de amonio.

b).- Compañías que toman en cuenta solamente la construcción de la planta, sin incluir gastos de investigación del mejor proceso, planeación y diseño de la planta, etc.

Respecto a las gráficas de capacidad vs tiempo - se puede notar que la capacidad de las plantas es cada vez mayor.

Y en las gráficas de capacidad vs inversión, se observa que la pendiente tiende a bajar, es decir, al aumentar la capacidad el porcentaje de aumento en la inversión es un poco menor.

Tabla "6"

	Presiones. (atm).			
	1 a 4	4 a 5	7.5	8 a 9
Bamag 50ton/día	.87	1.0	---	---
Bamag 100ton/día	.85	1.0	---	---
Uhde 200ton/día	1.14	1.0	---	---
	1.4	1.22	---	1.0
Humphreys & Glasgow 200ton/día	---	1.18	1.0	---
Uhde 400ton/día	1.16	1.0	---	---
	1.13	1.16	---	1.0
Uhde 500ton/día	1.22	1.0	---	---
	1.46	1.20	---	1.0
Humphreys & Glasgow 500ton/día	---	1.20	---	1.0
av.	1.39	1.22	---	1.0
av.	1.17	1.0		

TABLE IA

Tabla "14".

Descripción	Unidad	Tipo de Planta.			
		Atmosférica.	Presión media.	Presión alta.	Presión Comb.
Costo de capital	Relación	1.39	1.22	1.0	
		1.17	1.0	---	
Concentración del ácido en %.		45-52		57-60	57-60
Eficiencia de conversión.	%	96.8	95.3	94.5	
Amoníaco usado.	Ton. NH ₃ /HNO ₃ producido 100%	0.282	0.284	0.288	0.287-0.290
Pérdidas de platino.	mg/ton HNO ₃ 100%	45	95	151	45
Combustible para tratamiento de los gases de residuo.	Existen varios				
Pérdidas de catalizadores en el quemador de los gases de residuo	Kg/ton HNO ₃ 100%	---	45	---	
LV Potencia	Kwh/ton HNO ₃ 100%	23	22	8	
Consumo de Potencia.	Kwh	85-90		350*	350*

Continuación tabla "14".					
Crédito de vapor exportado:					
a).- Sin tratamiento catalítico.		115	168	615	115
b).- Con tratamiento catalítico.	Kg/ton HNO_3 100%	Arriba de 950	Arriba de 1200	Arriba de 1600	Arriba de 950
Agua de proceso.	m^3 /ton HNO_3 100%	0.5	0.5	0.5	0.5
Agua de enfriamiento.	m^3 /ton HNO_3 100%	200	210	220	220
Agua alimentada al evaporador.	Ton métricas/Ton HNO_3 100%	1.15	1.32	1.7	
Aire para instrumentos 6 atm.	N m^3 /ton HNO_3 100%	4	4	4	4
Costos de operación.	Hombres	9	9	9	9
	Equipos de hombres.	P/2t	P/2t	P/2t	P/2t

* Estos datos varían dependiendo de la recuperación de potencia.

CONCLUSIONES.

Conclusiones.-

1.- De todo este estudio se ha llegado a que la química en la fabricación del ácido nítrico no está tan bien entendida como se pensó durante muchos años y la literatura más reciente así lo indica. Evidentemente, la complejidad y el número de reacciones que se pueden describir han dado una cierta información falsa, dando resultados que han sido imprácticos para propósitos de diseño y observaciones confusas al efectuarse la operación en la planta, los cuales desafortunadamente están también escondidos en la literatura, así como entre las operaciones de las plantas. Pero es posible que se puedan realizar mejoras en las plantas en operación existentes.

La tecnología de estas plantas ha cambiado muy poco en los últimos treinta años. En las plantas grandes, el incentivo para hacer mejoras es más compatible. El diseño de plantas futuras, con una seguridad substancial y una eficiencia mejorada, es posible con un diferente acercamiento al mecanismo de la reacción y los fenómenos de transporte que implica.

La producción mundial del ácido nítrico es de 24 - 28 millones de toneladas/año, de los cuales el 40% es producido en los Estados Unidos. El mayor uso del ácido es para la producción de fertilizantes (55%), explosivos (25%) y varios (20%), por lo que su fabricación debe continuar aumentando.

2.- En la fabricación del ácido existen varios procesos para la oxidación del amoníaco y la absorción de los óxidos de nitrógeno resultantes:

a).- La oxidación de amoníaco a óxido nítrico y la conversión a ácido nítrico por absorción, ambas etapas se rea-

lizan a presión atmosférica.

b).- Las etapas de oxidación y absorción se realizan a presiones mayores que la atmosférica.

c).- La oxidación de amoníaco a presión atmosférica, - seguida por compresión y absorción del óxido nítrico a presiones mayores que la atmosférica.

3.- Las condiciones a la frontera o sean los factores limitantes sobre la producción del ácido nítrico son:

a).- La reacción química involucrada.

b).- La pérdida de energía.

c).- El equilibrio termodinámico.

d).- El balance total de materia.

Una mejor comprensión de la naturaleza de la - - reacción de oxidación debe ayudar a mejorar la tecnología del proceso y el equipo.

Recientes trabajos indican la necesidad de una - nueva revisión de los diferentes mecanismos que ocurren en varias zonas en un sistema de recuperación convencional.

4.- De los principios previamente discutidos, las posibles innovaciones tecnológicas se pueden resumir así:

a).- Para una mejor reacción química y un mejor logro del equilibrio termodinámico, se han probado nuevas formulaciones del catalizador y diferentes formas de empaque. Y para la recuperación de los metales componentes del catalizador se han diseñado adsorbentes metálicos.

b).- Para lograr la mayor recuperación de energía se colocan turbinas de expansión o calderas de recuperación.

c).- Para mantener las relaciones del equilibrio termodinámico y para una mayor seguridad y una mayor relación de la mezcla amoníaco/aire o amoníaco/oxígeno, el equipo se compone de instrumentos automáticos.

d).- Para reducir la corrosión se utilizan altas velocidades en las corrientes y acero inoxidable.

5.- Una mayor concentración se puede lograr por agentes deshidratantes en algunos procesos.

6.- El tratamiento de los gases de residuo se hace más eficiente por tratamientos catalíticos.

7.- Del análisis de todos los procesos de nitrato de amonio, como podemos observar la manufactura es esencialmente la misma, basándose en tres etapas que son: neutralización, concentración y terminación del producto.

La neutralización es generalmente a presión atmosférica (proceso por medio del que no se recupera vapor) o bajo presión (proceso por el cual se tiene disponible una cantidad de vapor).

La concentración se puede hacer así:

a).- Por evaporación al vacío o a presión atmosférica con ayuda de aire caliente.

b).- Por sistemas mecánicos, es decir por medio de mezcladores de tornillos o por medio de un secador de tambor.

La terminación del producto la que afecta las condiciones de concentración es la gran diferencia entre los procesos de nitrato de amonio.

8.- Las limitaciones en la producción del nitrato de amonio son:

a).- El peligro de explosión que se puede disminuir o evitar usando materiales que no contengan rastros de sustancias carbonáceas o por medio de innovaciones en el proceso como por ejemplo el reactor tubular diseñado por Stengel.

b).- El alto grado de higroscopicidad del producto, el cual es uno de los principales factores limitantes ya que provoca el apelmazamiento al almacenar el producto, esto se evita por el uso de recubrimientos de tierras diatomáceas o arcillosas.

9.- La eficiencia es una consecuencia de la concentración, observándose que es mayor en el proceso de perlado, intermedia en el de granulación y baja en la de cristalización y hojuelas.

10.- El nitrato de amonio tiene un 33,4% en peso de nitrógeno generalmente, pero para usos de fertilizante es de 20-26% de nitrógeno en peso.

11.- De lo anteriormente expuesto de los procesos de nitrato de amonio se puede concluir:

a).- Que estos procesos están casi optimizados o que falta un mayor estudio acerca de ellos.

b).- Que del estudio realizado podemos considerar al proceso llevado por Fertilizantes del Itemo S. A. Minatitlán, Ver., (Proceso Girdler) como correcto ya que se tiene una eficiencia de conversión del 95%, aunque este proceso se podría mejorar cambiando su sistema de secado (turbina rotatoria) por el sistema que lleva el proceso Kaltenbach (sistema estático), es decir que el proceso Kaltenbach y el proceso Stengel, deberán tomarse en cuenta para futuros diseños en la fabricación -

del nitrato de amonio.

12.- Para el abatimiento de gases de residuo generalmente se usa (en plantas cuya capacidad es de 200ton/día y -- que operan con un expansor a 510° C) un solo quemador a alta temperatura más un calentador, en lugar de un sistema de combustión dual. Este último, sin embargo puede ser preferible para una planta cuya capacidad sea de 500ton/día y que tenga un expansor a alta temperatura a pesar de requerir una modificación a los calentadores de gas existentes.

13.- Por lo tanto para la selección de un proceso --- apropiado se debe depender de la importancia dada a:

a).- El costo de la instalación.

b).- Los costos de operación, los que son una función del precio del amoníaco, utilidades, catalizador y mano de -- obra.

Por lo que usualmente se deben escoger los procesos de alta velocidad en aquellas áreas donde los costos de materia prima y de energía son relativamente bajos y el gasto de capital esta sobrecargado. Por ejemplo aquellos procesos -- en los que la oxidación de amoníaco y la absorción se realizan a presiones de 60 a 110psig, son los que dirigen a una me jo r i n v e r s i o n. Este es el tipo de planta generalmente encontrada en los Estados Unidos.

En áreas donde se dá mayor importancia a las pé r d i d a s de catalizador (las cuales son considerablemente mayores cuando la oxidación es llevada a cabo bajo presión), a -- los costos de energía y a los del amoníaco y que éstos son al

tos, indiscutiblemente quedan descartados los procesos a presión alta (que además dan menores eficiencias de conversión) y se deben utilizar procesos que involucren una oxidación de amoníaco a presión atmosférica y absorción a presión menor de 30psig. Por ejemplo, en Europa los procesos usados son los de baja presión y los de presión combinada.

Como México se puede considerar en estas condiciones y ya, que el principal uso que se le da al ácido nítrico es para la fabricación de fertilizantes, se puede considerar que no se necesitan procesos de concentraciones elevadas y dadas las condiciones antes mencionadas, se puede seleccionar el proceso Stamicarbon dentro de los procesos a presión atmosférica, el proceso Montecatini de entre los procesos a presión media o quizás el proceso Uhde de presión combinada, ya que éstos pueden llenar las necesidades de México.

Debido a que de los procesos usados en México para la fabricación de ácido nítrico no se tiene ninguna información, no se puede opinar de si son o no correctos, o de cómo se podría adaptárseles alguna innovación tecnológica para una mejoría de ellos.

A P E N D I C E "A"

Nomenclatura.-

1.- Acido nítrico enc.....	ANC
2.- Acido nítrico dil.....	AND
3.- Agente recubridor.....	AR
4.- Aguas madres.....	AM
5.- Agua de proceso.....	Ap
6.- Agua de servicio.....	AS
7.- Agua para vapor.....	Av
8.- Autoclave.....	AC
9.- Caja de vertedero.....	CV
10.- Cambiador de calor (sobrecalentador, condensador, calentador, -- etc).....	CC
11.- Centrífuga.....	Cf
12.- Cristalizador.....	Cr
13.- Combustible.....	C
14.- Compresora.....	Cp
15.- Convertidor.....	Cn
16.- Dehidratante.....	D
17.- Elevador de canasta.....	EC
18.- Enfriador de cascada.....	Ec
19.- Enfriador.....	E
20.- Enfriador rotatorio.....	Er
21.- Enfriador de serpentín.....	Es
22.- Evaporador.....	Ev
23.- Expansor.....	Ex
24.- Filtro.....	F
25.- Finos.....	Fs

26.- Gases de residuo.....	GR
27.- Línea de aire u oxígeno.....	AO
28.- Línea de amoníaco.....	AMO
29.- Línea principal del proceso.....	LP
30.- Motor.....	M
31.- Nitrato de amonio (cristal).....	NAC
32.- " " " (fundido).....	NAF
33.- " " " (granulado)...	NAG
34.- " " " (grado técnico) NAGT	
35.- " " " (perlado).....	NAP
36.- Nitrito.....	N
37.- Precalentador.....	PC
38.- Reactor.....	R
39.- Secador rotatorio.....	SR
40.- Sección de mezclado.....	SM
41.- Separador.....	S
42.- Soplador, ventilador.....	V
43.- Tanque de alimentación de agua..	TAA
44.- " " almacenamiento.....	TA
45.- " " condensación.....	TC
46.- " Homogenizador.....	TH
47.- " Mezclador.....	TM
48.- Torre de absorción.....	ToA
49.- " " blanqueo.....	ToB
50.- " " desvenamiento.....	ToD
51.- " " oxidación.....	ToC
52.- " " perlado.....	ToP

- 53.- Turbina de aire caliente..... TuAC
54.- Turbina de vapor..... TuV
55.- Vapor a psig..... V
56.- Venteo-vacío..... Va
57.- Vibrador cernidor..... VC

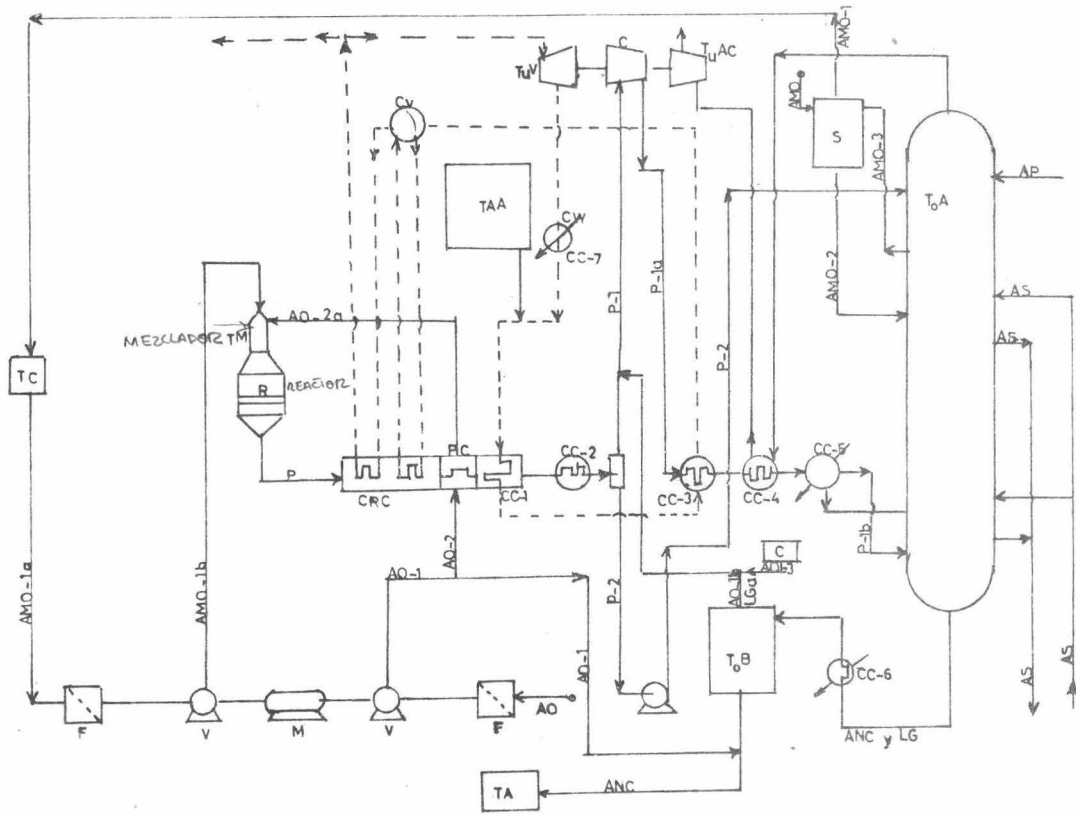


FIG:1
PROCESO KUHLMAN

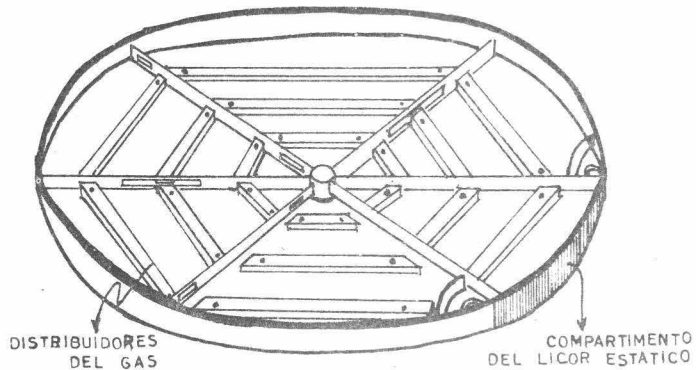
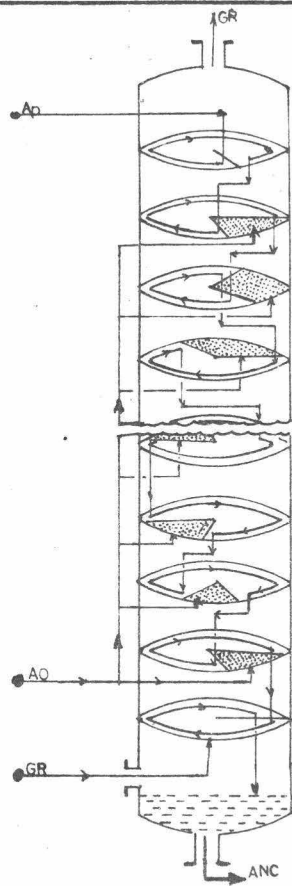


FIG:1'
PROCESO KUHLMAN

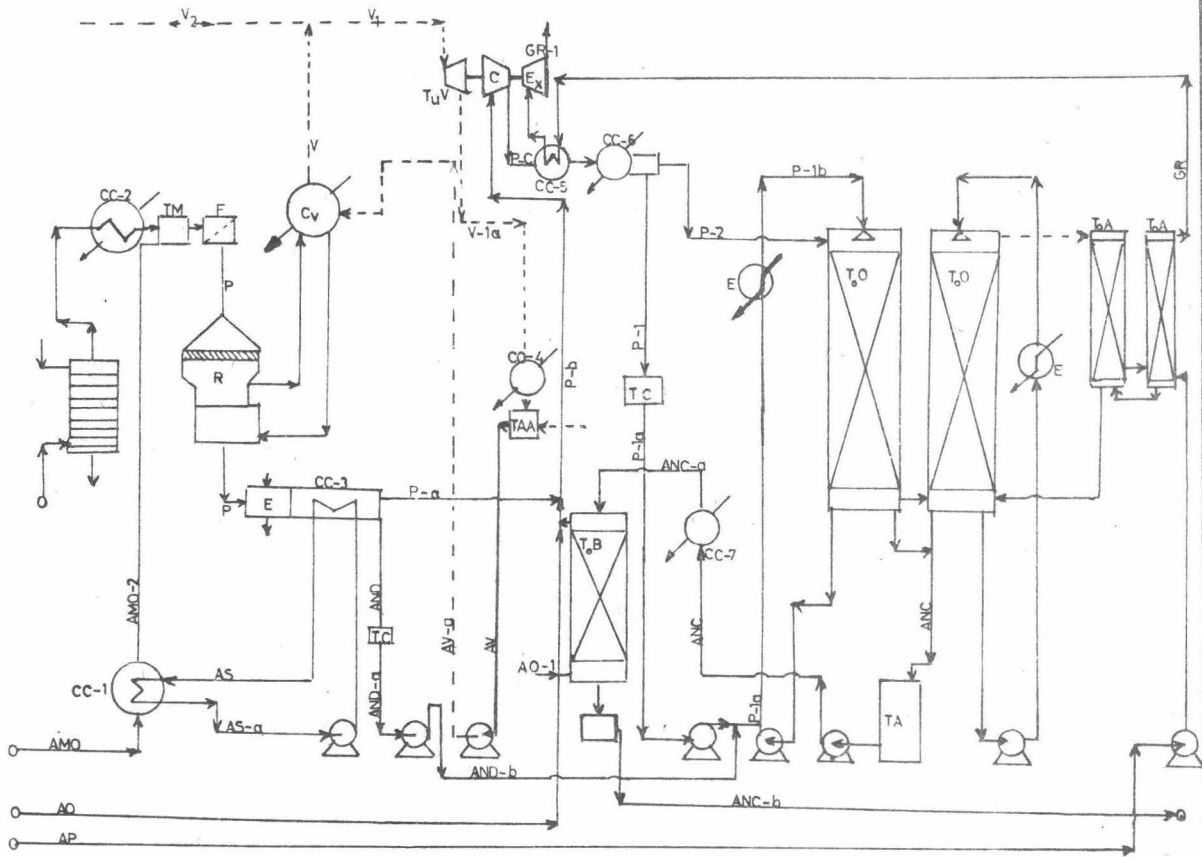


FIG:2
 PROCESO STAMICARBON

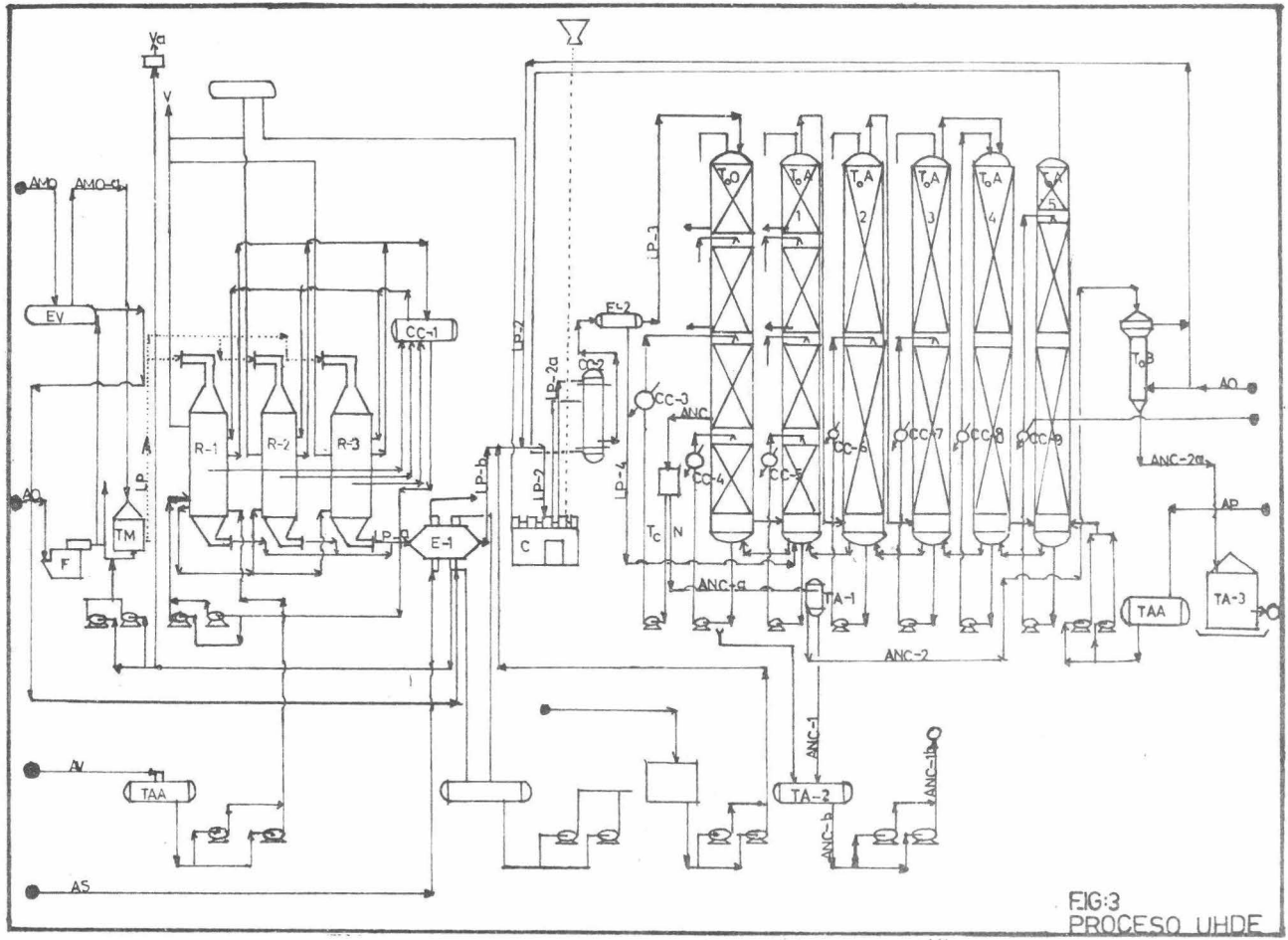
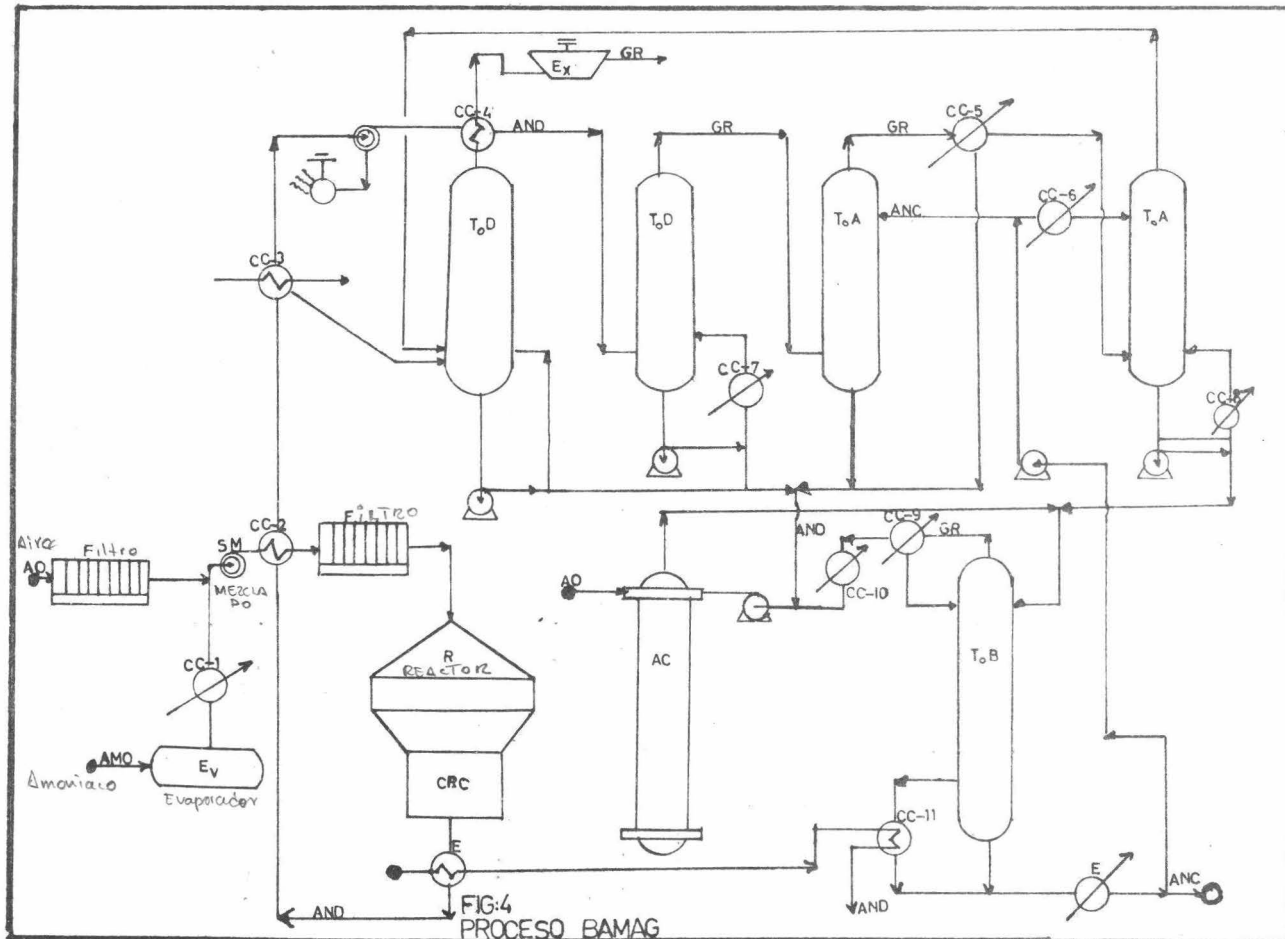
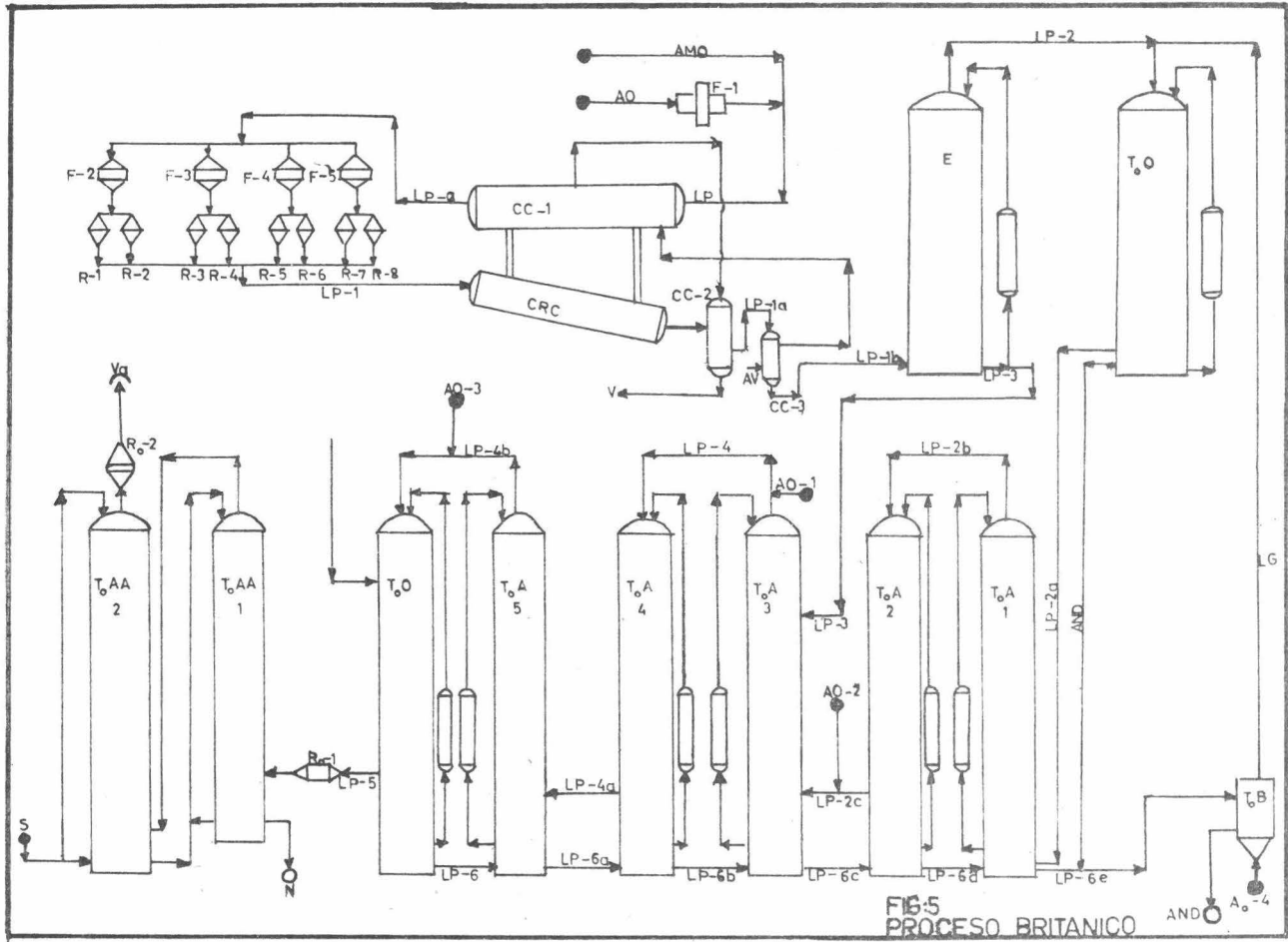


FIG:3
 PROCESO UHDE





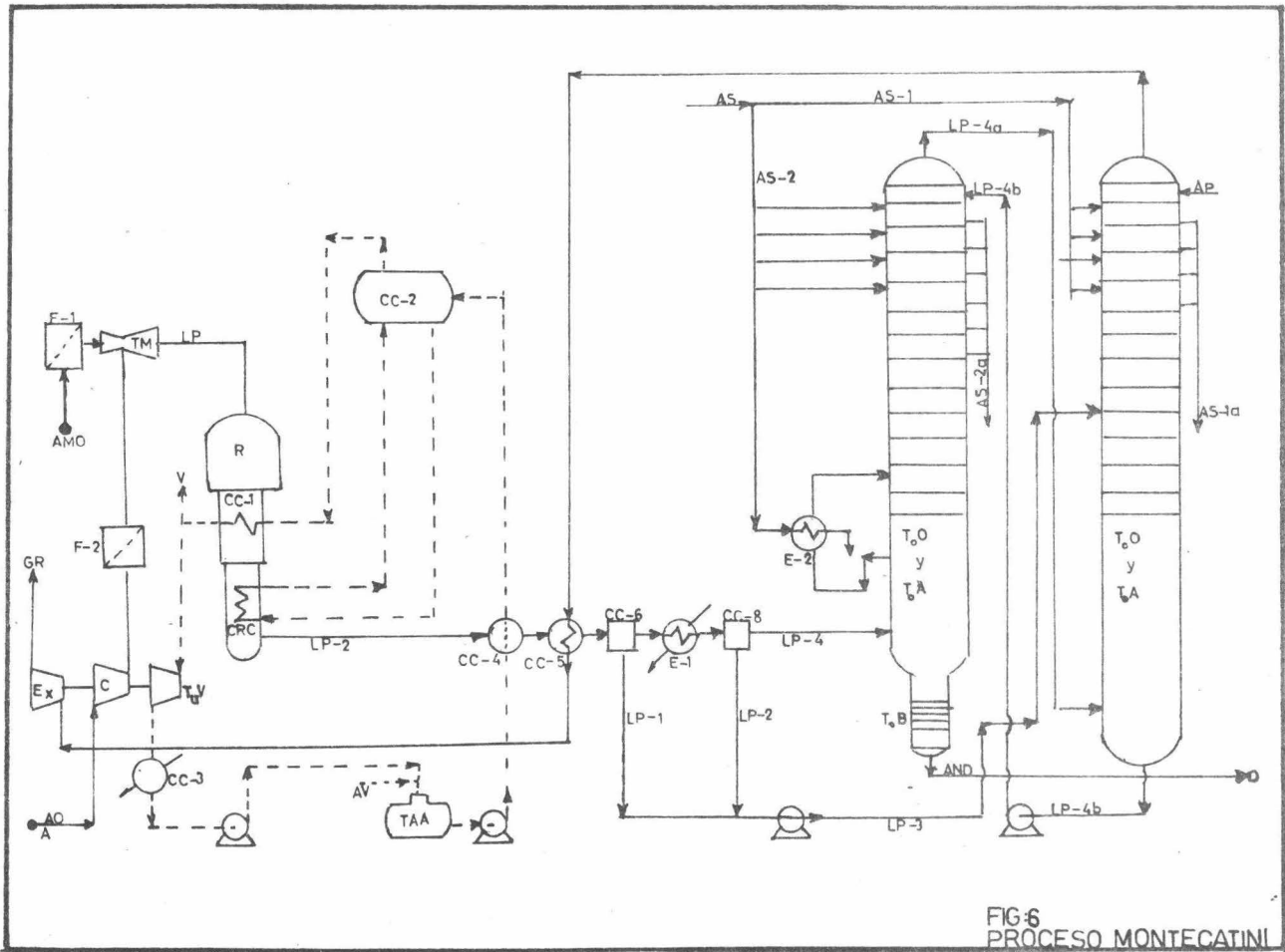


FIG.6
PROCESO MONTECATINI

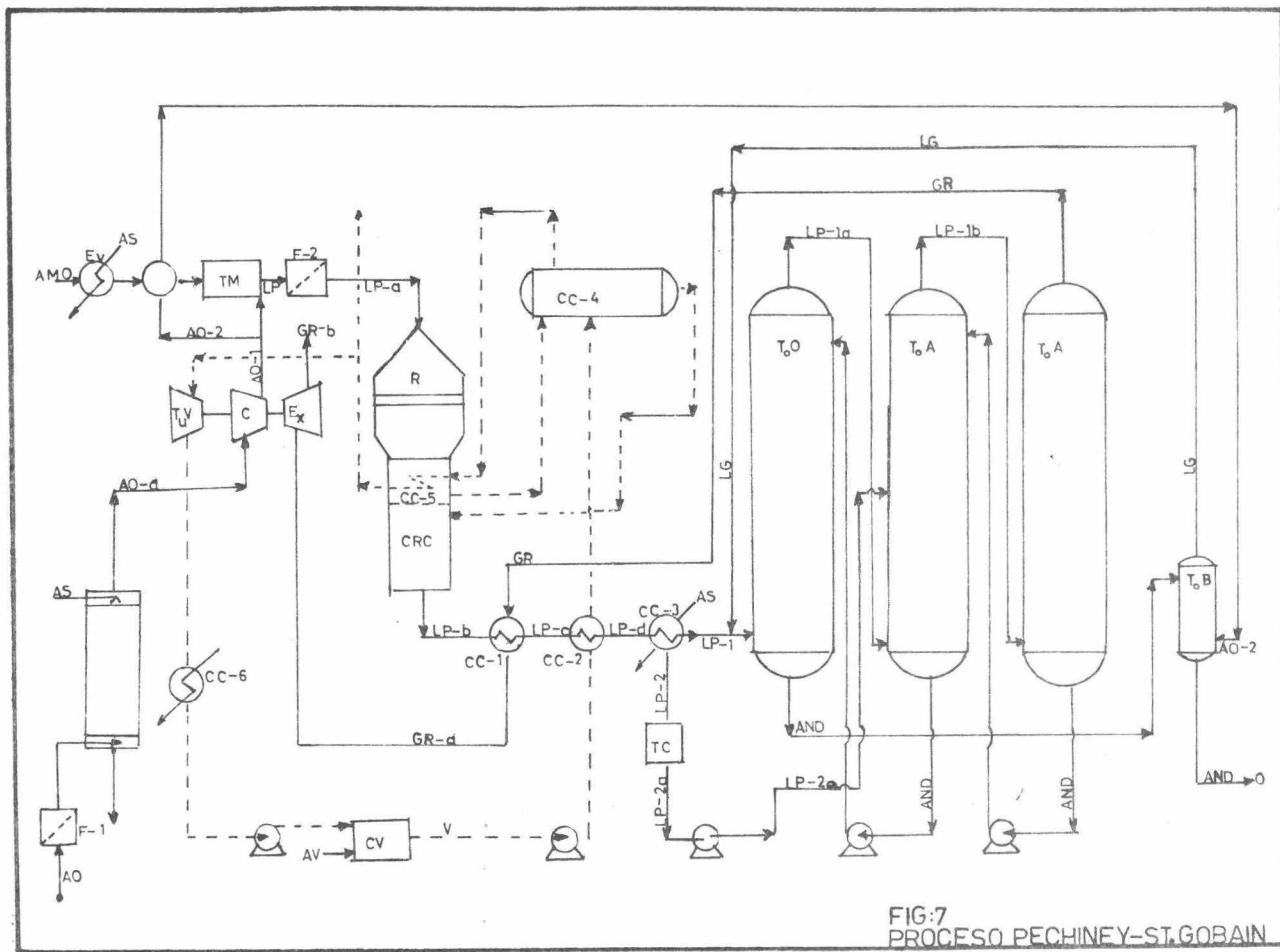


FIG:7
 PROCESO PECHINEY-ST.GOBAIN

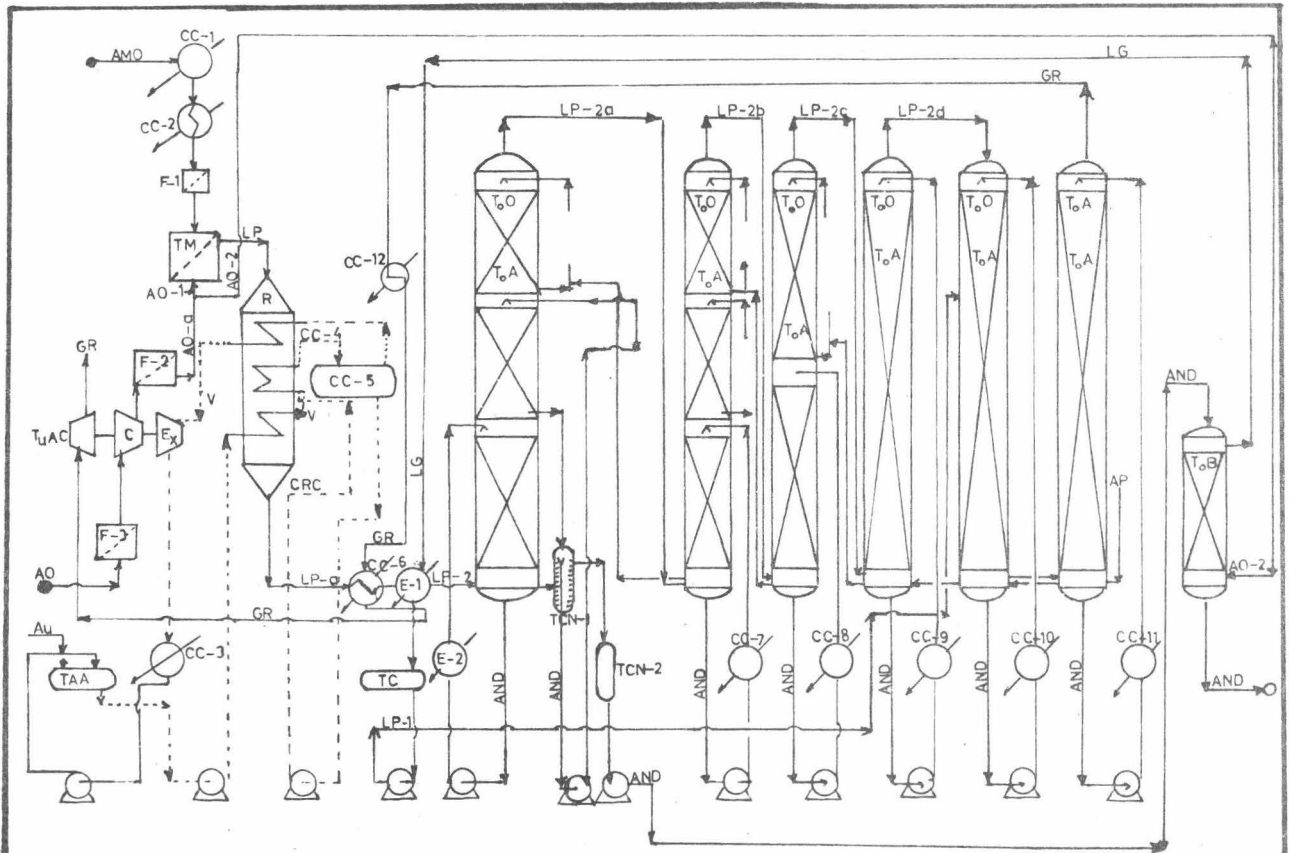


FIG:8
 PROCESO UHDE

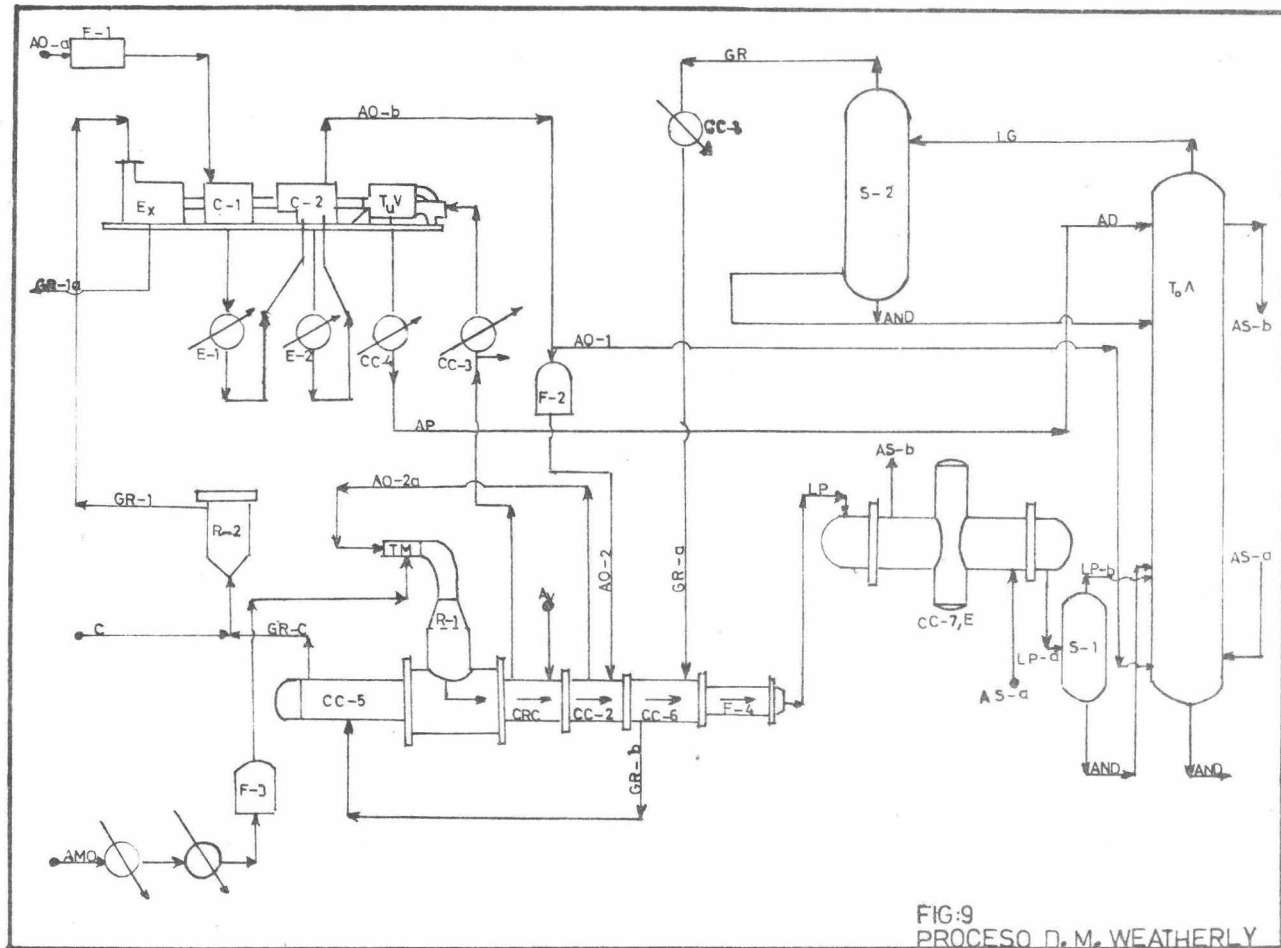


FIG:9
 PROCESO D. M. WEATHERLY

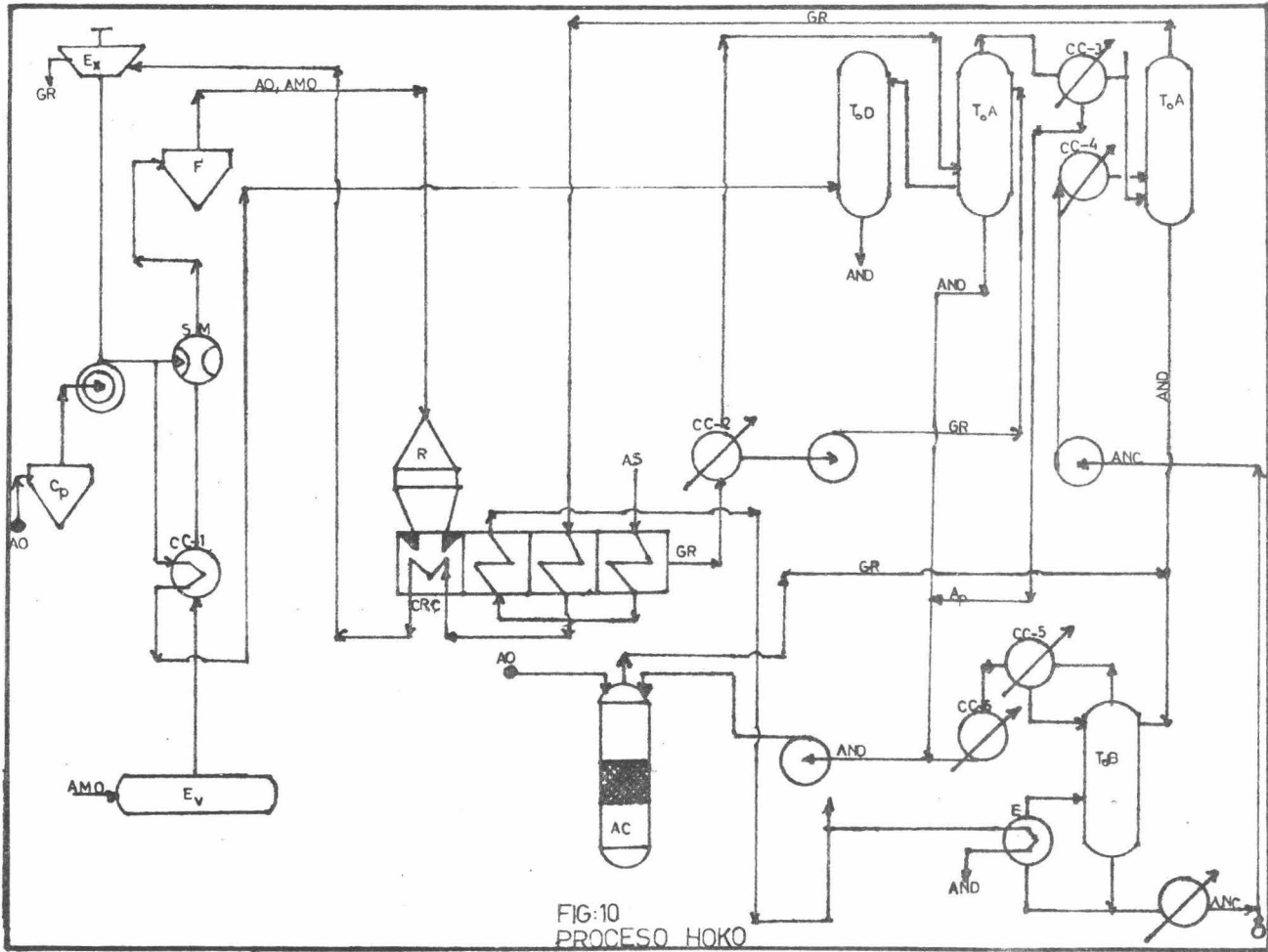


FIG:10
PROCESO HOKO

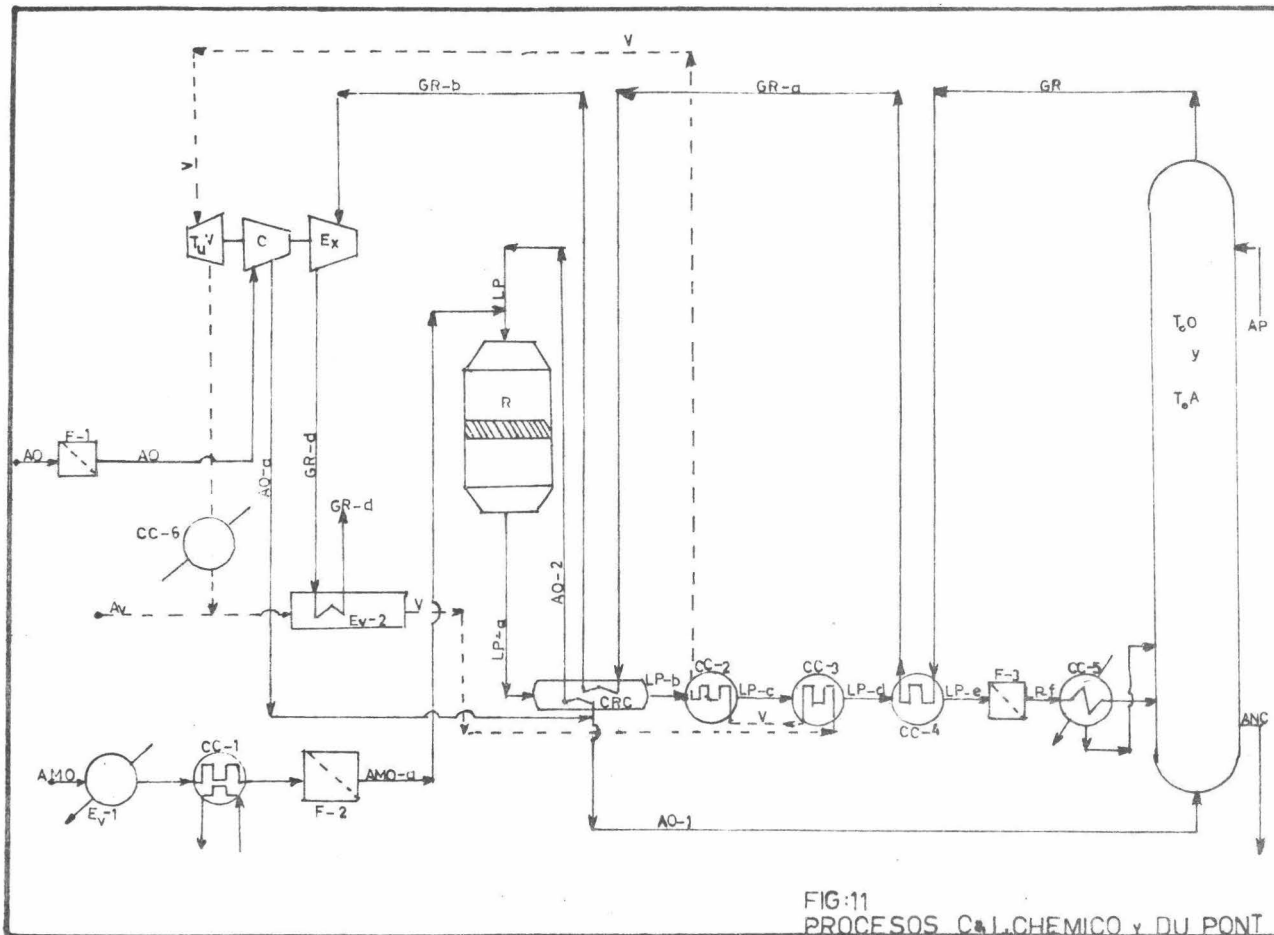


FIG:11
 PROCESOS C. I. QUÍMICO y DU PONT

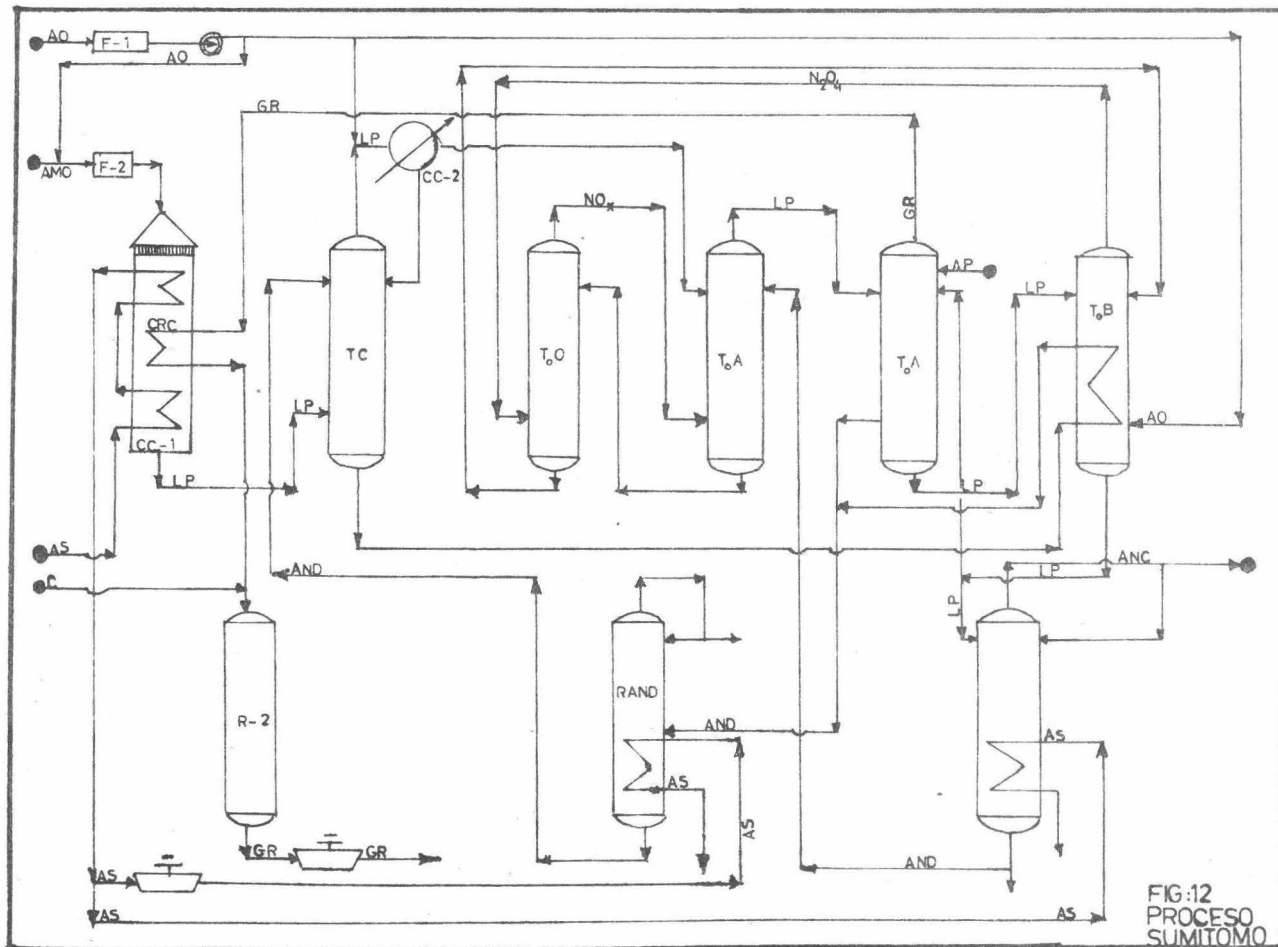


FIG:12
 PROCESO
 SUMITOMO

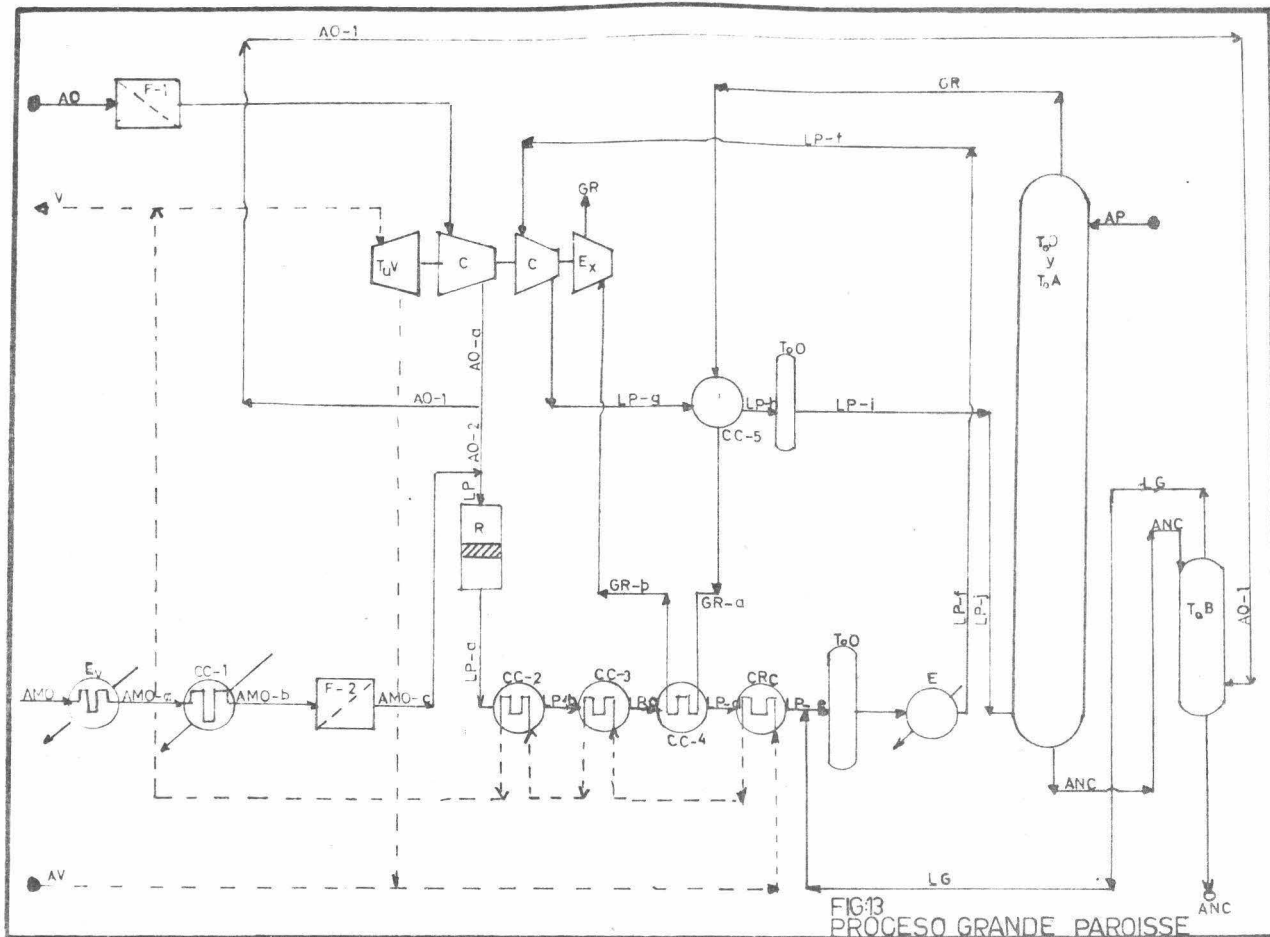


FIG.13
PROCESO GRANDE PARISSIE

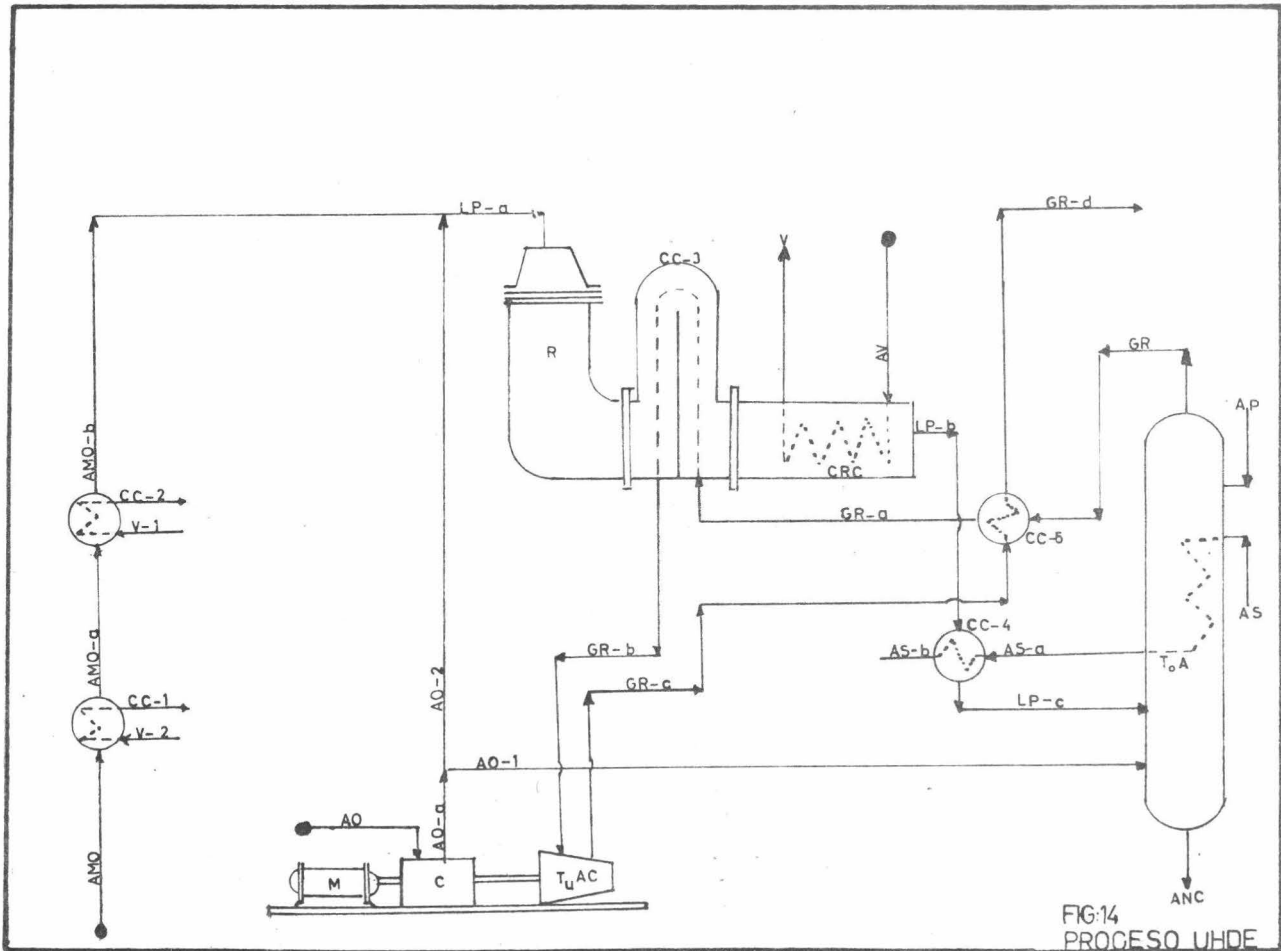


FIG:14
PROCESO UHDE

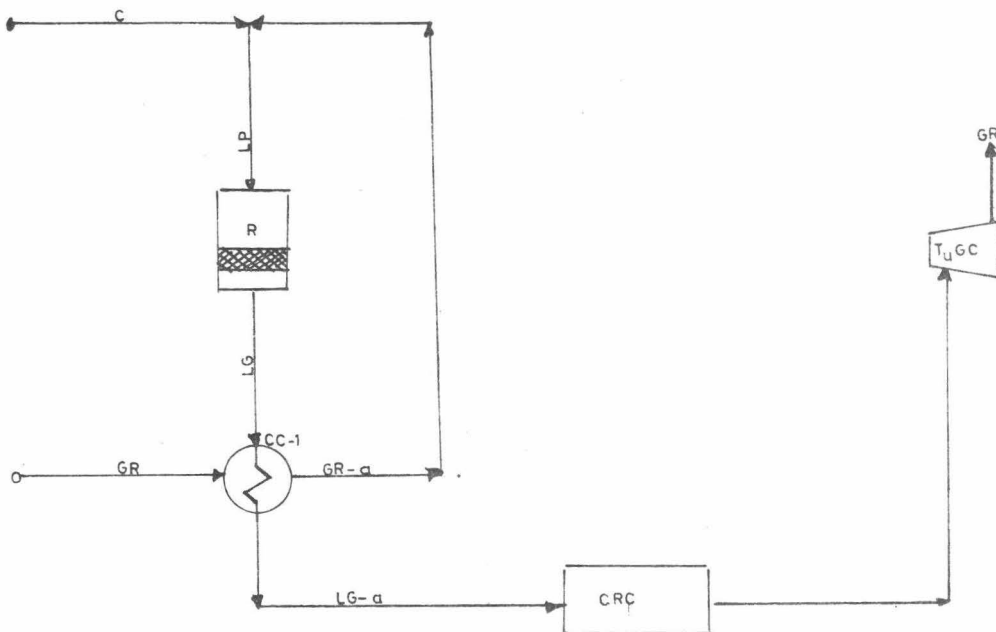


FIG:15
SISTEMA DE REDUCCION

APENDICE "B".

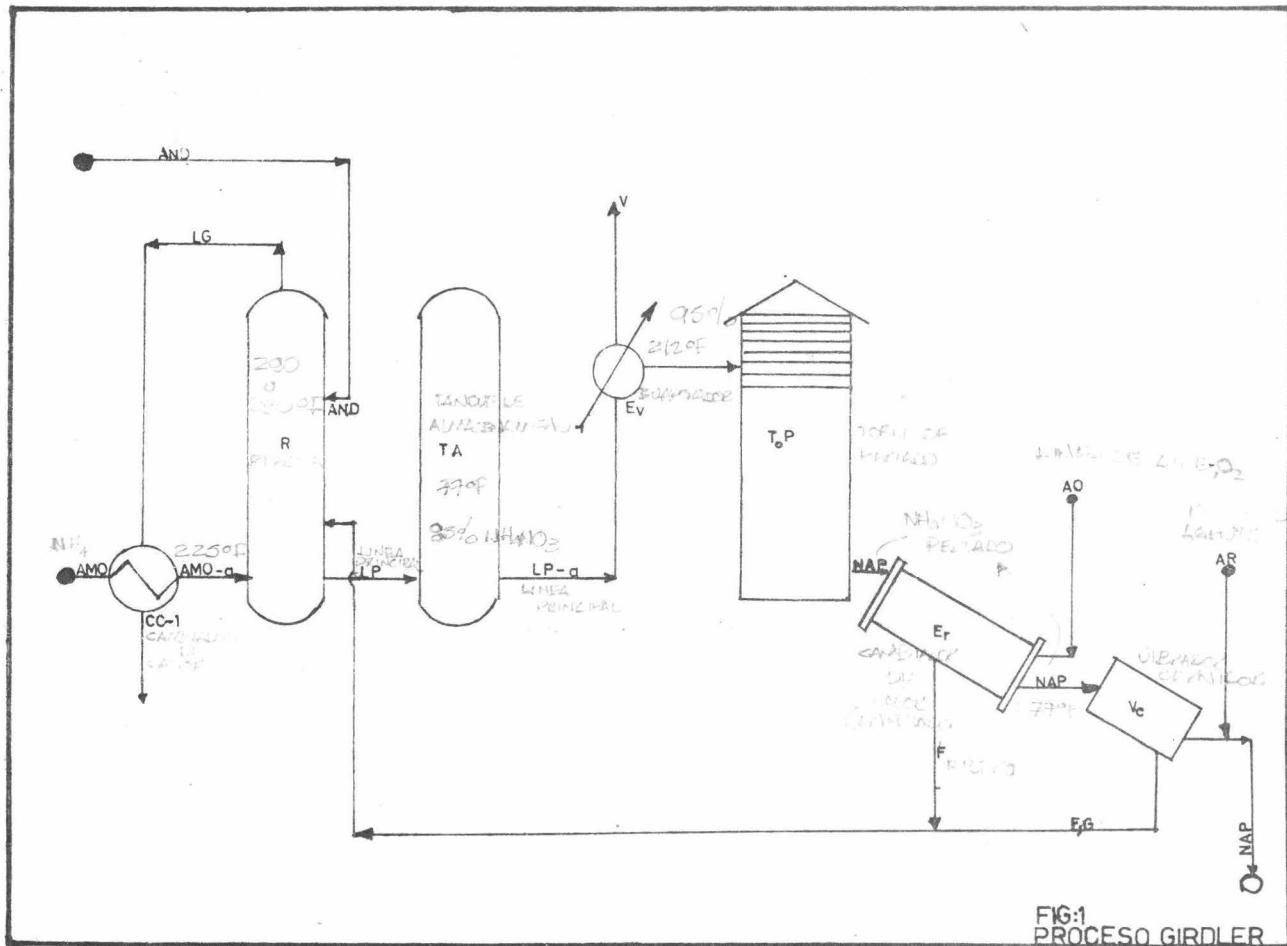


FIG:1
PROCESO GIRDLER

NH_4NO_3
PERLADO.

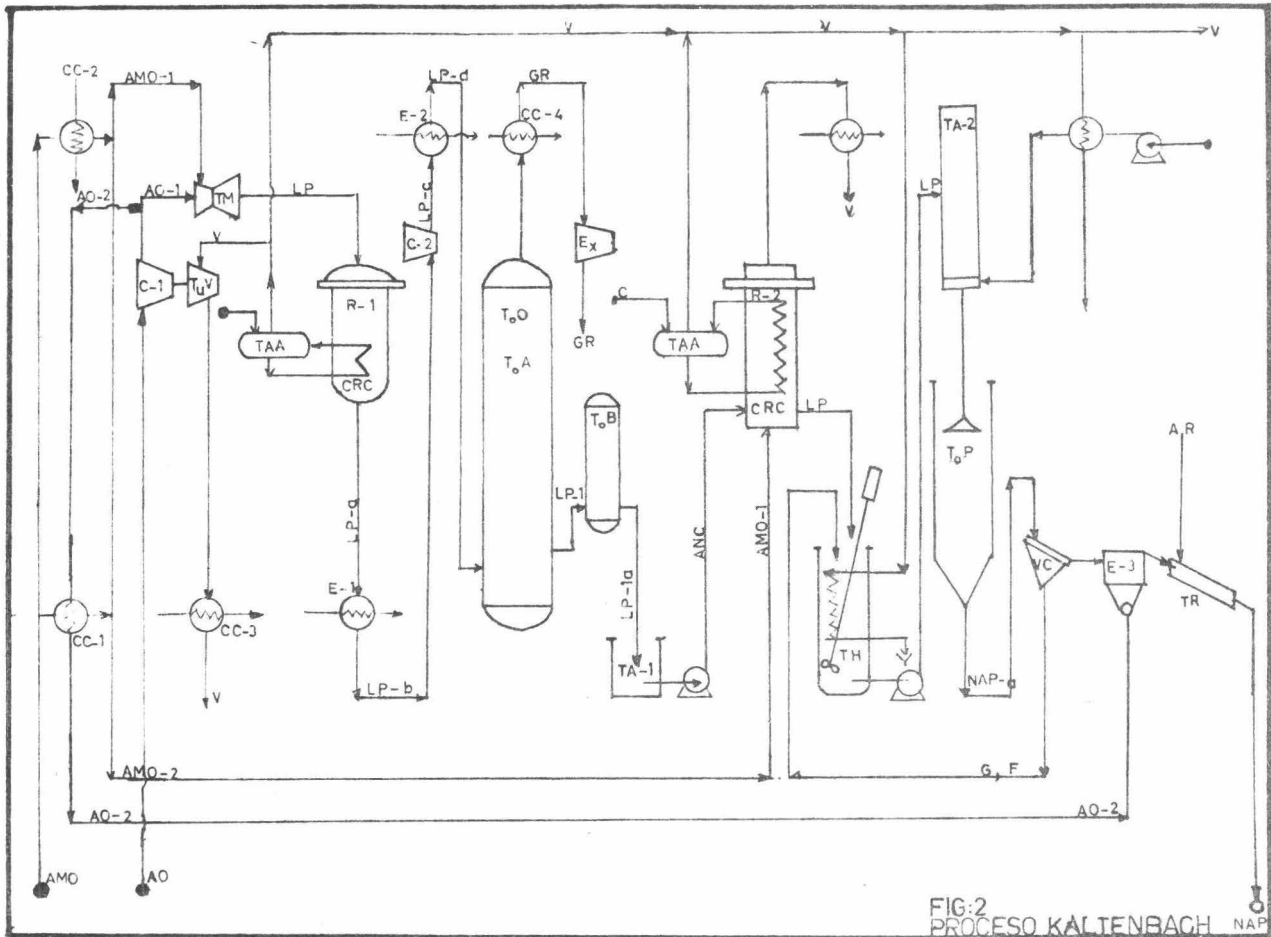
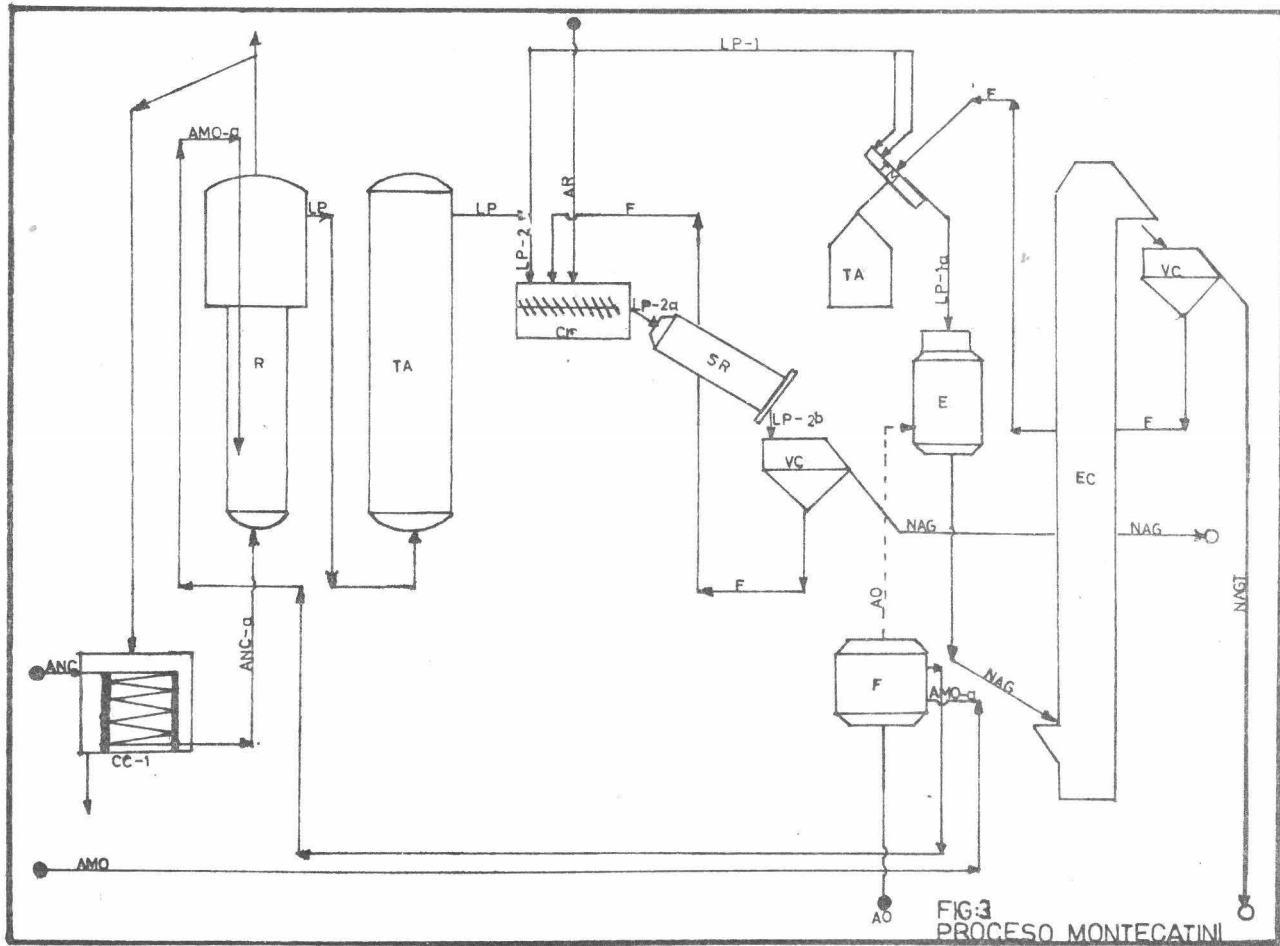


FIG:2
 PROCESO KALTENBACH NAP



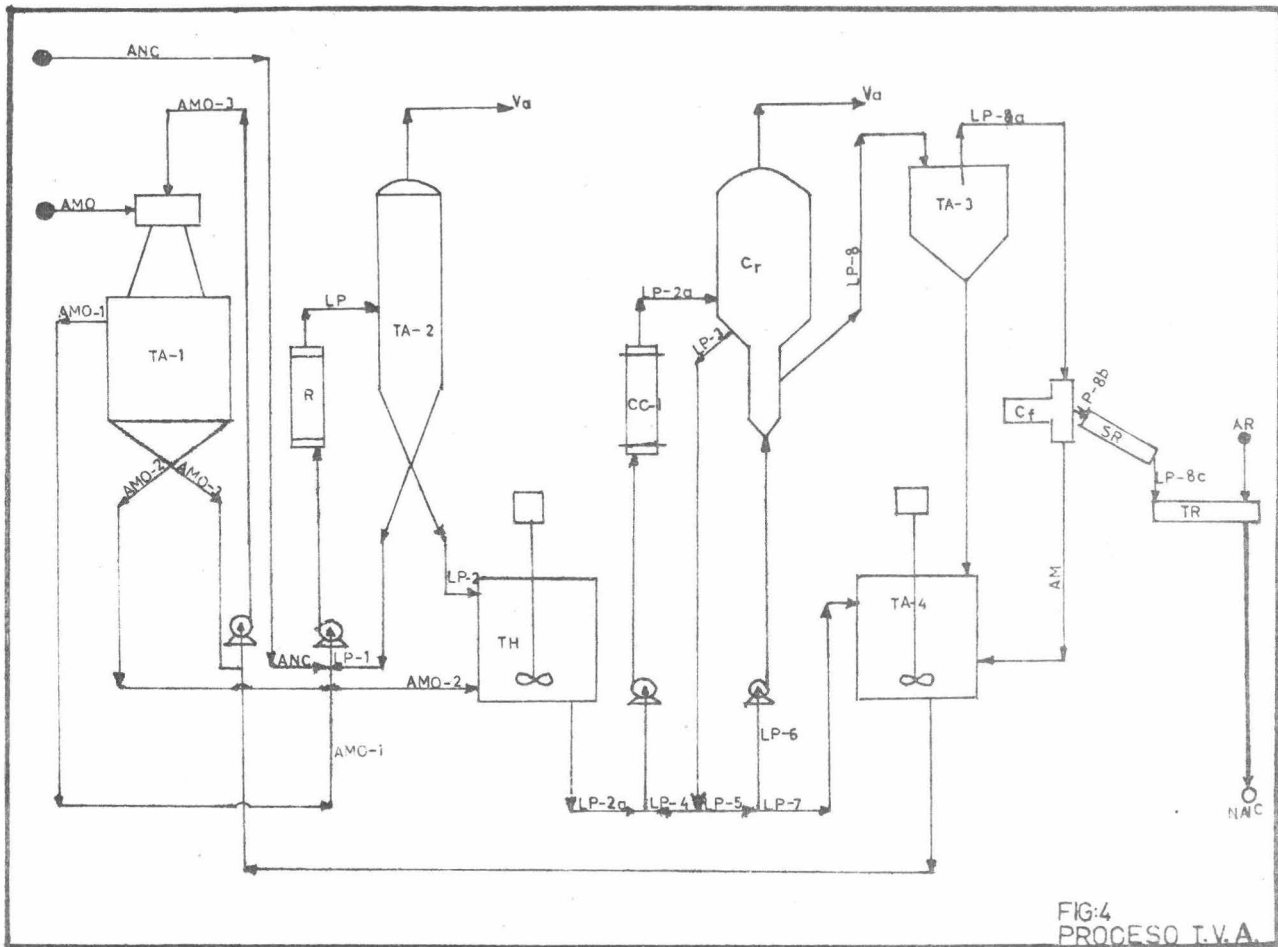


FIG:4
 PROCESO I.V.A.

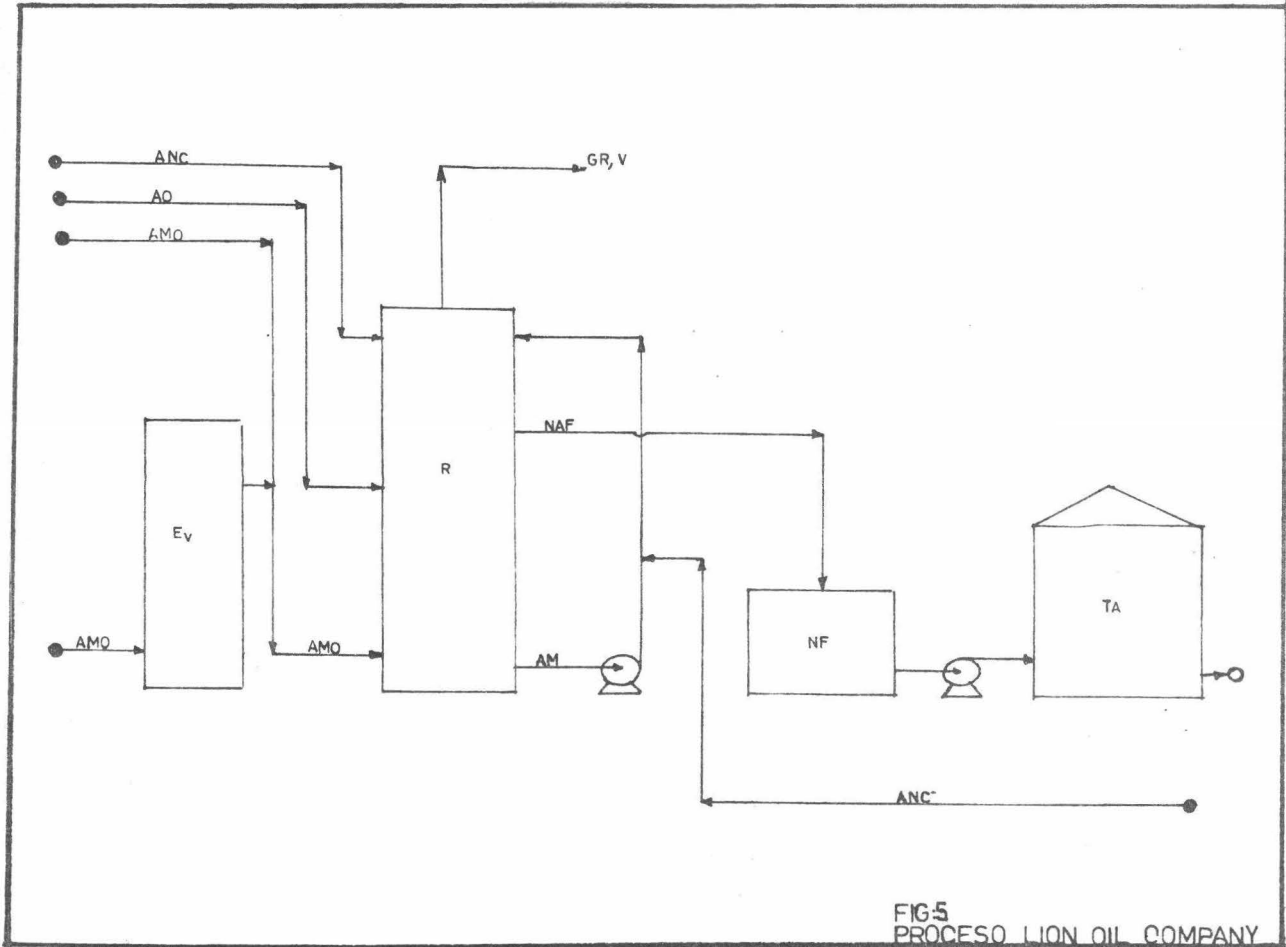


FIG-5
 PROCESO LION OIL COMPANY

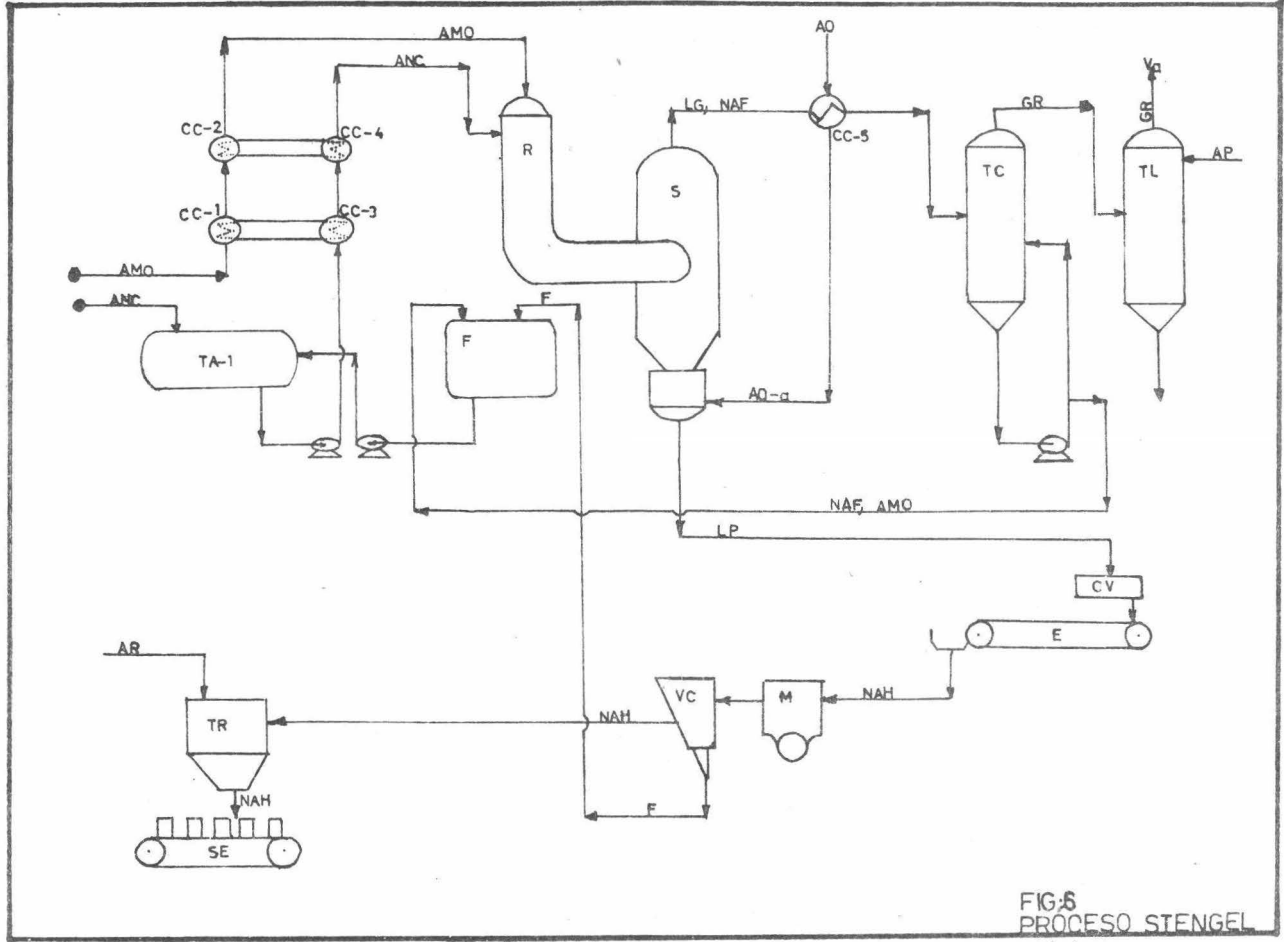


FIG.5
PROCESO STENDEL

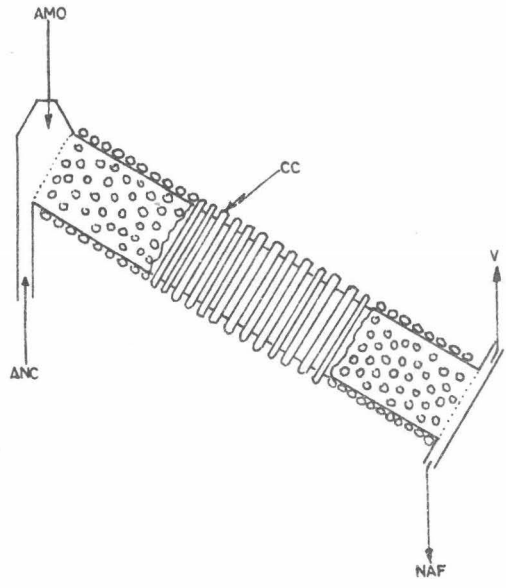


FIG:7
PROCESO STENDEL

APENDICE "G".

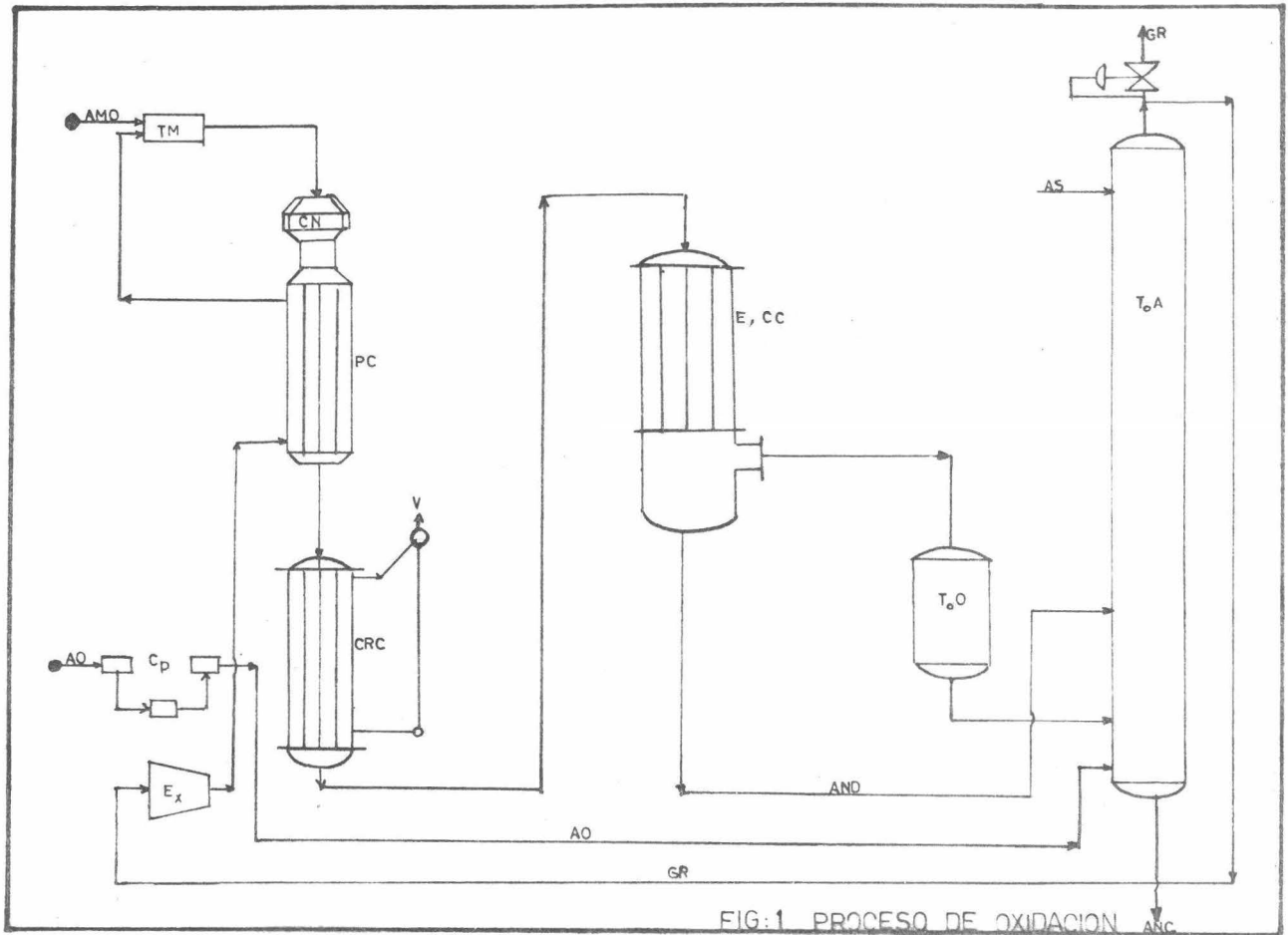


FIG:1 PROCESO DE OXIDACION

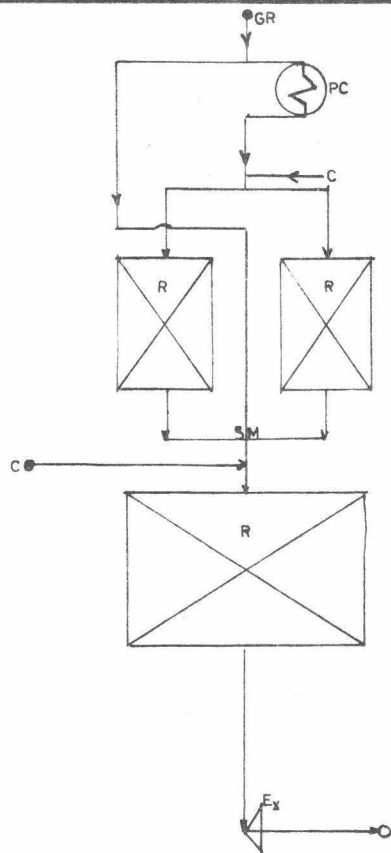


FIG:2
 SISTEMA DE COMBUSTION DUAL

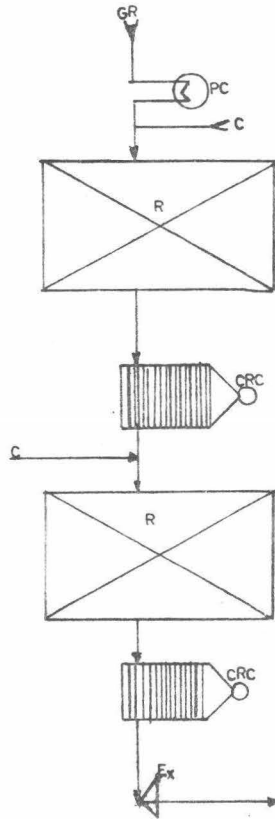


FIG:3
SISTEMA DE COMBUSTION DUAL

APPENDIX "B"

Tablas.

"A"

Acido Nítrico.

Mississippi Chemical.

Año	Ton/día	\$X10 ⁶
1960	120	1.1
1962	198	6.0
1963	235	8.5
1964	256	11.0
1965	280	14.0
1966	308	16.5
1967	326	19.25
1968	350	22.0
1969	460	24.0
1970	500	32.0

"B"

Nitrato de Amonio.

Mississippi Chemical.

Año	Ton/día	\$X10 ⁶
1953	374	0.5
1955	400	0.6
1956	400	0.75
1957	400	0.8
1958	400	0.9
1960	400	1.0
1961	500	1.15
1962	600	1.17
1963	700	1.2

Continuación Tablas.

"A"

Cooperative Farms

Chemical Ass.

Año	Ton/día	\$X10 ⁶
1960	120	1.15
1962	198	6.0
1963	235	8.5
1964	256	11.0
1965	280	14.0
1966	308	16.5
1967	326	19.25
1968	350	22.0
1969	460	24.0
1970	500	32.0

"B"

Cooperative Farms

Chemical Ass.

Año	Ton/día	\$X10 ⁶
1955	300	0.25
1956	384	2.0
1959	490	4.0
1961	600	6.25
1962	600	7.25
1963	620	8.25
1965	660	16.0
1966	680	19.0
1967	700	23.5
1968	720	27.5
1969	900	31.0

Continuación Tablas.

"A"

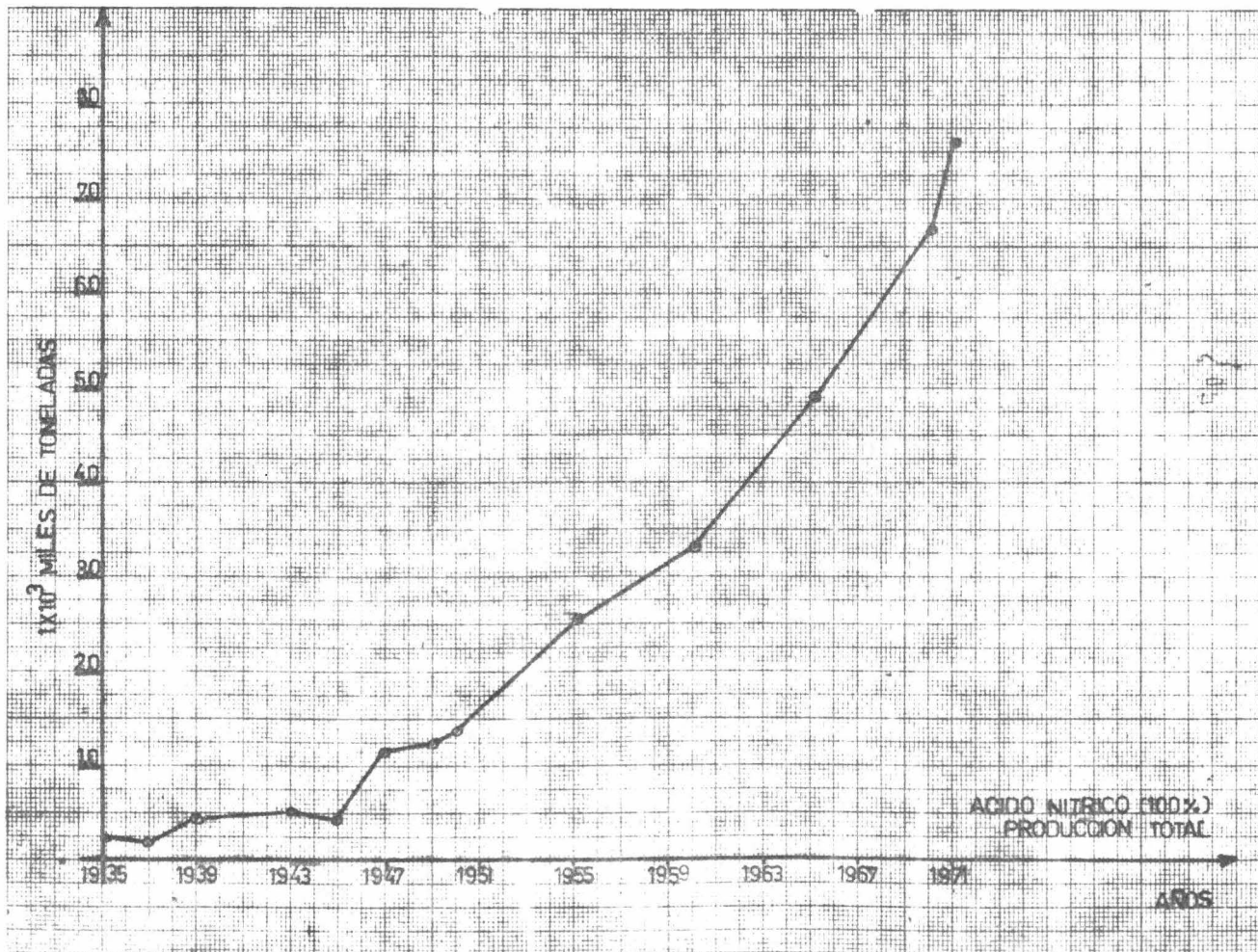
Phillips Chemical.

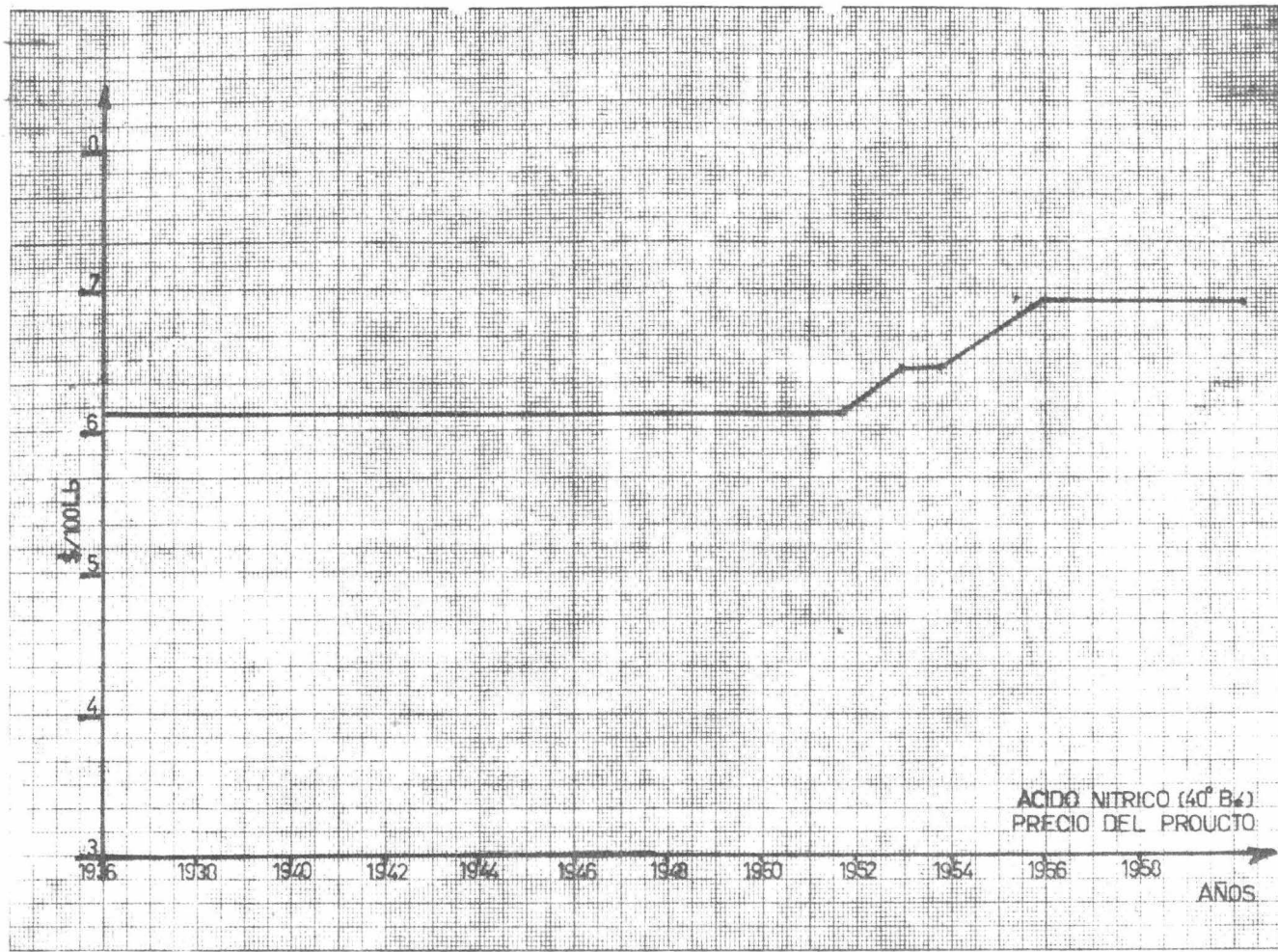
Año	Ton/día	\$X10 ⁶
1953	360	1.7
1955	362	1.83
1957	368	1.89
1959	372	1.95
1961	376	2.02
1963	380	2.075
1965	386	2.14
1967	426	2.2
1969	470	2.26
1970	490	2.30

"B"

Commercial Solvents.

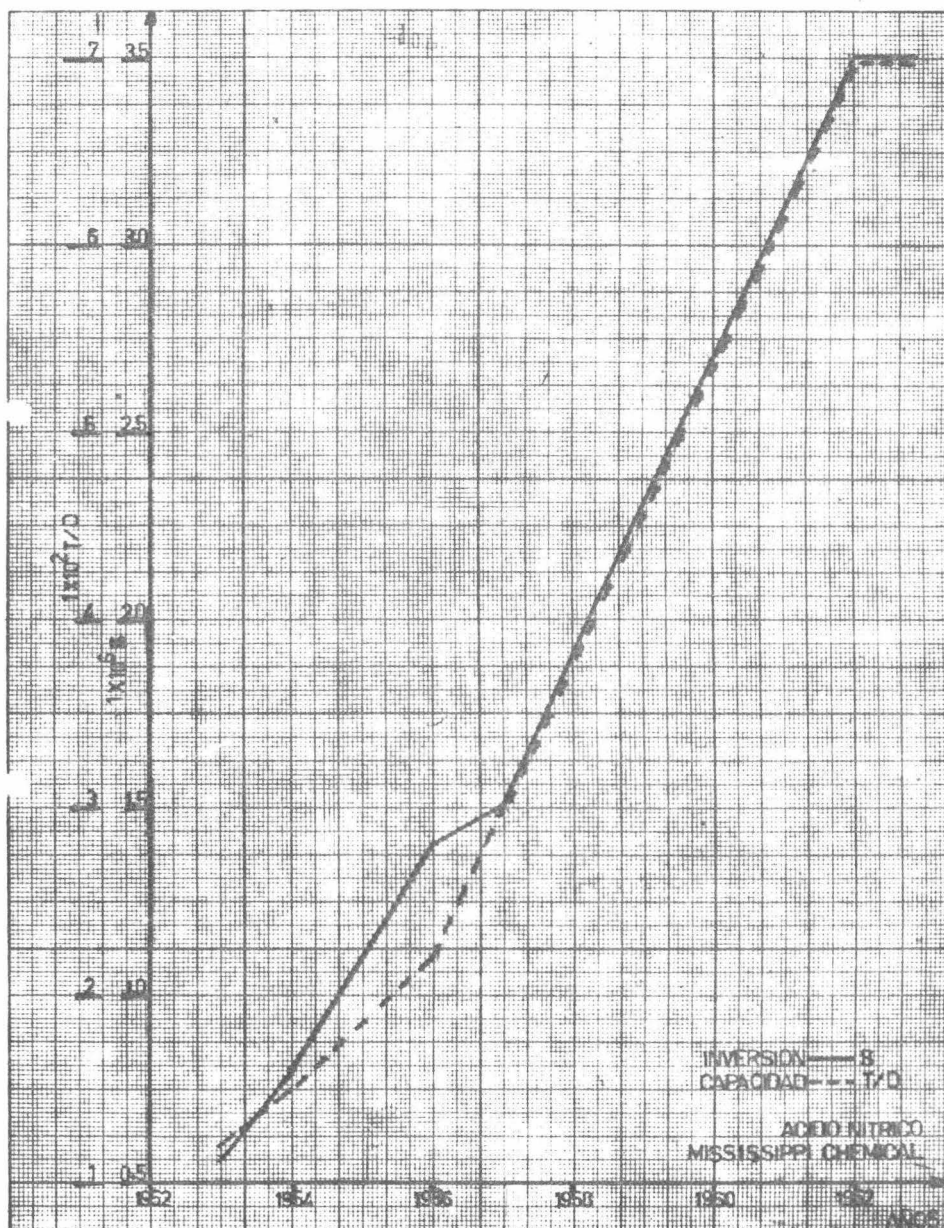
Año	Ton/día	\$X10 ⁶
1955	225	2
1958	215	2
1961	200	2
1965	200	2

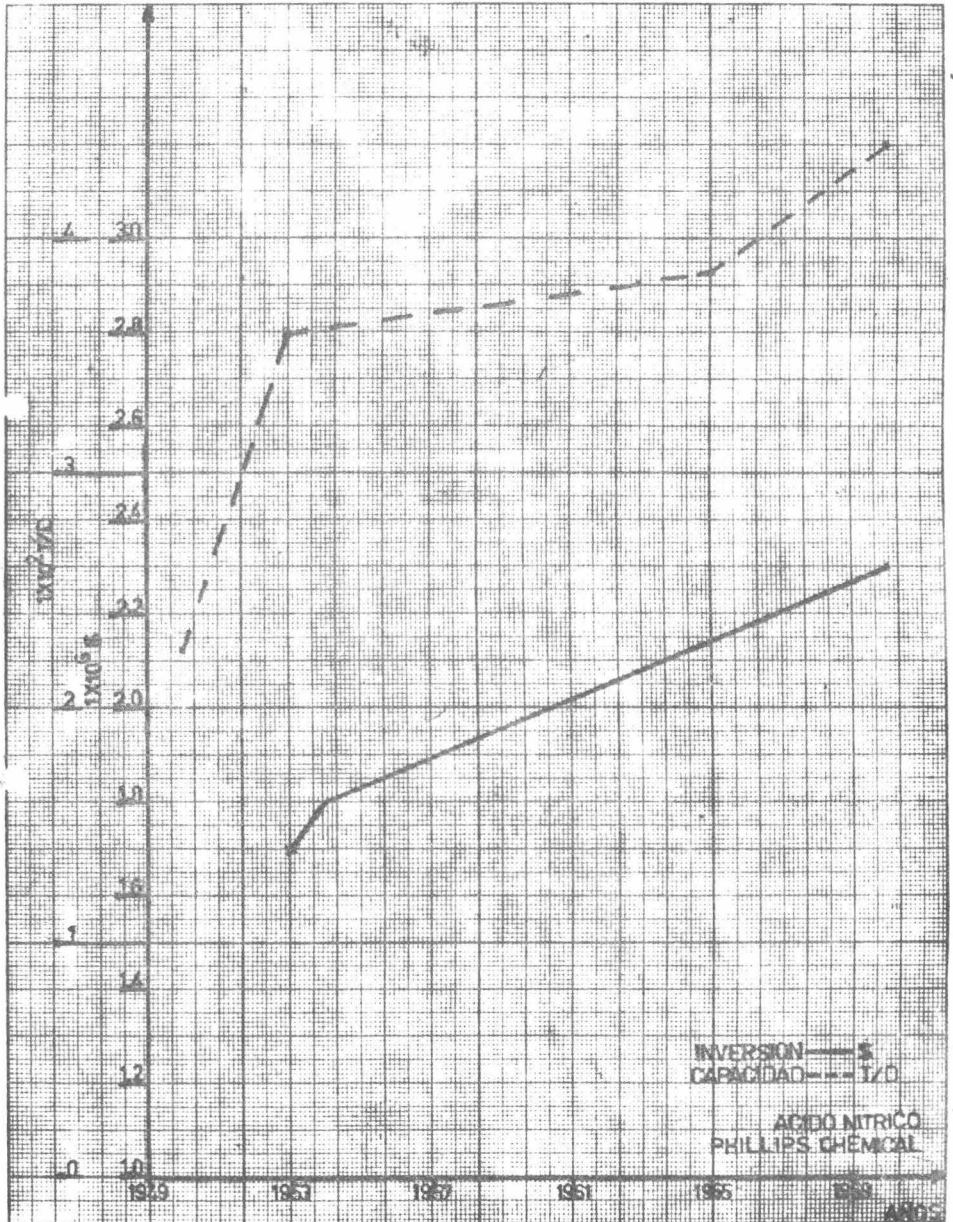


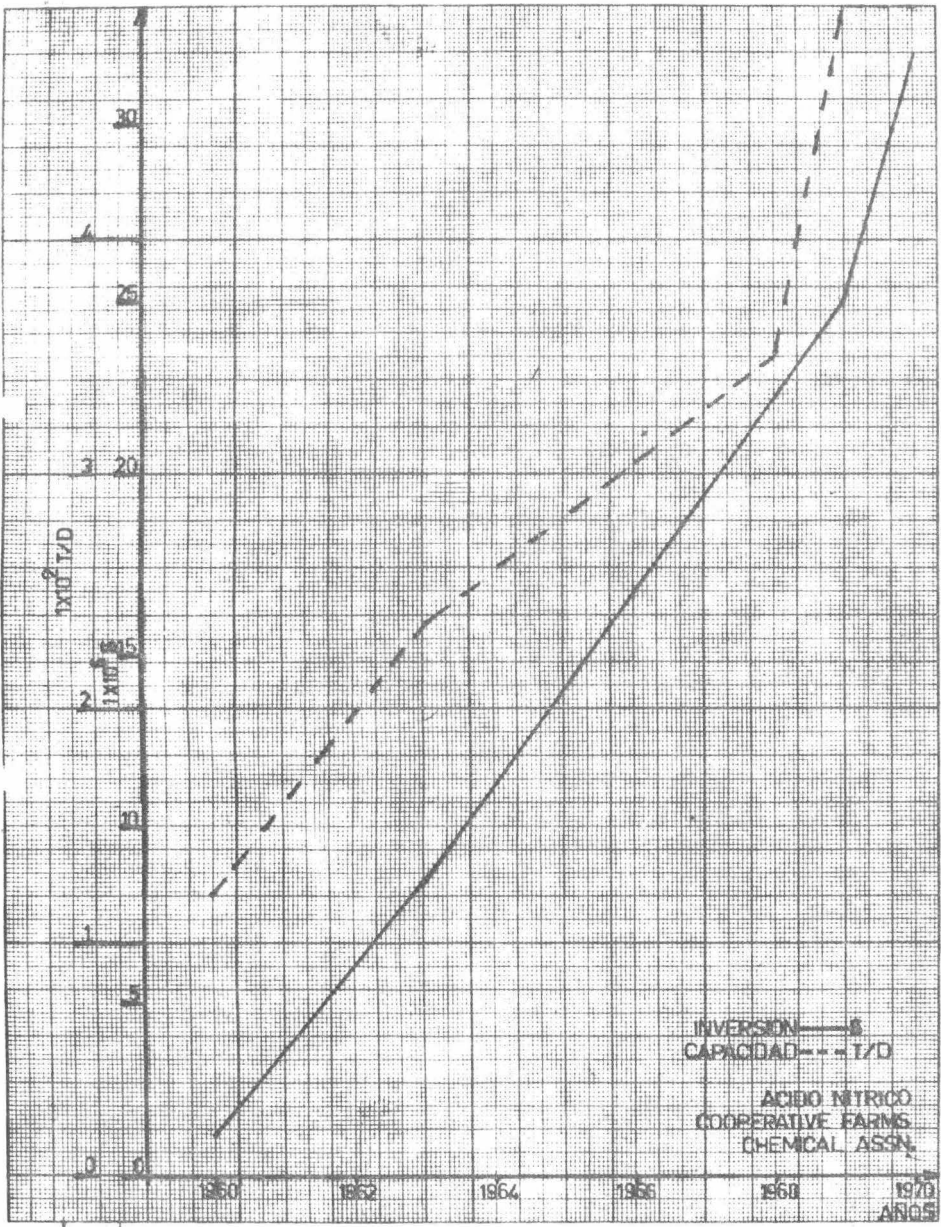


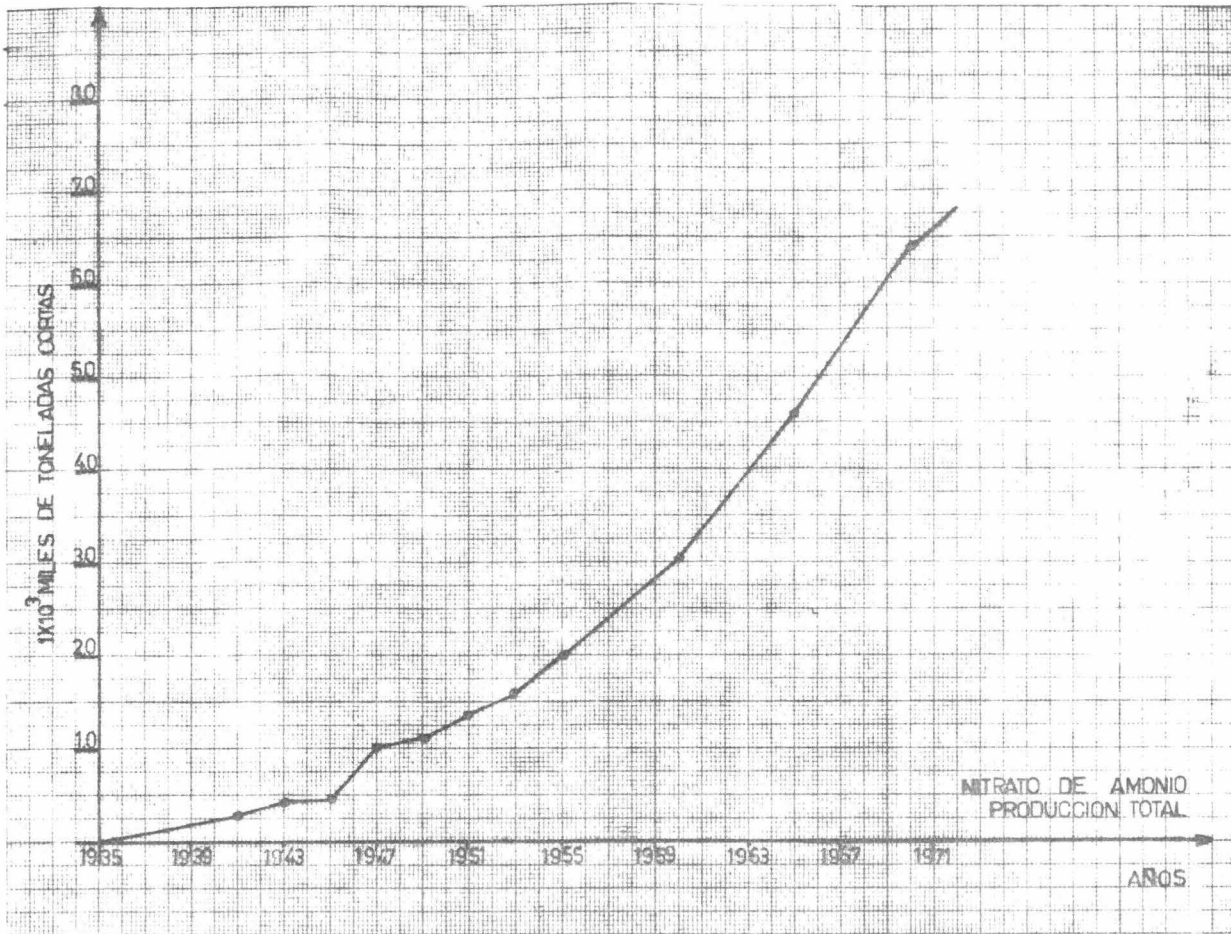
ACIDO NITRICO (40° B_e)
PRECIO DEL PRODUCTO

AÑOS

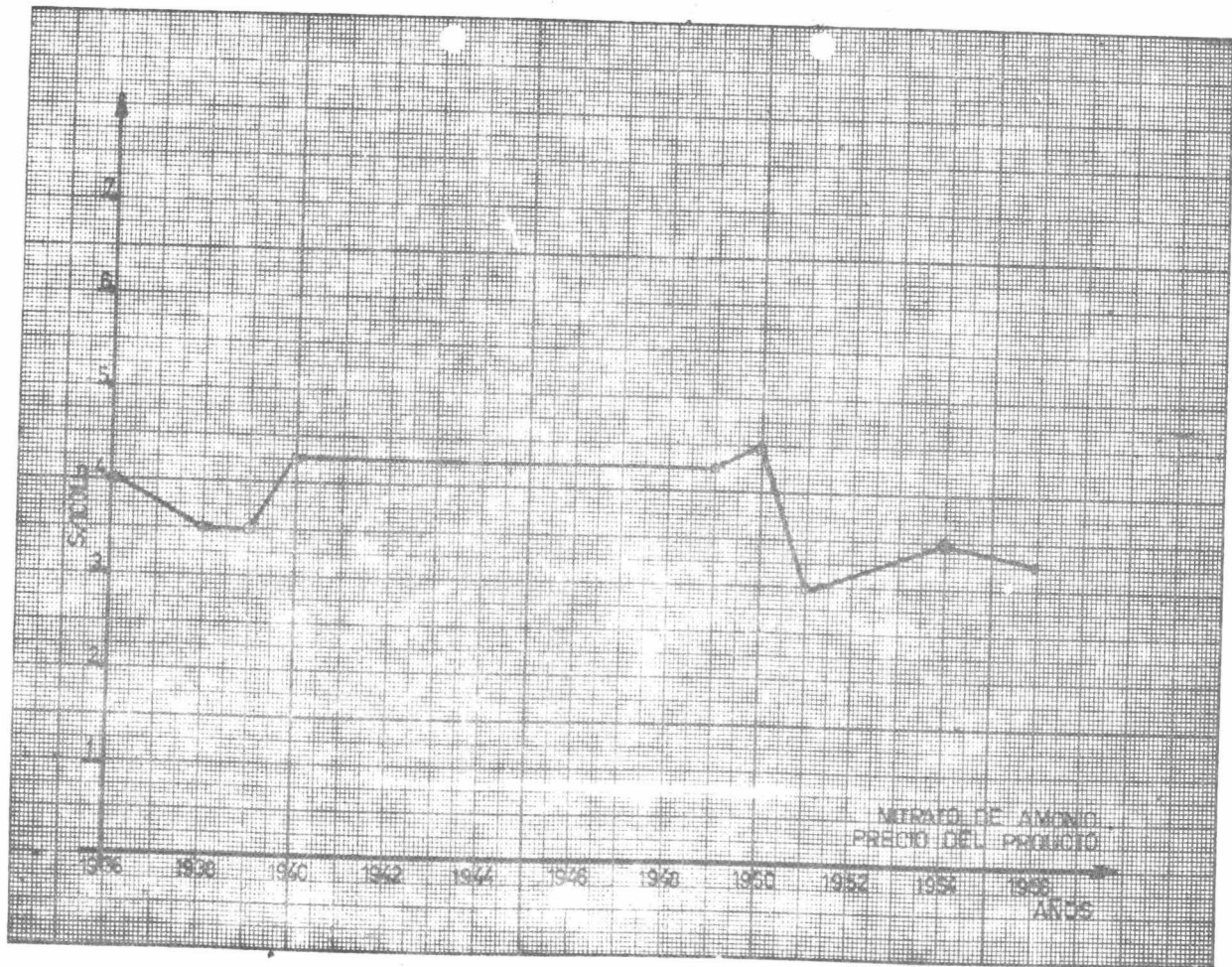








*

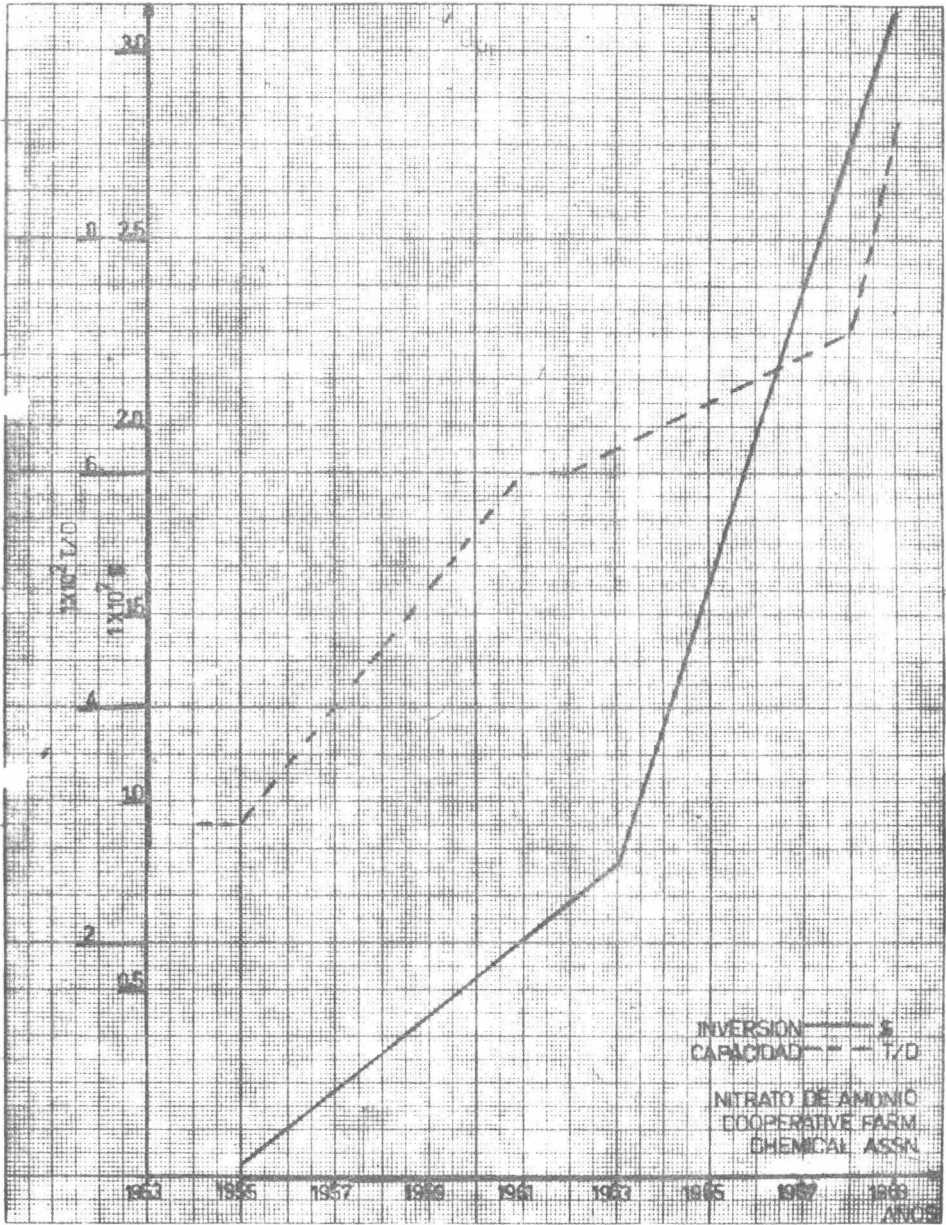


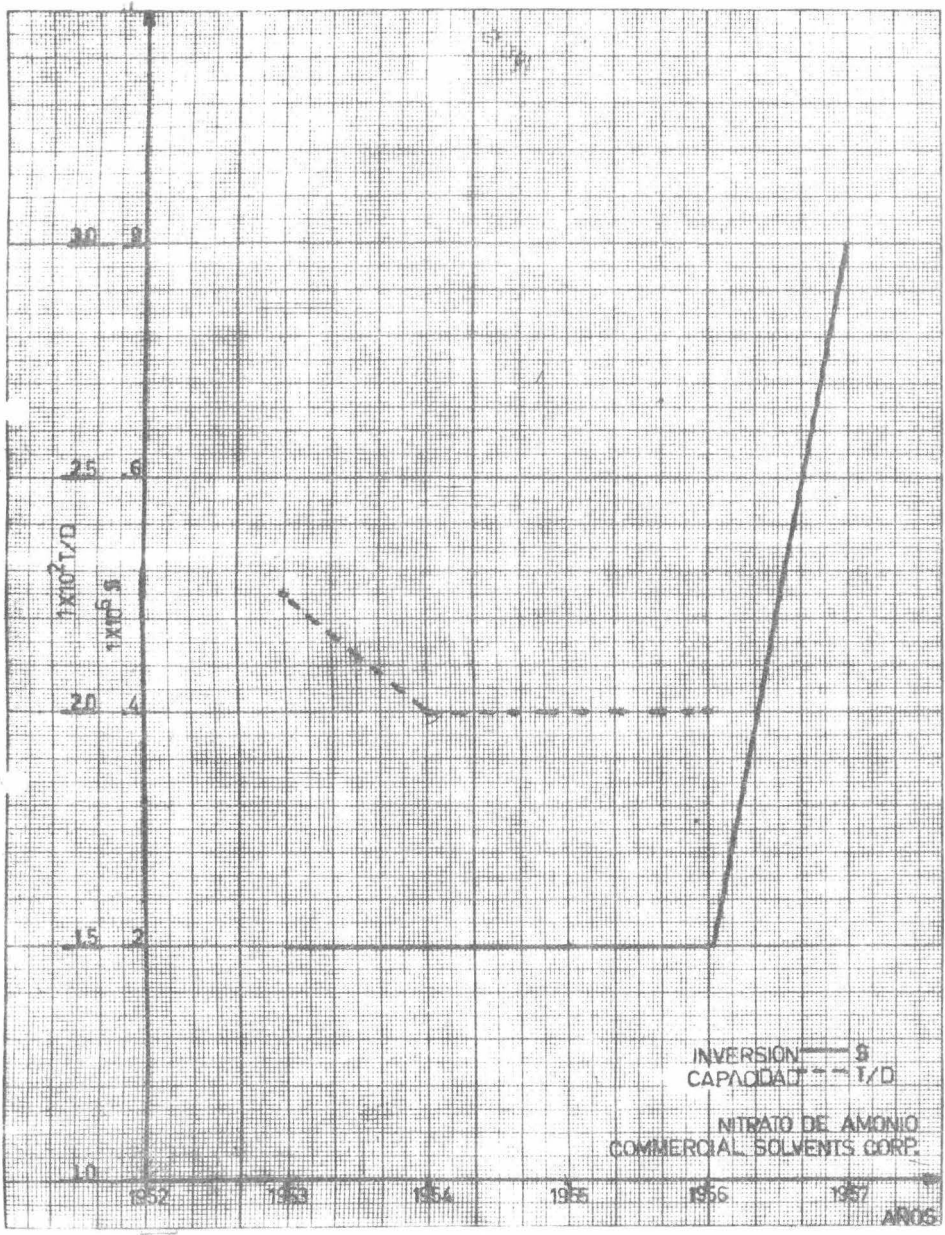
*

*



*





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

- 1.- Baber, C.J., "The Cost of Pollution Control", Chemical Engineering Progress, 64 (9), 78-82, 1968.
- 2.- Banag Verfahrenstechnik GMBH., "Nitric Acid (Conia-Pro---cess)", Hydrocarbon Processing, Nov 1971.
- * 3.- Bargalló Modesto., "Tratado de Química Inorgánica", Editorial Porrúa, S. A.
- 4.- Barnes, E.B., "Nitric Acid Smart Engineering Boots the --Yield", Chemical Engineering, Marzo 30, 38, 1964.
- 5.- Bartok, W., Craford, R.A. and Skopp, A., "Control of NOx Emissions from Stationary Soruces", Chemical Engineering Progress, 67 (21), 1971.
- 6.- Bingham Jr., "Compact Design Paip of a New Nitric Acid --Plant", Chemical Engineering, Mayo 23, 1966.
- * 7.- Cervello G. Luis., "Estudio Técnico y Económico de Dife--rentes Métodos de Obtención de Nitrato de Amonio", Facul--tad de Química U.N.A.M. 1957.
- * 8.- Chemical Engineering., "Semianual Inventory of New Plants and Facilities", 1961 a 1973.
- * 9.- Chemical Engineering., "Semianual Inventory of New Pro---cess and Technology", 1961 a 1973.
- * 10.- Chemical & Industrial Corp., "Ammonium Nitrate", Hydrocarbon Processing, 44 (11), 1965.
- * 11.- Chemical & Industrial Corp., "Ammonium Nitrate", Hydrocarbon Processing, 40 (11), 1961.
- 12.- C&I/Girdler., "Nitric Acid", Hydrocarbon Processing, 46 - (11), 1967.

- 13.- C&I/Girdler, Inc., "Nitric Acid", Hydrocarbon Processing 48 (11), 1969.
- ⊛ 14.- C&I/Girdler, Inc., "Ammonium Nitrate", Hydrocarbon Processing, 50 (11), 1971.
- ⊙ 15.- CPE., "Fertilizer", Chemical and Process Engineering, Mayo 7, 1970.
- ⊛ 16.- CPE., "Fertilizer Marketing", Chemical and Process Engineering, Nov 25, 45, 1963.
- 17.- CPI Chementator., "Nitric Acid Leaches Phosphate Rock in Proposed Phosphoric Acid Route", Chemical Engineering, - Nov 25, 45, 1963.
- ⊛ 18.- Coleman, R., "The Outlook for Fertilizers", Chemical Engineering Progress, 64 (7), 68-71, 1968.
- 19.- Crittenden, D.E., "What's Ahead for Nitric Acid", Chemical Engineering, Junio 1952.
- 20.- Cronan, S.C., "Novel Reoxidation Scores Nitric Acid ---- Gains", Processes & Techonology, Chemical Engineering, - Julio 28, 1958.
- 21.- Cronan, S.C., "News Steps Smooth Nitric Route to Fertilizer", Chemical Engineering, Nov 3, 60, 1958.
- 22.- Cronan, S.C., "Where Tail Gas Oxidation" Processes & --- Technology, Chemical Engineering, Enero 12, 1959.
- 23.- Cronan, S.C., "Nitric Acid-Concentration-New-Two Column Process (N)", Chemical Engineering, Abril 18, 94, 1960.
- 24.- Crosby Field., "The Product that Couldn't Explode", Chemical Engineering, Mayo 1947.
- 25.- Culhane, R.F., "Production Baghouses", Chemical Engineer

ing Progress, 64 (1), 65-73, 1968.

- ② 26.- Dorsey Jr. J.J., "Ammonium Nitrate by the Stengel Process", Industrial and Engineering Chemistry, Enero 1955.
- 27.- Egan Jr. P. Edward., "Vapor Pressure of Liquid Nitric Acid", Industrial and Engineering Chemistry, 37 (3), 1945
- 28.- Faith, W.L., Donald B. Keyes and Ronald L. Clark., "Industrial Chemicals", John Wiley & Sons, Inc., 3^a ed, New York 1965.
- 29.- Falk N. Rolf., "New Process Solves Nitrate Corrosion", Chemical Engineering, Julio 3, 1967.
- 30.- Fauser., "Fauser Process Flowsheet", Chemical Engineering Enero 1952.
- ③ 31.- Felio, G.H. and Owen, B.C., "New Process for Ammonium Nitrate", Chemical Engineering, Agosto 1954.
- ④ 32.- Fentón Moheño Hugo., "La Industria Mexicana de Fertilizantes Nitrogenados (Estudio Técnico Económico)", Facultad de Química U.N.A.M. 1967.
- 33.- Fontana G. Mars., "Tests of Boiling Point of Nitric Acid 65% at Corrosion Products", Industrial and Engineering Chemistry, 41 (9), 73A, 1949.
- 34.- Forbath Peter T., "New Design Recoups Heat in Nitric Acid Plants", Chemical Engineering, Dic 24, 1962.
- 35.- Gillespie, R.G. and Kenson, R.E., "Catalyst System for Oxidation of Ammonia to Nitric Acid", Chem Tech, Octubre 1971.
- ⑤ 36.- Gillies, A.B. Sc., "Ammonium Nitrate Factory in Essex", The Industrial Chemist, Julio 1959.

37.- Graham Jr, G.H., Lyons, F.V. and Faucett, L.H., "Concentrated Nitric Acid", Chemical Engineering Progress, 60 - (7), 1964.

③ 38.- Girdler Company., "Ammonium Nitrate", Petroleum Refiner, 21 (12), 1955.

④ 39.- Girdler Company Div, Chemetron Corporation., "Ammonium Nitrate", Petroleum Refiner, 36 (11), 1957.

⑤ 40.- Girdler Company., "Ammonium Nitrate"., Chemical Engineering, Julio 1955.

⑥ 41.- Girdler Construction Div, Chemetron Corporation., "Ammonium Nitrate and Nitric Acid", Petroleum Refiner, 38 (11) 1959.

42.- Gordon C. Inskeep and Henry, H.T., "Nitric Acid in Great Britain", Industrial and Engineering Chemistry, 45 (7), - 1386, 1953.

43.- Guy, S. Mitchell., "Ammonia its Production from Natural Gas", Petroleum Refiner, 25 (5), 1946.

44.- Hardesty C. John., Yee, Y.J. and Love S. Katherine., -- "Moisture Relations of Mixed Fertilizers", Industrial -- and Engineering Chemistry, 37 (6), 1945.

⑦ 45.- Harford, F.E. and Keenen, G.F., "Rotatory Cooler for --- Ammoniated Fertilizers", Industrial and Engineering Chemistry, 33 (4), 1941.

46.- JCD., "Nitric Acid Producers Ponder New Technology", Chemical Engineering, Dic. 15, 1969.

⑧ 47.- King, H.G. and Scobie, G.A., "Analysis: Automatic in Fertilizers Plants", Chemical and Process Engineering, Mar. 6

62, 1970.

- 48.- Komiyama, D. & Ohrai, T., "Nitric Acid New Process", Hydrocarbon Processing, Abril 1972.
- 49.- Lloyd McCurdy J. and McKenley Clyde., "The System Nitric Acid- Water", Industrial and Engineering Chemistry, 34 -- (8), 1942.
- 50.- Lythe, G.R. Dr., "Alloys for Nitric Acid at High Temperatures", Chemical and Process Engineering, Junio 1972.
- 51.- Lythe, G.R. Dr., "Fe-Ni-Cr Alloys for Nitric Acid Plant", Chemical and Process Engineering, Abril 1971.
- 52.- Malpica Cardenas Federico., "Estudio de las Innovaciones Tecnológicas en el Proceso de la Fabricación de Oxido de Etileno", Facultad de Química, U.N.A.M. 1971.
- 53.- Mayland, J.B., "Improve Nitric Acid Processes", Hydrocarbon Processing, Mayo 1972.
- 54.- McKee, G. Arthur and Company., "Nitric Acid (Uhde)", Petroleum Refiner, 38 (11), 1959.
- 55.- Meinhold Ted., "Pollution-free Fertilizer Plant", Chemical Processing, Dic. 1963.
- 56.- Miller Phillips and Saeman W.C., "Continuous Vacuum Crystallization of Ammonium Nitrate", Chemical Engineering Progress, 43, 667-690, 1947. *
- 57.- Montecatini., "Nitric Acid", Petroleum Refiner, 38 (11), - 1959.
- 58.- Montecatini., "Nitric Acid", Hydrocarbon Processing, 44, - 1965.
- 59.- Montecatini., "Nitric Plant Optimizes at Medium Pressure" Chemical Engineering, Mayo 1958.

- 60.- Morgan, C. Sze and Chih Wu., "Recycling Process Uses --- Cheap Oxygen for Ammonia Oxidation", Chemical Engineering Agosto 1946.
- 61.- Newman, J. Daniel and Miller Jr. Ryle., "Making Nitric -- Acid in All-Stainless Plants", Chemical Engineering, Julio (31), 1967.
- 62.- Newman, J.D., "Nitric Acid Plant Pollutants", Chemical Engineering Progress, 67 (2), 1971.
- ⊕ 63.- NFA. National Fertilizers Ass., "N-P-K Head for Dizzy --- Peaks", Chemical Engineering, Marzo 1953.
- 64.- Norden, B.R., "New Trend in Nitric Acid Plants", Chemical Engineering, Enero 1956.
- 65.- Norden, B.R., "Process Trend: Nitric Acidulation Frees -- P₂O₅ California Spray-Chemicals Plant Flow Sheet", Chemical Engineering, Octubre 1956.
- 66.- Pratt, J.C., "Trade and Trends in Fertilizer Raw Materials", Chemical Engineering Progress, 63 (10), 1967.
- 67.- Ralph Thompson A. and Moltad, M.C., "Solubility and Density Isotherms Potassium and Ammonium Nitrate in Isopropanol Solutions", Industrial and Engineering Chemistry, 37 (12), 1945.
- ⊕ 68.- Reeder, C., "Ammonium Nitrate Trends", Chemical Engineering Progress, 64 (5), 49-53, 1968.
- ⊕ 69.- RLM., "Has and Out Been Found to Ammonium Nitrate Problems?", Chemical Engineering, Nov 1971.
- ⊕ 70.- Ross, H. William., "Preparation of Ammonium Nitrate for Fertilizers Use", Industrial and Engineering Chemistry, - 36, (12), 1944.

- (*) 71.- Ross, H.W., Yee, J.Y. and Sterling, B. Hendricks., "Properties of Granular and Monocrystalline Ammonium Nitrate" Industrial and Engineering Chemistry, 37(11), 1945.
- (*) 72.- Saeman, C.W., McGamy, I. W. and Houston, E. C., "Production of Ammonium Nitrate by Continuous Vacuum Crystallization", Industrial Engineering Chemistry, 44(8), 1952.
- 73.- Scott, C.W. and Wilbouks, A.U., "Ammonia Plants: Fluid - Fertilizers Production", Chemical Engineering Progress, 63(10), 58-66, 1967.
- (*) 74.- Segand, C.J., "French Ammonium Nitrate Process , Chemical and Process Engineering, Junio 1969.
- (*) 75.- Shearon, H.W. Jr. and Thompson, L.H., "Fertilizers Ammonia Production by High Pressure Synthesis for", Industrial and Engineering Chemistry, 1952.
- 76.- Shyltz, F.J. and Elmore, G.V., "The System Ammonium Nitrate-Ammonia-Water", Industrial and Engineering Chemistry, 38(3), 1946.
- 77.- Sillick, E.W., "Concentrated Nitric Acid by Fractionation of the Mixture Nitric Acid-Water-Sulfuric Acid", Industrial and Engineering Chemistry, 33(10), 1941.
- 78.- Smith, L.J. and Snel, A.H., "Seleting Dust Collectors", Chemical Engineering Progress, 64(1), 60-64, 1968.
- 79.- Stanforld-Hope, Essex, Fisons Ltd at., "New Fertilizer Plants", Chemical & Process Engineering, Julio 1959.
- 80.- Statical Abstract of the United States., pag:725, 1973.
- 81.- Strelzoff, S., "Critical Comparison of Today's Nitric Process", Chemical Engineering, Mayo, 170- 174, 1956.

- 82.- Survey of Current Business., United States Department of
Commer/Social and Economic. State Administration/Biere-
au Analysis of Economic. Dic, 53(12), 525, 1973.
- 83.- Weyermuller, H. Gordon., "Close Temp Control of Ammonium
Nitrate", Chemical Processing, Agosto 1966.

Aceto 75 l/min

Gas $16320 \text{ ft}^3/\text{hr}$

Aire $274000 \text{ ft}^3/\text{hr}$

→ Alkano de humo 8 Ton/día

Tanque acético

$$r = 3 \text{ m}$$

cilindro $h = 35.41 \text{ m}$

Tanque Gas

$$r = 10 \text{ m} \quad h = 38.7 \text{ m}$$

almacenamiento

$$l = 4.1 \text{ m}$$

Cubo

bomba aceite

tubo $\frac{1}{2}''$ 7 hp

bomba gas

salida tubo $10''$

0.5 hp

inmediatamente después del
tanque

$$r = 1 \text{ ft}$$

$$l = 3 \text{ ft}$$

react

cidon : $\eta = 60\%$ $\text{bhp} = 0.2$

$$D_0 = 0.006$$

$$r_0 = 0.02$$