

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



RECOPIACION de los Procesos Existentes para la Obtención  
de Acido Nítrico. Su Análisis de Mercado.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
Ma. Eugenia Toledo Hermosillo

1977



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

AN. Tesis 1977  
NO. \_\_\_\_\_  
FECHA 385  
VOC. \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

6



INSTITUTO QUÍMICO  
CARRERAS DE QUÍMICA  
CARRERAS DE QUÍMICA  
CARRERAS DE QUÍMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	Prof. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO
VOCAL	Prof. JOSE LUIS PADILLA DE ALBA
SECRETARIO	Prof. ROBERTO ANDRADE CRUZ
1er SUPLENTE	Prof. CUTBERTO RAMIREZ CASTILLO
2° SUPLENTE	Prof. EDUARDO BARZANA GARCIA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

SUSTENTANTE:

MA. EUGENIA TOLEDO HERMOSILLO

*Ma Eugenia Toledo*

ASESOR:

DRA. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO

*Alicia Benitez de A.*

A mi madre por la confianza que depositó en mí,  
por el cariño y apoyo que me brindó durante mi  
carrera y por todo lo que significa en mi vida.

A mi abuelita por todo el cuidado y la atención  
que me ha prestado durante mi vida.

A mis tíos Rosa y Ramón por todo el cariño  
y comprensión que siempre me han brindado.

A mis hermanos David, Alma, Ramón, Clara y Guadalupe  
porque en ellos siempre he encontrado un estímulo  
para seguir adelante.

A todas las personas que han participado en mi  
formación tanto intelectual como personal.

A la Dra. Alicia Benítez de Altamirano ya  
que gracias a sus valiosos consejos hizo  
posible la realización de este trabajo.

Al Colegio de Bachilleres por la valiosa ayuda  
que me brindó durante la realización de este  
trabajo.

# I N D I C E

	Pág.
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO PRIMERO</u>	
<u>Procesos de Obtención de Acido Nítrico</u>	2
I <u>Generalidades</u>	2
1. Descripción de los Procesos más Utilizados para la Producción de Acido Nítrico en la Industria	6
2. Innovaciones del Proceso de Oxidación de Amoníaco	8
3. Tratamiento de Gases Residuales	27
II <u>Usos</u>	28
1. En la Industria	28
2. En el Laboratorio	29
<u>CAPITULO SEGUNDO</u>	
<u>Análisis de Mercado</u>	30
1. Disponibilidad de la Materia Prima	30
2. Normas y Especificaciones de los Productos	30
3. Industrias Consumidoras de Acido Nítrico	30
4. Industrias Productoras de Acido Nítrico	31
5. Producción Nacional, Importaciones, Exportaciones, Demanda Nacional Aparente, Crecimiento del Consumo Aparente (%), Capacidad Instalada, Capacidad Utilizada (%)	32
6. Tendencia del Mercado	33
6.1 Proyección de la Producción	
6.2 Proyección de la Demanda	
6.3 Comparación de los Indices de Crecimiento	

	Pág.
7. Importaciones	43
7.1 Países Fabricantes de Acido Nítrico	
7.2 Tratamiento Arancelario del Acido Nítrico	
8. Exportaciones	47
9. Costo del Acido Nítrico	48
9.1 Precios Extranjeros	
9.2 Precios Nacionales	
10. Permiso Petroquímico	49
11. Comparación del Mercado Nacional con el Mercado de los E.U.A.	49
<u>CONCLUSIONES</u>	52
<u>APENDICE A</u>	54
Nomenclatura	
Diagramas de Flujo de los Procesos	
<u>APENDICE B</u>	68
Gráficas referentes al Análisis de Mercado	
BIBLIOGRAFIA	74

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

Con este trabajo se pretende presentar un panorama general en lo que a ácido nítrico se refiere, tanto desde el punto de vista nacional como internacional, para lo que se realizará la recompilación de los procesos que se utilizan para su obtención, su análisis de mercado y la comparación del mercado nacional con un extranjero.

Se seleccionó el ácido nítrico dado que es un producto inorgánico que pertenece a la industria química pesada, que es la base del desarrollo industrial de un país. De esta industria pesada, el 64% lo constituyen productos inorgánicos y el 36% productos orgánicos. El ácido nítrico ocupa aproximadamente un 10% del 64% antes mencionado, que es un porcentaje bastante considerable, dado el gran número de sus aplicaciones, principalmente en la producción de fertilizantes nitrogenados, explosivos, fibras sintéticas, etc.

En lo que se refiere a la producción de fertilizantes, se espera que en los próximos años tenga un gran incremento, lo que hace que también se espere un fuerte aumento en la demanda del ácido en cuestión y es importante tenerlo en cuenta para prever o evitar la importación de grandes cantidades del ácido.

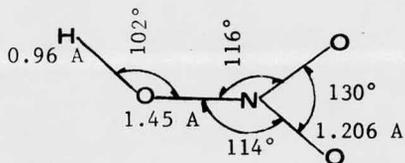
# C A P I T U L O I

## PROCESOS DE OBTENCION DEL ACIDO NITRICO

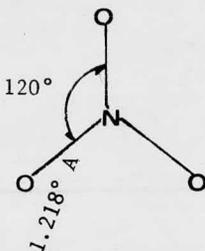
### I. Generalidades

El ácido nítrico fue conocido por los alquimistas del Siglo XII A.D., sin embargo, hasta 1776 fue establecida su composición química por Lavoisier y corroborada en 1785 por Cavendish. La fabricación industrial de este ácido se desarrolló en 1825, en la que fueron utilizadas sales de nitrato de sodio recristalizadas; que se produjeron a partir del nitro de Chile. Todo el ácido fabricado por este proceso fue utilizado durante la Primera Guerra Mundial para la producción a gran escala de dinamita, pólvora, etc.

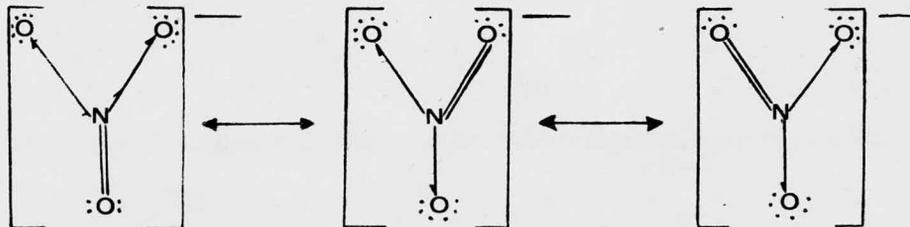
El ácido nítrico y sus sales, son unos de los compuestos oxigenados mas importantes del nitrógeno, la molécula de ácido gaseoso posee una estructura plana, existiendo un impedimento estérico en la rotación del radical  $\text{OH}^-$  con respecto al radical  $\text{NO}_2^+$ . La estructura del ácido en estas condiciones es la siguiente:



y la estructura del ión nitrato es:



las estructuras en resonancia de este ión son las siguientes:



El ácido anhídrido, es un líquido incoloro de olor característico, cuyas propiedades físicas y químicas son:

- Hierve a  $84.1^{\circ}$ .
- Se congela a  $-41.59^{\circ}$  formando un sólido cristalino.
- Se autoioniza según la ecuación:  $2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$   
esto se debe a la pequeña conductividad eléctrica que tiene el ácido en estas condiciones.
- Sus moléculas son apolares y están asociadas débilmente.
- Se reduce difícilmente en medio neutro.
- Puede nitrar numerosos compuestos orgánicos especialmente en presencia del ácido sulfúrico concentrado, dado que se forma el  $\text{NO}_2^+$  al disociarse el ácido.
- Su concentración molar a  $-10^{\circ}$  es de 0.51.

El ácido diluido tiene las siguientes propiedades:

- En solución 0.1 M se disocia un 93%.
- Presenta una coloración amarillenta debido a su descomposición fotoquímica presentada en la ecuación:  
$$2\text{HNO}_3 \longrightarrow 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$$
- Es soluble en agua en todas proporciones.

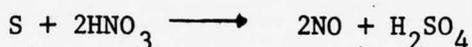
El ácido nítrico fumante, tiene las siguientes características: contiene  $\text{NO}_2$  disuelto en exceso para hidratarse y producir ácido nítrico y monóxido de nitrógeno.

Es un poderoso agente oxidante de todos los metales, sólo el oro, platino, rodio e iridio no son atacados por él. Algunos metales como el aluminio y el cromo se pasivan por su acción ya que parece que el ácido forma una película impermeable de óxido. Oxida a los no metales formando óxidos u oxiácidos.

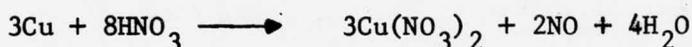
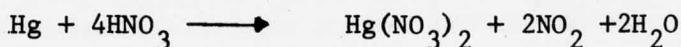
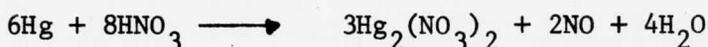
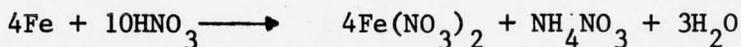
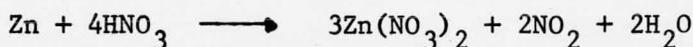
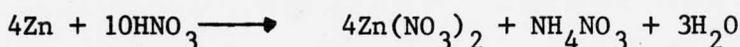
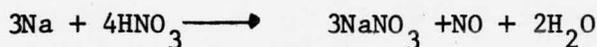
Su poder oxidante depende de su concentración. A una concentración de 2M, aproximadamente, este poder oxidante es casi nulo.

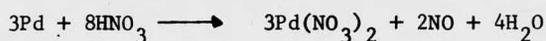
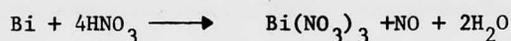
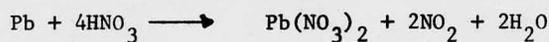
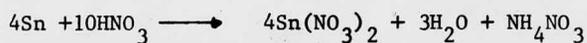
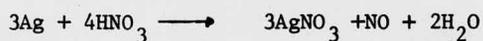
El ácido nítrico reacciona con un gran número de sustancias mostrando su poder oxidante. Algunas de estas reacciones se enlistan a continuación:

a) Con los no metales:

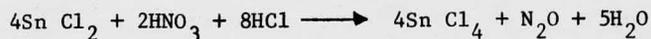
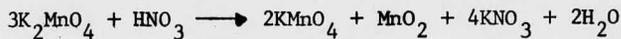
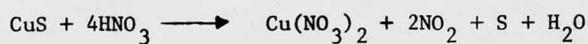
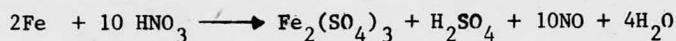
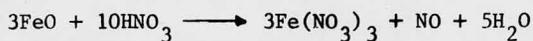


b) Con los metales:

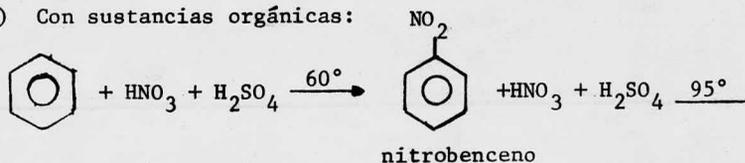


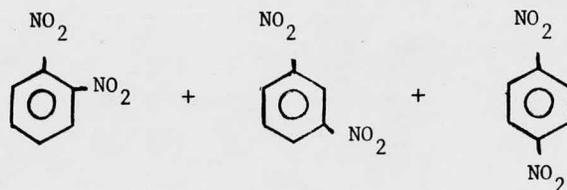


c) Con los ácidos y otros compuestos:



d) Con sustancias orgánicas:

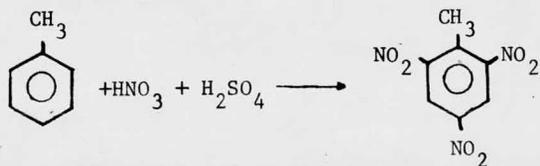




D i n i t r o b e n c e n o

El nitrobenzeno se utiliza para perfumar jabones, en las cremas para calzado y para fabricar anilina y bencidina empleados para preparar colorantes, así como los nitrotoluenos utilizados para fabricar toluidinas ( $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ) que también son materia prima en la industria de los colorantes.

El m dinitrobenzeno se utiliza como explosivo así como el trinitrotolueno cuya reacción es la siguiente:



Trinitrotolueno

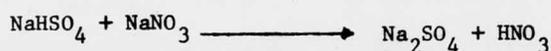
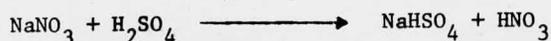
1) Descripción de los procesos más utilizados para la producción de ácido nítrico en la industria.

1.1) A partir del nitrato de sodio.- En este proceso se utiliza como materia prima el nitrato de sodio natural conocido como nitro de Chile o el nitrato de sodio sintético. Existen tres variantes principales de este proceso, en lo que se refiere al equipo utilizado, que son:

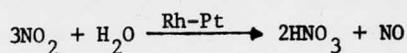
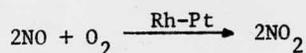
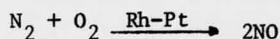
- i) Proceso Gutmann.- En este proceso se mezcla el nitrato de sodio con ácido sulfúrico concentrado (93-95%) en varias retortas cilíndricas, la mezcla se calienta hasta 84°C, que es el punto de ebullición del ácido nítrico; los vapores son enfriados y licuados, obteniéndose así el ácido nítrico líquido. Los vapores residuales son conducidos a torres de absorción, donde se producen ácidos nitroso y nítrico, por absorción de estos vapores en agua.

- ii) Proceso Griesheim.- Utiliza una sola retorta y un condensador al cual se le inyecta aire y está constituido de series de tubos paralelos, este condensador sustituye a las torres de absorción utilizadas en el proceso anterior. Por este proceso se obtiene ácido con una pureza de 48-49°Be., o sea 99% de concentración.
- iii) Proceso Valentiner.- Es el proceso más utilizado de los dos anteriores y varía de éstos en que se realiza la condensación a una presión reducida de 25 mmHg aproximadamente, mediante una bomba de vacío situada a continuación de los condensadores. La temperatura de operación es de 200°C. Por este proceso se obtiene ácido con una concentración de 98%.

Las reacciones que se verifican en los procesos mencionados son las siguientes:

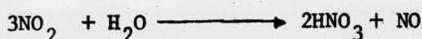
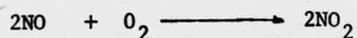
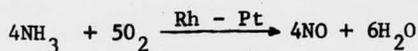


- 1.2) A partir de nitrógeno y aire.- En este proceso se hace pasar aire a través de un arco eléctrico produciéndose dióxido de nitrógeno, el cual es alimentado a torres de absorción para formar el ácido. Las reacciones que se llevan a cabo durante este proceso son las siguientes:



Este proceso reemplazó al anterior en 1916, pero dado que el costo de la energía eléctrica era muy alto, se utilizó el proceso de oxidación de amoníaco durante la Segunda Guerra Mundial, dado que en ese período fue necesario producir grandes cantidades de explosivos.

1.3) Por medio de la oxidación catalítica de amoníaco. En este proceso el amoníaco es oxidado con aire a una presión de 8 atm, aproximadamente y a temperaturas de 800-960°C, usando una aleación de rodio-platino como catalizador, obteniéndose dióxido de nitrógeno. El dióxido de nitrógeno es absorbido en agua para formar ácido nítrico y monóxido de nitrógeno, este monóxido es oxidado y recirculado al proceso. De este proceso se obtiene ácido con una concentración del 60%; para obtener ácido de mayor concentración, se mezcla éste con ácido sulfúrico al 98%, se pasa la mezcla a una torre deshidratadora calentada con vapor, para que los vapores de ácido nítrico se condensen y se obtenga ácido nítrico con una concentración de 95-98%; el ácido sulfúrico es concentrado y recirculado al sistema. Las reacciones que se verifican durante el proceso son las siguientes:



La energía que se libera de las reacciones anteriores es muy alta por lo que los convertidores utilizados para la oxidación deben ser diseñados para lograr lo siguiente:

- a) Velocidades de reacción óptimas.
- b) Distribución uniforme del mezclado.
- c) Tiempo de contacto suficiente, ya que si es mayor o menor del necesario, la oxidación producirá nitrógeno y agua.

Este proceso desplazó a todos los anteriores, ya que es muy efectivo y hasta la fecha no existe ninguno de mayor eficiencia.

## 2) Innovaciones del proceso de oxidación de amoníaco.

Dado que este proceso es el que actualmente se utiliza para la pro-

ducción de ácido nítrico, existen innovaciones a dicho proceso y sólo se describirán algunas de ellas, ya que es imposible la descripción de todas. Con el fin de seguir algún orden, se agruparán de la siguiente manera:

- 2.1) Procesos para la obtención de ácido débil (concentración de 70% o menor).
- 2.2) Procesos para la obtención de ácido concentrado (concentración mayor del 95%).
- 2.3) Procesos para la obtención de ácido débil y concentrado simultáneamente.
- 2.1) Procesos para la obtención de ácido débil.

i) Proceso C. and I/Girdler, Inc.- En este proceso el amoníaco es oxidado con aire para producir óxidos de nitrógeno, los cuales son absorbidos en agua para formar ácido nítrico. El aire es suministrado por una turbina de vapor o motor manejado por un compresor centrífugo, el cual succiona aire a través de un filtro. También se usa un expansor para recobrar la energía consumida por el gas durante el proceso. El amoníaco anhidro y líquido es vaporizado, sobrecalentado y alimentado a un mezclador con una corriente de aire que proviene del compresor.

La mezcla de aire y amoníaco entra al convertidor para su oxidación catalítica, una vez oxidada sale por los intercambiadores con el objeto de recobrar el calor. Los gases enfriados son recobrados en una torre de absorción como ácido nítrico.

El gas de salida contiene de 0.1-0.2% en volumen de  $\text{NO}_2$ , este porcentaje puede ser reducido con un equipo apropiado, en el cual se quema aceite (gas natural) catalíticamente.

En el proceso se utiliza una gasa de Rh-Pt o un nuevo sistema catalítico de óxido granuloso que no contiene ningún material noble, utilizando este nuevo sistema, el equipo se simplifica y el catalizador tiene mayor duración que en el caso del otro catalizador. Este proceso tiene una alta eficiencia en cuanto a la producción total y los costos de mantenimiento son bajos.

El rendimiento de este proceso usando cualquiera de los dos sistemas catalíticos mencionados, es de 3.5 ton. de  $\text{HNO}_3$ /ton. de  $\text{NH}_3$  alimentado y se obtiene ácido con una concentración de 55-67%. La figura 1 muestra el diagrama de flujo de este proceso. (Apéndice A).

ii) Proceso Dupont.- En este proceso el amoníaco se oxida catalíticamente con aire a una presión de 120 psig, para obtener el NO y posteriormente el  $\text{NO}_2$ , los cuales son absorbidos en agua para formar el  $\text{HNO}_3$ . La presión utilizada por este proceso es aproximadamente de 8atm, en los convertidores y en la columna y la temperatura es de  $900^\circ\text{C}$  en los convertidores. El consumo de potencia depende del sistema de recuperación empleado.

El amoníaco líquido se envía del tanque de almacenamiento a un vaporizador por medio de una bomba centrífuga de cuatro etapas a una velocidad controlada automáticamente por la presión del vaporizador. El calor utilizado por este vaporizador es suministrado por medio de los gases calientes del proceso.

El amoníaco vaporizado se pasa a un absorbedor de aluminio, con el objeto de liberarlo de la pequeña cantidad de aceite que contiene, posteriormente, el amoníaco es pasado por un calentador, una válvula de control manual y un filtro de fibra de vidrio para llevarlo finalmente a la unidad de mezclado. A esta unidad es pasada una corriente de aire proveniente de un compresor centrífugo (Brown Boveri de 7000 HP y de 9 etapas). El compresor consta de enfriadores entre cada etapa y se mueve parcialmente por un condensador manejado por una turbina y parcialmente por una turbina de gas que utiliza para su operación los gases residuales.

El aire entra al compresor, pasando a través de un filtro, que se utiliza para limpiar dicho gas de aceite, posteriormente, se envía a un segundo filtro tipo tela y por último a un calentador de aire para la combustión de  $\text{NH}_3$ . Este aire se encuentra a una presión de 120 psig. De la corrien-

te principal de aire sale una corriente secundaria, la cual es utilizada para blanquear el ácido nítrico en la columna de absorción.

La corriente principal de aire entra a las unidades de mezclado y se precalienta con los gases que salen del convertidor. La mezcla de aire amoníaco, la que contiene casi el 10% en volumen de amoníaco, reacciona en un convertidor que contiene una malla catalítica de platino y rodio (10% de Rh) y que opera a 114.7 psig., para formar óxido de nitrógeno. Dado que esta reacción es muy exotérmica se requiere agua de enfriamiento. La temperatura de operación en el sistema catalítico es de 930° a 960°C, con lo cual se obtiene una mayor eficiencia en la conversión y no se presentan pérdidas excesivas de catalizador.

También se usa un expansor para recobrar la energía del gas residual. Los gases convertidos son enfriados a 530°C, parcialmente por los gases residuales de la torre de absorción y parcialmente por la entrada de aire del proceso, en un cambiador de calor localizado inmediatamente abajo del convertidor. Subsecuentemente, se extrae calor de una caldera de recuperación a un precalentador de los gases de salida y al vaporizador de  $\text{NH}_3$ . Antes de este proceso, los gases pasan a un enfriador de serpentín que utiliza agua como medio de enfriamiento.

El gas contiene suficiente cantidad de oxígeno para que se tenga una conversión mayor del 90% de óxido de nitrógeno a tetraóxido de dinitrógeno antes que dicho gas salga del enfriador y entre a los fondos de la columna de absorción. El ácido nítrico con una concentración de un 50% se condensa en el enfriador y se bombea con aire al plato correspondiente de la columna.

La columna de absorción está formada por una serie de platos de capucha provistos de serpentines de enfriamiento. El agua de enfriamiento es alimentada posteriormente al serpentín enfriador y al condensador de vapor. De los fondos de

la columna sale el ácido nítrico, el cual antes de salir, se encuentra con el aire que lo blanquea.

Los óxidos de nitrógeno disueltos se recirculan para reoxidarlos. Los gases residuales contienen una pequeña cantidad de óxidos de nitrógeno que pasan del domo de la columna a un separador donde se extraen los óxidos por medio de ácido nítrico. Estos óxidos han sido calentados a través de un precalentador y un cambiador de calor, posteriormente entran a un eliminador de humos, el cual está a una temperatura de 450°C aproximadamente. Esta unidad es la caldera de recuperación vertical. Los gases refinados se mezclan con los gases residuales antes de que éstos se pongan en contacto con el catalizador en cantidad suficiente para lograr que permanezcan libres de oxígeno (2 al 3%), y que reduzcan los óxidos de nitrógeno a nitrógeno.

La combustión se realiza sobre el catalizador a temperaturas de 850°C dependiendo de la cantidad de oxígeno existente. Los gases calientes que salen del catalizador se enfrían en la caldera de recuperación, entrando a la turbina de gas a 480°C y 80 psig. Después de recuperar la energía, los gases (incolores) se dejan libres a la atmósfera.

Si se tiene cuidado en el diseño, bajo condiciones normales de operación, casi 2/3 de la potencia requerida para mover el compresor es suministrada por la turbina de gas y el tercio sobrante se utiliza para producir vapor secundario, el que se encuentra a 540°C y a 200 psig en las dos calderas de recuperación.

Se obtiene ácido nítrico con una concentración de 57 al 58%. La figura 2 muestra el diagrama de flujo de este proceso. (Apéndice A).

- iii) Proceso H. y G. y Stamicarbon.- En este proceso el aire es filtrado y comprimido en un compresor rotatorio a una presión absoluta de 7,5 atm o mayor, la temperatura de descarga del aire es controlada a 200°C y el proceso de compresión de aire es dividido en dos corrientes: la primaria y la secundaria.

El amoníaco líquido es alimentado y vaporizado por intercambio de calor usando agua fría, este amoníaco al salir de la unidad es introducido al convertidor junto con la corriente de aire principal, formándose una mezcla que contiene 10% en volumen de  $\text{NH}_3$  y es filtrada; en ese convertidor el  $\text{NH}_3$  es oxidado con gasas de Pt a una temperatura aproximada de  $900^\circ \text{C}$ . Durante este proceso las pérdidas de catalizador son muy bajas y por lo tanto, no es necesario remover el catalizador con mucha frecuencia. El calor es recuperado por medio de cambiadores de calor de circulación forzada, localizados inmediatamente abajo del convertidor. Estos cambiadores son diseñados especialmente para recobrar una gran cantidad de calor proveniente de la oxidación del monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno. Los gases nitrógenados son enfriados hasta  $60^\circ \text{C}$  con agua y condensados en el condensador para obtener ácido nítrico diluido. Este condensado es pasado a la columna de absorción.

La corriente de aire secundaria es enfriada y usada para blanquear el producto en las columnas de blanqueamiento. Una vez blanqueado el producto, la corriente de aire se mezcla con la corriente gaseosa y se introduce a la columna de absorción, pasando al domo de ésta, en donde es completada la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  antes que la corriente de gas entre a la sección de absorción. Una pequeña cantidad de ácido condensado en la sección de oxidación, junto con el ácido condensado del gas proveniente del condensador es bombeada y alimentada al domo de la columna.

El agua es adicionada por el domo del absorbedor fluyendo hacia abajo de la columna a contra corriente con respecto al flujo del gas, incrementándose así el contenido de ácido nítrico en cada plato, el producto ácido que está en la parte superior de la columna fluye hacia una torre de blanqueado para ser desgasado.

El gas residual, contiene una baja cantidad de óxido de nitrógeno que pasa de la parte superior del absorbedor a un calen-

tador de vapor, posteriormente a una turbina de expansión y finalmente a los tanques de almacenamiento.

En el cambiador de calor la turbina de vapor es manejada por un generador de vapor, en este proceso debe ser considerado el balance de energía requerido para la compresión de aire con el objeto de recobrar el calor en la turbina de expansión.

Existen dos variaciones básicas de este proceso, una en la cual la oxidación del amoníaco toma lugar a presión un poco menor a la atmosférica y la absorción es realizada a una presión absoluta de 3-4 atm. La columna de absorción está diseñada con un sistema de múltiple empaque y con un plato de enfriamiento externo para remover el calor de absorción (este tipo de diseño es particularmente ventajoso cuando los costos de energía son altos).

La segunda variación es en la cual la oxidación de amoníaco se realiza a una presión absoluta de 3-4 atm y la absorción se realiza a presiones absolutas de 8-13 atm.

Con estos métodos se puede producir ácido con una concentración de 60-70% en peso. La figura 3 muestra el diagrama de flujo del proceso. (Apéndice A).

- iv) Proceso Montecatini .- En este proceso la presión varía entre 2.5 y 4.0 atm absolutas, dependiendo de la concentración con que se quiera obtener el ácido nítrico y de la capacidad de la planta.

El aire se comprime en un compresor rotatorio, se filtra y se alimenta a un mezclador, con amoníaco gaseoso, el cual se alimenta a la planta a presiones que varían entre 2.5 y 3 atm absolutas. Algo de aire del compresor es utilizado como blanqueador del ácido nítrico.

La mezcla del aire  $\text{NH}_3$  se alimenta al convertidor donde se realiza la combustión catalítica del amoníaco, a una presión de 2.3 a 3 atm absolutas y a temperaturas de  $1500^\circ\text{F}$ . Esta

combustión se lleva a cabo en una malla de alambre de Pt-Rh. El calor de reacción es extraído por medio de un calentador que se encuentra dentro de la misma coraza junto con un sobrecalentador, para generar vapor.

Los convertidores están incorporados a la caldera de recuperación y al sistema de sobrecalentamiento, que se encuentra debajo de éstos. El gas nitroso, se enfría primero en la caldera de recuperación y después, en el primer intercambiador de calor, que precalienta agua para ser alimentada al calentador. El gas nitroso, pasa posteriormente a un segundo cambiador de calor donde el gas reaccionante calienta la corriente del gas de salida de la torre de absorción, antes de salir dicho gas de la torre pasa a través de una turbina de expansión que está conectada al compresor de aire.

En un tercer intercambiador de calor, el vapor de agua formado en la combustión, se condensa formándose así ácido nítrico diluido que se extrae y se envía a una columna de absorción.

El gas nitroso enfriado en la primera columna de oxidación-absorción fluye hacia arriba, a corriente paralela a la mezcla de líquido de la columna. En los fondos de la columna se realiza principalmente la oxidación. Esta columna es de platos y usa agua como medio de enfriamiento.

El agua de proceso, es alimentada al domo de la última columna de absorción y el producto ácido concentrado es obtenido de la segunda torre y enviado al domo de la primera torre para realizarse la denitración que se realiza en los fondos de la columna, la cual contiene charolas de contacto de diámetro reducido. El aire utilizado para la denitración, que proviene del compresor, se alimenta al fondo de la columna de blanqueo.

A las dos torres de absorción les fueron adaptados platos y refrigeradores para absorber el calor liberado en la etapa de oxidación. La torre de blanqueo puede ser en algunos casos una unidad separada.

Con este proceso se tiene una conversión total del 96% y se producen 160 000 ton métricas/año de ácido con una concentración del 53%. La figura 4 muestra el diagrama de flujo de este proceso. (Apéndice A).

- v) Proceso Uhde.- En este proceso el aire necesario para la oxidación es obtenido por medio de compresores de etapa múltiple para gases nitrosos a través de un filtro de bolsa. El amoníaco líquido se vaporiza en un evaporador que también se utiliza para enfriamiento; es sobrecalentado y conducido a un mezclador donde se combina con aire. El gas mezclado se alimenta a los quemadores que están equipados con tres mayas catalíticas de Pt-Rh, en las que el amoníaco se oxida. Los gases calientes del quemador pasan posteriormente, a la siguiente superficie caliente del calentador y se enfrían en el enfriador de gas (I). El enfriador es de doble etapa, la primera, enfría con agua y la segunda, enfría con una mezcla de  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

Los gases nitrosos se comprimen en el turbo-compresor a una presión de 4 atm absolutas aproximadamente, pasan a un precalentador y a un enfriador de gas (II), se envían a la torre de oxidación y por último a las torres de absorción. Una vez que salen esos gases de las torres de absorción, son filtrados y precalentados por medio del gas que sale de la turbina en el precalentador y alimentados a un expansor para ser liberados finalmente, por una boquilla a la atmósfera.

El agua de alimentación, se neutraliza en el tanque alimentador de agua y es alimentada intermitentemente por las bombas de alimentación a los economizadores del quemador. El agua circulante es separada del vapor saturado en un quemador de tambor.

El ácido nítrico condensado que se obtiene de los enfriadores de gas (I y II) se pasa a la torre de absorción y es alimentado al plato correspondiente a su concentración.

Las torres de oxidación y de absorción son de múltiple etapa, cada una de las cuales está equipada con bombas para ácido y enfriadores, los niveles del líquido se controlan por el nivel de los tanques.

El ácido con la concentración requerida se colecta en el tanque del producto terminado, posteriormente, se alimenta a la torre blanqueadora, donde se blanquea a corriente paralela con aire y de ahí se almacena.

Por último, el agua se transporta a la última torre de absorción; el ácido nítrico condensado, se colecta a la salida del tanque; los gases residuales, se diluyen por medio de una chimenea de 80 m de altura y una boquilla mezcladora.

Por este proceso se obtienen 215 ton /día de ácido nítrico con una concentración del 65%. La figura 5 muestra el diagrama de flujo del proceso. (Apéndice A).

## 2.2) Procesos de obtención de ácido nítrico altamente concentrado.

→ i) Proceso Kuhlman.- En este proceso la oxidación de amoníaco se lleva a cabo a presión atmosférica y la absorción se realiza a una presión de 4 atm.

El aire y el amoníaco se absorben a través de sus respectivos filtros, la mezcla se impulsa y se combina por medio de ventiladores que se manejan con un motor común. El aire utilizado para la oxidación de amoníaco se precalienta por medio de gases nitrosos y se mezcla con el amoníaco en un mezclador colocado directamente sobre el ventilador. Este mezclador está combinado con un distribuidor, para asegurar la distribución del amoníaco sobre el catalizador.

Los convertidores utilizan de tres a cuatro capas de catalizador Pt-Rh a una temperatura de 82°C, el número de convertidores se decide de acuerdo a la capacidad de la planta. El convertidor calienta los gases nitrosos, que se pasan a través de la caldera de recuperación, que se puede colo-

car directamente abajo del convertidor o inmediatamente después de éste.

El sistema de recuperación incluye una caldera sobrecalentadora, un precalentador economizador de aire y un quemador que calienta el agua de alimentación. Los gases que salen del sistema mencionado se enfrían por medio de un enfriador tipo cascada, que condensa a la mayor parte de agua de reacción. Este condensado es bombeado al domo de la columna de absorción.

Los gases enfriados se absorben con una corriente de aire secundaria dentro de un turbocompresor. Este turbocompresor se mueve por medio de una turbina de recuperación y una de vapor o por medio de un motor eléctrico. El compresor puede manejar gases nitrosos y se encuentra colocado sobre un eje común con la turbina de recuperación.

Los gases calientes que salen del compresor, se alimentan a un economizador de vapor, se recuperan en un cambiador y por último se enfrían en un enfriador de agua tipo película, de diseño especial.

El condensado concentrado formado en el enfriador se pasa a la sección apropiada de la columna de absorción y los gases nitrosos enfriados se alimentan a los fondos de la columna.

El número de columnas empleadas depende de la capacidad de la planta y de la concentración de ácido nítrico requerida.

El ácido nítrico concentrado proveniente del colector de la columna es enviado a un blanqueador, los gases nitrosos disueltos en el ácido se lavan con aire, para ser removidos, el aire es alimentado por medio de un ventilador.

El producto menos ácido se almacena y los gases, junto con el aire utilizado para el blanqueo del ácido, se alimentan a la corriente de aire secundaria, la cual proviene del compresor.

El blanqueador está colocado a una altura tal, que dé la suficiente cabeza estática del flujo de ácido al almacén, sin necesidad de ser bombeado.

El gas proveniente del domo de la columna está compuesto en gran parte de nitrógeno, oxígeno, vapor de agua y aproximadamente 1300 ppm de gases nitrosos. Este gas es precalentado en una caldera de recuperación, posteriormente, es expandido en una turbina de recuperación unida al compresor; esta turbina contribuye a completar la potencia requerida por el compresor; y finalmente, pasan a la pila, la cual ayuda a la dilución de éstos por medio de aire. Esta dilución sólo se realiza si existen restricciones sobre los afluentes de los gases nitrosos en el área.

La columna de oxidación-absorción, es de diseño especial y está basado en el descubrimiento de Kuhlman, en el que la reoxidación del óxido nítrico hasta tetraóxido de dinitrógeno es considerablemente acelerada en presencia de una solución de ácido, 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, se utilizan serpentines de amoníaco líquido o de agua sobre las charolas. Las charolas están divididas en sectores, con ranuras separadas, los espacios existentes entre las ranuras causan movimientos circulares del líquido sobre cada charola, produciéndose, al mismo tiempo, un buen mezclado sobre las charolas. Uno o más sectores de cada charola está diseñado de tal forma que una solución de ácido se mantiene estático dentro del sector, estando en equilibrio con los gases nitrosos que pasan a través de él. La posición del sector estático varía en cada plato, habiendo subdivisiones de la parte estática a través de la sección entera que cruza la columna, esto se utiliza simultáneamente con la refrigeración de amoníaco en la absorción y hace posible la producción de ácido con una alta concentración.

La totalidad del agua utilizada en el enfriamiento en las espirales de la columna y en el enfriador de película, se pasa sobre el enfriador de cascada a través de un sistema de distribución de agua. El agua enfriada en la parte inferior del enfriador de cascada, es bombeada y recirculada a la torre de enfriamiento, pasando después a través del condensador de turbina de vapor.

En la caldera de recuperación, se emplea una circulación natural. El condensado de la turbina y el de la corriente de alimentación del quemador, pasa primero a través de un tanque con el objeto de que se elimine el aire presente, posteriormente, son bombeados a través del agua alimentada al calentador (ya que entra al quemador de tambor). El agua alimentada al calentador circula por el quemador de tambor y el vapor proveniente de este quemador pasa a través de un sobrecalentador. La mayoría del vapor producido se utiliza en la turbina de vapor, utilizando una pequeña parte en el tanque eliminador de aire y en el precalentador blanqueador.

Por este proceso se obtiene ácido nítrico con una concentración mayor del 70%. La figura 6 muestra el diagrama de flujo de este proceso. (Apéndice A).

ii) Proceso Sumitomo Chemical Co. - En este proceso se tienen las siguientes ventajas: el ácido nítrico concentrado es producido directamente a partir de amoníaco y aire sin ninguna sustancia química adicional y el problema de la corrosión es eliminado.

El aire es introducido al compresor a través de un filtro, donde es comprimido a una presión de 8-9 atm. El aire comprimido es mezclado con amoníaco gaseoso para formar una mezcla que contiene de 9 a 10% de amoníaco, a una temperatura de 150 a 250°C. Esta mezcla pasa a través de un filtro y posteriormente a un quemador para quemar el  $\text{NH}_3$ . En la parte superior del quemador se tienen gasas de 80 a 150 perforaciones de platino-rodio para ayudar a la oxidación de  $\text{NH}_3$ . La

reacción toma lugar entre temperaturas de 850 a 900°C con una producción de 95 a 97% de NO.

El gas oxidado pasa a través del cambiador de calor, del calentador de gas final y del economizador. Después, se realiza el enfriamiento hasta 200°C aproximadamente, el HNO<sub>3</sub> diluido pasa al condensador de descomposición. El HNO<sub>3</sub> preconcentrado de 60-65%, proveniente del rectificador y el agua del condensador son alimentados a la parte superior del condensador. El gas oxidado caliente se alimenta por la parte inferior del condensador de descomposición para la formación de NO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, esta agua es estado gaseoso, que proviene del gas oxidado, es condensada y eliminada.

El gas que sale del condensador de descomposición es mezclado con aire. La mezcla del gas es enfriada hasta temperaturas de 30° a 40°C y en otro condensador el NO es oxidado hasta NO<sub>2</sub>, siendo eliminado el vapor de agua residual. De los fondos de la columna se obtiene 30% de HNO<sub>3</sub> a temperaturas de 100-120°C. Este ácido es alimentado a un tambor de aspersión que está a presión reducida. El ácido que sale del tambor es enviado al rectificador donde se enfría y se recircula al condensador de descomposición. El ácido gaseoso es concentrado de 60-65% y es recirculado al mismo condensador para su redescomposición.

El gas proveniente del condensador enfriador es alimentado al absorbedor para mezclarlo con el 70% de HNO<sub>3</sub>. El gas se transporta a otra torre de absorción donde es lavado. El NO<sub>2</sub> contenido en el gas es absorbido por el HNO<sub>3</sub> a temperaturas de 0-20°C, produciéndose HNO<sub>3</sub> fumante, el cual contiene de 20-30% de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Posteriormente, el HNO<sub>3</sub> fumante es lavado con agua para remover los vapores ácidos y el NO<sub>2</sub> residual. Cuando el gas sale del absorbedor contiene menos del 0.2% de NO y NO<sub>2</sub>. El HNO<sub>3</sub> diluido producido en el domo del absorbedor es concentrado en el rectificador de HNO<sub>3</sub> diluido.

El  $\text{HNO}_3$  fumante que proviene del absorbedor es alimentado al domo de una torre de desorción de  $\text{N}_2\text{O}_4$  y el aire es alimentado a los fondos de dicha torre.

El  $\text{N}_2\text{O}_4$  separado y el aire entran simultáneamente para producir  $\text{HNO}_3$ , al reaccionar éstos con agua y con el  $\text{HNO}_3$  diluído proveniente del absorbedor. En este paso la concentración de  $\text{HNO}_3$  varía dependiendo de las condiciones de operación. El resultado es la obtención de  $\text{HNO}_3$  con una concentración de 80-90%, obtenido de los fondos de la torre de desorción, una parte del  $\text{HNO}_3$  es reciclado como absorbente y el resto es concentrado en una torre de rectificación para producir  $\text{HNO}_3$  con una concentración del 98%.

Por otro lado, el gas que sale del reactor, es alimentado a un absorbedor, para que el  $\text{N}_2\text{O}_4$  que tiene ese gas sea absorbido por  $\text{HNO}_3$  diluído; es alimentado al domo de la torre de absorción y es reciclado al reactor. El gas que sale de este absorbedor y que contiene algo de  $\text{NO}_2$ , es enviado al absorbedor de  $\text{N}_2\text{O}_4$  para recobrar ese  $\text{NO}_2$ .

El gas proveniente del absorbedor de  $\text{N}_2\text{O}_4$  es precalentado y pasa a través de un calentador de gas, posteriormente es alimentado a un combustor de gas donde los óxidos de nitrógeno que contiene dicho gas son descompuestos y eliminados. Antes de que el gas del combustor sea arrojado a la atmósfera, es enviado a una turbina de gas para recobrar la energía, que es utilizada para manejar el compresor de aire.

La absorción y la desorción del  $\text{N}_2\text{O}_4$  se realizan a igual presión. La desorción del  $\text{N}_2\text{O}_4$  en el aire se realiza a bajas temperaturas. Durante el proceso el  $\text{HNO}_3$  es sintetizado a la misma presión a la que es realizada la desorción del tetraóxido.

El lavado del gas en el reactor se realiza a la misma presión que la absorción del tetraóxido y que la síntesis del ácido. La reabsorción del tetraóxido residual, el proceso de reciclado al reactor y la absorción en el ácido alimentado

puede realizarse sin equipo adicional. El ácido producido en el reactor puede ser usado como absorbente del tetraóxido con lo cual se elimina del proceso la regeneración del absorbente. De acuerdo con todo lo anterior, el sistema y la operación del proceso son simplificados comparados con los procesos convencionales.

En este proceso se produce ácido nítrico con una concentración del 98%. La figura 7 muestra el diagrama de flujo de este proceso. (Apéndice A).

2.3) Procesos para la producción de ácido nítrico fuerte y débil simultáneamente.

i) Proceso Humphrey y Glasgow Ltd.-

Producción de  $\text{HNO}_3$  débil.- En este proceso el aire es filtrado y comprimido a una presión absoluta de 7.5 atm. Una fracción del aire es requerido para que se lleve a cabo la reacción entre el amoníaco y el aire en la sección de ácido concentrado y es comprimido nuevamente a 8.5 atm de presión. La mayor cantidad de aire es mezclada con  $\text{NH}_3$  gaseoso que procede del vaporizador-calentador de agua. La mezcla de agua va hacia abajo a través de un convertidor de capucha y de una gasa de catalizador de Pt-Pd.

El 95% del  $\text{NH}_3$  reacciona aproximadamente con  $\text{O}_2$  sobre el catalizador para formar NO. El resto toma parte en reacciones laterales para la producción de  $\text{N}_2$ . Los gases salen del catalizador a temperaturas de 900-920°C e inmediatamente son enfriados en un calentador hasta 200°C.

Los gases a 200°C pasan a un enfriador de gas que contiene agua fría, ahí es donde se realiza la condensación, esta corriente es mezclada con exceso de aire y tetraóxido de dinitrógeno que proviene del reactor / columna de lavado de la sección de ácido fuerte: el mezclado se realiza en el fondo de la columna de oxidación/absorción, en donde se oxida más cantidad de NO para formar  $\text{NO}_2$ . El calor de reacción de la

oxidación de NO es eliminado por enfriamiento, lo que provoca algo de condensación y el  $\text{HNO}_3$  condensado es bombeado al domo de la columna.

Los gases oxidados se alimentan a la parte media de la columna donde el  $\text{NO}_2$  es absorbido por ácido de 85% de concentración. El remanente de NO en el gas reactante produce agua y  $\text{NO}_2$  cuando se combina con el ácido.

El gas que sale de esa sección está substancialmente libre de  $\text{NO}_2$  pero contiene una cantidad apreciable de  $\text{HNO}_3$  gaseoso. Este vapor es eliminado en el domo de la columna por absorción en  $\text{H}_2\text{O}$ . El  $\text{NO}_2$  residual también es absorbido y el gas final sale de la columna conteniendo aproximadamente 1000 ppm de NO y  $\text{NO}_2$ . El ácido débil (60%) es producido en el domo de la columna. Este ácido y el condensado de los fondos son alimentados al reactor de ácido fuerte.

Producción de  $\text{HNO}_3$  fuerte.- El 80-85% del ácido proveniente de la parte media de la columna contiene  $\text{NO}_2$ , el cual es desorbido en una columna calentadora de vapor. Parte del ácido desorbido es reciclado al absorbedor, estos dos ácidos son alimentados a la parte inferior de los intercambiadores de calor. El ácido que sale del reactor también es desorbido en la columna de desorción de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . La corriente resultante de  $\text{NO}_2$  que contiene tetraóxido de dinitrógeno es condensada y recirculada al reactor que contiene peróxido.

Parte del aire enfriado proveniente del compresor es usado para blanquear el producto ácido, pasando después a través de la columna de blanqueamiento para remezclarse con el aire restante y alimentarse al reactor que contiene el tetraóxido de dinitrógeno.

El reactor consiste en una sección de reacción y un limpiador en la parte superior y está formado con platos en forma de espiral para producir el enfriamiento del ácido, el 60 % de ácido de la columna de absorción / oxidación es alimentado al limpiador junto con el 70% de ácido reciclado de

la columna de ácido fuerte, estos ácidos son usados en el limpiador para absorber NO y NO<sub>2</sub>.

El ácido del limpiador, el NO<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> reaccionan para formar ácido nítrico, que sale del reactor con una concentración de 85-97% y es desorbido del NO<sub>2</sub> en la columna de desorción. El ácido proveniente de los fondos de la columna de desorción, está concentrado de 80-85%; parte de éste, es reciclado al absorbedor y la otra parte es alimentada a la columna de destilación operada a presión atmosférica, El ácido concentrado de 98-99% se obtiene del domo y el ácido de composición azeotrópica (69% de HNO<sub>3</sub>), es colectado en los fondos de la columna y es reciclado al reactor blanqueador, el producto ácido es condensado y blanqueado por medio del aire.

Por este proceso se pueden producir 300 ton/día de HNO<sub>3</sub> en la siguiente proporción: 40% de la capacidad total de HNO<sub>3</sub> fuerte y 20% de la capacidad total de HNO<sub>3</sub> débil. La figura 8 muestra el diagrama de flujo de este proceso. (Apéndice A).

- ii) Proceso Hoko.- La ventaja de este proceso es que no requiere agentes deshidratantes, tales como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para la producción de HNO<sub>3</sub> concentrado. Tomando en cuenta los precios locales del vapor, electricidad, amoníaco y platino se debe decidir si el proceso se realizará a presión media de 50 psig o a alta presión de 110 psig aproximadamente.
- El NH<sub>3</sub> y el aire son convertidos bajo presión y por medio de un catalizador de Rh-Pt en NO, por enfriamiento de los gases calientes, que se realiza en intercambiadores de calor y en el cambiador, gran cantidad de H<sub>2</sub>O es condensada como HNO<sub>3</sub> débil. Este ácido es usado para producir el HNO<sub>3</sub> débil por absorción química en una torre de absorción. La mayor parte del ácido es desgasado con aire. Los óxidos de nitrógeno restantes en el gas son reoxidados y separados por absorción física. El gas residual contiene aproximadamente 200 ppm de NO + NO<sub>2</sub>.

El ácido fuerte con  $N_2O_4$  disuelto es alimentado a la columna de blanqueamiento donde el  $N_2O_4$  es separado. El dióxido de nitrógeno es condensado en licuefactores y el  $HNO_3$  concentrado sale por el domo de la columna, siendo una parte de éste reciclado a la columna de absorción.

Parte del  $HNO_3$  diluido, proveniente de la columna de absorción química y el  $N_2O_4$  proveniente de los licuefactores, son alimentados a la autoclave donde a alta presión, reaccionan con el  $O_2$  alimentado para formar  $HNO_3$ , el cual contiene exceso del  $N_2O_4$ . Este ácido es alimentado a la columna de blanqueamiento y enviado a los tanques de almacenamiento.

Se produce  $HNO_3$  en concentraciones de 98-99% y mayor de 65%. La figura 9 muestra el diagrama de flujo de este proceso. (Apéndice A).

- iii) Proceso Sabar.- Producción de  $HNO_3$  concentrado: El  $NH_3$  es oxidado a presión atmosférica para que el contenido de  $H_2O$  del proceso de condensación de ésta sea lo mas bajo posible, posteriormente a esta condensación se adiciona aire proveniente de una corriente secundaria. La corriente principal de gas es comprimida a presiones alta o media. Después de la oxidación total de  $NO$  se forma el ácido nítrico azeotrópico, el cual es concentrado formándose ácido superazeotrópico cuando se realiza la absorción química.

El ácido superazeotrópico es desgasado y alimentado a una columna de rectificación, en donde se obtiene  $HNO_3$  concentrado como producto en el domo y ácido diluido en los fondos de la columna, este ácido débil es reciclado y concentrado. La cantidad necesaria de  $H_2O$  en el proceso es suministrada de una pequeña parte del condensado proveniente del condensador-enfriador que está a presión atmosférica.

Para producir ácido superazeotrópico, se realiza un proceso de absorción, mantenido a una presión aproximadamente igual a la presión parcial del  $NO_2$ , ésto se puede lograr:

- a) Incrementando la presión total del gas que está generalmente a presión atmosférica o
- b) Incrementando la concentración del gas poniendo en contacto éste con  $\text{NO}_2$  cuando se realiza la absorción.

El gas de salida de la torre de absorción, donde se realiza la absorción química, contiene cierta cantidad de  $\text{NO}_2$ , después de esta absorción se lleva a cabo la absorción-desorción la que permite la disolución física del  $\text{NO}_2$  en  $\text{HNO}_3$ , en este paso, el ácido es alimentado a una columna de desorción donde se obtiene  $\text{NO}_2$  desorbido con aire de la corriente secundaria. Posteriormente, este aire es alimentado al compresor que contiene a la corriente de gas principal, con el objeto de no permitir la circulación del  $\text{NO}_2$ .

El ácido limpio es recirculado a la columna de absorción física. El tratamiento final del gas está en la columna de lavado donde los vapores de  $\text{HNO}_3$  son lavados y mezclados con una parte del condensado e introducidos a la columna de rectificación para mantener el balance de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Se obtiene ácido en concentraciones del 98-99% y mayores del 65%. La figura 10 muestra el diagrama de flujo de este proceso. (Apéndice A).

### 3) Tratamiento de los gases residuales.

Dado que los gases nitrosos son tóxicos (en concentraciones de 100 ppm en la atmósfera son peligrosos a la salud y en concentraciones mayores que la anterior pueden ser fatales; asimismo, son una fuente de corrosión debido a que se convierten en ácidos con la lluvia), es necesario observar ciertas precauciones, en lo que se refiere a su concentración cuando se expulsan a la atmósfera.

Las concentraciones permisibles varían de acuerdo al punto de salida del pulverizador para concentraciones ligeramente altas son necesarias chimeneas de mayor altura que para concentraciones bajas. Los gases residuales son diluidos con agua por medio de un ventilador que se encuentra localizado en la base de la chimenea o por un tubo vén-

turi que se encuentra cerca del tope de la misma. También estos gases se pueden procesar para recuperarlos o para reducir los óxidos de nitrógeno.

Los gases residuales se pueden limpiar con soluciones cáusticas o similares, siendo esto una simple neutralización de la solución. Se pueden reducir por combustión en presencia de un catalizador que puede ser Pd de 1/4 de Pulg. o de esferas que contienen alúmina o Pt entrelazado dentro de una malla en combinación con otros metales disponibles.

Los gases residuales se pueden precalentar antes de ser introducidos al reactor, el combustible puede ser: gas natural, hidrógeno, monóxido de carbono. La temperatura del reactor se eleva 130°C por cada 1% de oxígeno consumido, incluyéndose el oxígeno de los óxidos de nitrógeno, generalmente la temperatura del reactor es controlada a 800°C. El calor de reacción es recobrado en el precalentador de los gases residuales y en las calderas de recuperación.

Con este tratamiento se logra reducir la concentración de los gases residuales a menos de 50 ppm. Se presenta un cuadro que indica las alturas de las chimeneas recomendadas, dependiendo de la cantidad producida de ácido nítrico altamente concentrado.

Prod. HNO <sub>3</sub> (ton/día)	Altura de la chimenea
175	180
350	250
530	300
700	350
1050	400

## II.- Usos del Acido Nítrico

El ácido nítrico se utiliza principalmente:

### 1) Para la fabricación de:

- 1.1) Explosivos.- Se requiere ácido con una concentración mayor del 95%. Algunos de los explosivos que se fabrican a partir de este

ácido son: nitroglicerina, T.N.T., nitrocelulosa, ciclotrime-tileno, trinitroamina o ciclonita, etc.

- 1.2) Colorantes.
  - 1.3) Seda artificial.
  - 1.4) Plásticos.- Para la fabricación de algunos de ellos se utiliza la nitrocelulosa.
  - 1.5) Acido Adípico.- El uso principal de este ácido es como fijador para tintes.
  - 1.6) Polímeros.- Tales como el nylon, la terlenka, etc.
  - 1.7) Nitratos.- Se utilizan con propósitos médicos y de laboratorio. Entre los nitratos inorgánicos que tienen mayor demanda se encuentran los de cobre, plata, amonio, sodio y potasio y aunque en menor demanda los de plomo y bario también son importantes. Los nitratos orgánicos se utilizan para la fabricación de: fulminato de mercurio, pulpa de madera, antroquinona, etc. Para la fabricación de nitratos se utiliza ácido con una concentración del 50-60%.
  - 1.8) Fertilizantes Agrícolas.- Para su fabricación se utiliza  $\text{HNO}_3$  con una concentración del 50-60%.
  - 1.9) Acido Sulfúrico.- Para su fabricación se utiliza ácido con una concentración del 99%.
  - 1.10) Placas de Grabado.
  - 1.11) Como reactivo.
  - 1.12) En las industrias productoras de ácidos oxálico, licérgico, glutárico, etc.
  - 1.13) Para disolver y limpiar metales para el depósito electrolítico de los mismos.
- 2) En el laboratorio:
- 2.1) Como agente oxidante.
  - 2.2) Como agente de nitración.

Todas estas aplicaciones hacen que el ácido nítrico tenga una gran demanda dentro de la industria química inorgánica pesada.

## C A P I T U L O   I I

### ANALISIS DE MERCADO

Desde el punto de vista económico, la producción de ácido nítrico tiene gran importancia, ya que forma parte de la industria química inorgánica pesada.

Este estudio tiene como objeto conocer el mercado del ácido nítrico en México y establecer su importancia económica hasta 1980. 1985

#### 1) Disponibilidad de la Materia Prima.

La producción de este ácido disminuyó durante el año de 1974 con respecto a 1973, debido a la poca disponibilidad de materias primas y a problemas en la operación de las plantas, que alcanzaron su nivel máximo de operación en 1973. Para compensar esta disminución de la producción en 1974, se importaron fertilizantes nitrogenados del tipo  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

#### 2) Normas y Especificaciones de los Productos.

Existen comercialmente tres grados de  $\text{HNO}_3$  según información obtenida de la Secretaría de Industria y Comercio que son los siguientes:

- 2.1) Grado Reactivo.- Es el mas puro, generalmente se utiliza en la industria farmacéutica (99% concentrado).
- 2.2) Grado Técnico.- Es áquel que se utiliza generalmente para uso industrial y es menos puro que el grado reactivo (55-70% concentrado).
- 2.3) Excepto Grado Técnico.- Es áquel cuya concentración está por debajo del 55%.

#### 3) Industrias consumidoras de Acido Nítrico.

Entre las industrias consumidoras del  $\text{HNO}_3$  en México se encuentran las siguientes:

3.1) Las industrias productoras del  $H_2SO_4$  (utilizan  $HNO_3$  grado reactivo).

- i) Guanos y Fertilizantes de México, S.A. *Fertimex*
- ii) Fertilizantes Fosfatados de México, S.A.
- iii) Albamex, S.A.
- iv) Asarco Mexicana, S.A.
- v) Azufrera Panamericana, S.A.
- vi) Celulosa y Derivados, S.A.
- vii) ~~Comisión de Fomento Minero, S.A.~~
- viii) Fábrica Nacional de Explosivos, S.A.
- ix) Industrias Peñoles, S.A.
- x) Industrias Químicas de México, S.A.
- xi) Industrias Resistol, S.A.
- xii) ~~Zincómex, S.A.~~
- xiii) ~~Univex, S.A.~~

3.2) Industrias productoras de Nylon.

- i) Fibras Químicas, S.A.
- ii) Fibras Sintéticas, S.A.
- iii) Kimex, S.A.
- iv) Nylon de México, S.A.

3.3) Industrias productoras de Explosivos (utilizan  $HNO_3$  grado reactivo).

- i) Cía. Mexicana de Explosivos, S.A.

3.4) Industrias productoras de Fertilizantes (utilizan  $HNO_3$  grado técnico).

- i) Guanos y Fertilizantes de México, S.A.
- ii) Fertilizantes Fosfatados de México, S.A.

4) Industrias productoras de Acido Nítrico.

Según información obtenida del I.M.C.E., las industrias productoras de este ácido se pueden clasificar en dos tipos:

- 4.1) Las que producen el ácido para posteriormente consumirlo, obteniendo así otro tipo de productos:

- i) Cía. Mexicana de Explosivos, S.A.
- ii) Fibras Sintéticas, S.A.
- iii) Guanos y Fertilizantes de México, S.A.
- iv) Celanese Mexicana, S.A.

4.2) Las que producen el  $\text{HNO}_3$  para posteriormente venderlo:

- i) Productos Químicos Monterrey, S.A.
- ii) Química Sibra, S.A.
- iii) Compañía Minera, S.A.

5) Producción Nacional. Importación. Exportación. Demanda Nacional Aparente. Crecimiento del Consumo Aparente (%). Capacidad Instalada. Capacidad Utilizada (%).

Los datos que se dan en el cuadro 1 fueron obtenidos de los anuarios estadísticos de Comercio Exterior de 1967 a 1974.

C U A D R O 1

Año	Producción	Importación	Exportación	Capacidad Instalada	Demanda Nacional Aparente	%Capacidad Utilizada	%Crecimiento del Consumo Aparente
1967	152 400	102			152 502		
1968	152 500	18	1		152 517		0.0
1969	154 300	17			154 317		1.1
1970	160 000	454	2		160 452		3.9
1971	163 000	202	5		163 197		1.7
1972	167 400	617	5		168 012		2.9
1973	174 200	541	21		174 720		4.0
1974	171 934	498 <sub>p</sub>	2	199 000	172 430	86.4	1.3

La demanda nacional aparente fue obtenida con los datos de las importaciones, producciones y exportaciones de la siguiente forma:

$$\text{Demanda} = \text{Producciones} + \text{Importaciones} - \text{Exportaciones}$$

Año 1967 *Ejercis para el de 1974 (ultimo)*

$$D = 152\,400 + 102 - 0 = 152\,502$$

Año 1968

$$D = 152\,500 + 18 - 1 = 152\,517$$

Año 1969

$$D = 154\,300 + 17 - 0 = 154\,317$$

Año 1970

$$D = 160\ 000 + 454 - 2 = 160\ 452$$

Año 1971

$$D = 163\ 000 + 202 - 5 = 163\ 197$$

Año 1972

$$D = 167\ 400 + 617 - 5 = 168\ 012$$

Año 1973

$$D = 174\ 200 + 541 - 21 = 174\ 720$$

Año 1974

$$D = 171\ 934 + 498 - 2 = 172\ 430$$

Todos los datos están dados en toneladas.

El porcentaje de capacidad utilizada se obtiene de la siguiente forma:

$$\% \text{ Capacidad utilizada} = \frac{\text{valor de la producción}}{\text{capacidad instalada}} \times 100$$

Para 1974

$$\% \text{ Capacidad utilizada} = \frac{171\ 934}{199\ 000} \times 100$$

$$\% \text{ Capacidad utilizada} = 86.4$$

No se obtuvieron los porcentajes de capacidades utilizadas en los años anteriores por no contar con los datos respectivos de las capacidades instaladas.

6) Tendencia de Mercado.

Tomando los datos de demanda nacional aparente y de la producción dados anteriormente y aplicando los métodos de Mínimos Cuadrados, del [E] del Chemical Economics Handbook y Matemático, se hará una extrapolación para saber cual será la proyección futura tanto de la demanda como de la producción.]

6.1) Proyección de la Producción.

i) Métodos del Chemical Economics Handbook.

De 1967 a 1973 (período de 6 años) la producción se ha incrementado de 152 400 a 174 200 toneladas, por lo tanto.

*79 80*

*171 934 169 805*

*169 905*

$$\frac{174\ 200}{152\ 400} = 1.143 \quad 0.988$$

*171.940*

*ha sido variando*

Con el factor de 1.143 y los 6 años que se van a extrapolar se obtiene el porcentaje promedio de crecimiento que es de 2.2 de la página 7 del Chemical Economics Handbook.

Considerando que el total de la producción de HNO<sub>3</sub> siga creciendo al mismo ritmo que en ese período, para los siguientes 6 años la producción esperada teóricamente con respecto a la producción de 1973 será:

CUADRO 2

Año	Factor	Producción
1975	1.0445	181 951.90
1976	1.0675	185 958.50
1977	1.0909	190 034.78
1978	1.1149	194 215.58
1979	1.1395	198 500.90
1980	1.1645	202 855.90

El factor fue obtenido utilizando el 2.2% correspondiente al promedio de crecimiento y la diferencia del año proyectado al año de referencia.

La producción se obtuvo multiplicando la producción del año de referencia por el factor.

ii) Método de Mínimos Cuadrados:

CUADRO 3

Año	Producción Y (ton.)	X	y=Y - $\bar{Y}$	x=X - $\bar{X}$	x <sup>2</sup>	xy
			160542.85			
1967	152 400	0	-8142.85	-3.0	9	24428.55
1968	152 500	1	-8042.85	-2.0	4	16085.70
1969	154 300	2	-6242.85	-1.0	1	6242.85
1970	160 000	3	- 542.85	0	0	0
1971	163 000	4	2457.15	1.0	1	2457.15
1972	167 400	5	6857.15	2.0	4	13714.30
1973	174 200	6	13657.15	3.0	9	40971.45
	$\sum Y = 1123800$	$\sum X = 21$			$\sum x^2 = 28$	$\sum xy = 103900$

La media aritmética ( $\bar{X}$ ) se obtuvo de la siguiente forma:

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n} \quad (1)$$

$$\bar{X} = \frac{21}{7}$$

$$\bar{X} = 3$$

La producción promedio ( $\bar{Y}$ ) fue obtenida de la siguiente manera:

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y}{n} \quad (2)$$

$$\bar{Y} = \frac{1123800}{7}$$

$$\bar{Y} = 160542.85$$

$\bar{Y} = \frac{1240612.8}{7} = 177231.82$

La ecuación que se utiliza para obtener la proyección de la producción por este método es:

$$y = \left( \frac{\sum xy}{\sum x^2} \right) x \quad (3)$$

Sustituyendo los valores en la ecuación 3 se obtiene:

$$y = \frac{103900}{28} x$$

$$y = (3710.71) x$$

$$Y - \bar{Y} = 3710.71 (X - \bar{X})$$

$$Y = 3710.71 X + 156832.14 \quad (4)$$

Sustituyendo la diferencia del año proyectado al año de referencia (X) en la ecuación 4 se obtiene:

CUADRO 4

Año	X	$\frac{\sum xy}{\sum x^2}$ (X)	Producción Y (ton.)
1975	2	7421.42	164253.56
1976	3	11132.13	167964.27
1977	4	14842.84	171674.98
1978	5	18553.55	175385.69
1979	6	22264.26	179096.14
1980	7	25974.97	182807.11

$Y - 177231.82 = -1434.3 X + 4302.9 \rightarrow Y - 160542.85 = 3710.71 X - 3710.71 (3)$   
 $Y = 3710.71 X + 156832.14 \quad (4) \quad Y = -1434.3 X + 181624.72$

ESTO NO

## iii) Método Matemático.

CUADRO 5

Año	Producción (ton.)	Índice de Crecimiento
1967	152 400	0.0656
1968	152 500	1.1803
1969	154 300	3.6941
1970	160 000	1.8750
1971	163 000	2.6994
1972	167 400	4.0621
1973	174 200	4.0621
		$I_c = 13.5765$

El promedio para estos datos es:

$$I_{c_p} = \frac{13.5765}{6} = 2.2628\%$$

Los porcentajes de índices de crecimiento se obtuvieron de la siguiente forma:

$$\%I_{c_{p1}} = \frac{152\ 500}{152\ 400} \times 100 - 100 = 0.0656$$

$$\%I_{c_{p2}} = \frac{152\ 500}{154\ 300} \times 100 - 100 = 1.1803$$

$$\%I_{c_{p3}} = \frac{154\ 300}{160\ 000} \times 100 - 100 = 3.6941$$

$$\%I_{c_{p4}} = \frac{160\ 000}{163\ 000} \times 100 - 100 = 1.8750$$

$$\%I_{c_{p5}} = \frac{163\ 000}{167\ 400} \times 100 - 100 = 2.6994$$

$$\%I_{c_{p6}} = \frac{167\ 400}{174\ 200} \times 100 - 100 = 4.0621$$

## Proyección de la Producción

CUADRO 6

Año	Aumento Producción	Producción Total
1974	3941.00	178141.79
1975	4031.00	182172.79
1976	4122.21	186294.98
1977	4215.48	190510.46
1978	4310.87	194821.33
1979	4408.42	199229.74
1980	4508.17	203737.91

El aumento de la producción (A<sub>p</sub>) y la producción total (P<sub>T</sub>) fueron obtenidas como sigue:

$$A_{p1} = \frac{174\ 200}{100} \times 2.2628 = 3941.00$$

$$P_{T1} = 174\ 200 + 3941 = 178141.00$$

$$A_{p2} = \frac{178141.79}{100} \times 2.2628 = 4031.00$$

$$P_{T2} = 178141.79 + 4031.00 = 182172.79$$

$$A_{p3} = \frac{182172.79}{100} \times 2.2628 = 4122.21$$

$$P_{T3} = 182172.79 + 4122.21 = 186295.00$$

$$A_{p4} = \frac{186295.00}{100} \times 2.2628 = 4215.48$$

$$P_{T4} = 186294.98 + 4215.48 = 190510.46$$

$$A_{p5} = \frac{190510.46}{100} \times 2.2628 = 4310.87$$

$$P_{T5} = 190510.46 + 4310.87 = 194821.33$$

$$A_{p6} = \frac{194821.33}{100} \times 2.2628 = 4408.42$$

*Aquí otra vez*

$$P_{T6} = 194821.33 + 4408.42 = 199229.74$$

$$A_{P7} = \frac{199229.74}{100} \times 2.2628 = 4508.17$$

$$P_{T7} = 199229.74 + 4508.17 = 203737.91$$

6.2) Proyección de la Demanda.

i) Método del Chemical Economics Handbook.- De 1967 a 1973 (período de 6 años) la demanda se ha incrementado de 152 502 a 174 720 ton., por lo que:

$$\frac{174\,720}{152\,502} = 1.147 = 1.01$$

Con el factor obtenido de 1.147 y el período de 6 años se obtiene el 2.3% promedio de crecimiento de la página 7 del Chemical Economics Handbook. Con este factor y la diferencia del año proyectado al año de referencia se obtienen los factores para cada año proyectado del Chemical Economics Handbook, este factor multiplicado por la demanda del año de referencia da el valor de la proyección.

Considerando que la demanda siga incrementándose al mismo ritmo. Los valores de las demandas para cada año proyectado serán los siguientes:

CUADRO 7

Año	Factor	Demanda (ton.)
1975	1.0465	182844.48
1976	1.0706	187055.23
1977	1.0952	191353.34
1978	1.1204	195756.28
1979	1.1462	200264.06
1980	1.1725	204859.20

ii) Método de Mínimos Cuadrados.

CUADRO 8

Año	Demanda Y (ton.)	X	y = Y - $\bar{Y}$	x = X - $\bar{X}$	x <sup>2</sup>	xy
1967	152502	0	-8486.14	-3	9	25458.42
1968	152517	1	-8271.14	-2	4	16542.28
1969	154317	2	-6471.14	-1	1	6471.14
1970	160452	3	- 336.14	0	0	0
1971	163197	4	2408.86	1	1	2408.86
1972	168012	5	7223.86	2	4	14447.72
1973	174720	6	13931.81	3	9	41795.58
$\sum Y = 1125517$		$\sum X = 21$			$\sum x^2 = 28$	$\sum xy = 107124$

La media aritmética ( $\bar{X}$ ) se obtiene:

$$\bar{X} = \frac{\sum x}{n} \quad (1)$$

$$\bar{X} = \frac{21}{7}$$

$$\bar{X} = 3$$

La demanda promedio ( $\bar{Y}$ )

$$\bar{Y} = \frac{\sum y}{n} \quad (2)$$

$$\bar{Y} = \frac{1125517}{7} = 1,252,557.4$$

$$\bar{Y} = 160788.14 = 178,936.77$$

La ecuación que se utiliza para obtener los valores de la demanda es la siguiente:

$$y = \left( \frac{\sum xy}{\sum x^2} \right) x$$

$$y = \frac{107124}{28} x$$

$$y = - \frac{11,517.86}{28} x$$

$$Y - \bar{Y} = 3825.86 ( X - \bar{X} )$$

$$Y - \bar{Y} = - 411.35 ( X - \bar{X} )$$

$$Y - 160788.14 = 3825.86 X - 3825.86 \quad (3) \quad Y - 178,936.77 = - 411.35 X + 1234.$$

$$Y = 3825.86 X + 156962.28 \quad \bar{Y} = - 411.35 X + 180,170.82$$

CUADRO 9

Año	$\frac{\sum xy}{\sum x^2}(x)$	Demanda Y (ton.)
1975	7651.72	164614.00
1976	11477.58	168439.86
1977	15303.44	172265.72
1978	19129.30	176091.58
1979	22955.16	179917.44
1980	26781.02	183743.30

*Estacion  
cuadernos*

iii) Método Matemático.

CUADRO 10

Año	Demanda (ton.)	Indice Crecimiento %
1967	152502	0.01412
1968	152517	1.1802
1969	154317	3.9756
1970	160452	1.7108
1971	163197	2.9504
1972	168012	3.9926
1973	174720	
		$\sum I_c = 13.8237$

*Esto ya*

*NC*

El  $I_c$  promedio es 2.304

Proyección de la Demanda.

CUADRO 11

Año	Aumento Demanda	Demanda Total
1974	4062.36	178782.35
1975	4156.87	182939.22
1976	4253.52	187192.73
1977	4352.42	191545.14
1978	4453.61	195999.00
1979	4557.17	200556.16
1980	4663.13	205219.29

El índice de crecimiento, el aumento de la demanda y la demanda total, se obtuvieron por el mismo procedimiento que la proyección de la producción.

Como se puede observar de los cuadros presentados, no se tomó como año de referencia 1974, debido a que la producción con respecto al año de 1973 disminuyó de 174 200 a 171 934 ton., por no contar con materias primas suficientes como se indicó anteriormente. Si se hubiese utilizado este año como año de referencia, las proyecciones, tanto de la demanda como de la producción, no serían congruentes con el aumento casi homogéneo de éstas desde 1967 hasta 1973.

6.3) Comparación de Índices de Crecimiento.- A continuación se presentarán dos cuadros comparativos de la proyección de la producción y de la demanda, respectivamente, por los métodos utilizados.

\* CUADRO 12

## METODOS

Año	Mínimos Cuadrados	Chemical Economics Handbook	Matemático
1975	164253.56	181951.90	182172.78
1976	167964.27	185958.50	186294.98
1977	171674.98	190034.78	190510.46
1978	175385.69	194215.58	194821.33
1979	179096.40	198500.90	199229.74
1980	182807.11	202855.90	203737.91

\* CUADRO 13

## METODOS

Año	Mínimos Cuadrados	Chemical Economics Handbook	Matemático
1975	164614.00	182844.48	182939.22
1976	168439.86	187055.23	187192.73
1977	172265.72	191353.34	191545.14
1978	176091.58	195756.28	195999.00
1979	179917.44	200264.06	200556.16
1980	183743.30	204859.20	205219.29

Como se puede observar existe una gran diferencia en el cálculo de las proyecciones de la demanda y de la producción por el método de mínimos cuadrados con respecto a los otros dos métodos.

\* Ver gráfica 1 y 2 en el Apéndice B.

COMO SE PUEDE OBSERVAR, AUNQUE HAY DIFERENCIA DE LOS RESULTADOS PARA CADA AÑO, EN LOS DOS METODOS. TAMBIEN PODEMOS VER QUE LOS DOS METODOS TIENDEN HACIA EL MISMO PUNTO DE PRODUCCION Y ESTE NO AUMENTA MUCHO A LA COMPARACION DEL AÑO DE 1980, EN CAMBIO LA DEMANDA TIENDE A SUBIR Y LA PRODUCCION NO ES LO SUFICIENTE PARA COBRIR ESTA DEMANDA

Por otro lado, se tienen datos reportados en el anuario estadístico de la ANIQ, de que en los años de 1977 y 1978 se tendrá una demanda considerable del ácido, como se muestra en el Cuadro 14.

Las producciones y demandas estimadas por la ANIQ son:

\* CUADRO 14

Año	Producción (ton.)	Demanda Estimada (ton.)
1970	160 000	160 000
1971	165 000	165 000
1972	170 000	170 000
1973	175 000	175 000
1974	175 000	175 000
1975	180 000	180 000
1976	190 000	190 000
1977	195 000	300 000
1978	195 000	340 000
1980	195 000	350 000

Aunque estos datos aún no han sido confirmados por la ANIQ, es necesario tomarlos en cuenta dado que el IMIQ reporta que la producción de amoníaco aumentará de 160 000 ton/año en 1976 a 3 000 000 ton/año en 1978 y que también existirá un aumento en la producción de fertilizantes nitrogenados.

De todo lo expuesto se puede concluir que al existir dicho incremento en la producción de fertilizantes, se requerirá una mayor cantidad de  $\text{HNO}_3$  ya que éste, junto con el  $\text{NH}_3$  son las materias primas utilizadas en su producción, asimismo, desde el punto de vista económico es necesario tomar en cuenta que si PEMEX produce una mayor cantidad de amoníaco, el costo de éste se abatirá y por ende el costo del  $\text{HNO}_3$  también se abatirá dado que el  $\text{NH}_3$  es la materia prima utilizada para la producción del  $\text{HNO}_3$ .

Debido a que no se tiene conocimiento de proyectos de expansión o de nuevas plantas que puedan absorber ese aumento, se espera un desajuste durante esos años por lo que se refiere al ácido nítrico.

\* Ver gráfica 3 en el Apéndice B.

7) Importaciones.

Es necesario que se considere este rubro dado que, como se mencionó, el  $HNO_3$  es un indicador del desarrollo económico de un país, por lo que se presentará un cuadro en el que se mencionan los precios de importación, así como el país que importó mayor cantidad de ácido desde el año de 1968.<sup>80</sup> En la columna de cantidad de dicho cuadro se mencionan los siguientes conceptos:

Kilogramo Bruto (KgB), es el peso del producto más el peso de los empaques (primario y secundarios).

→ Pasa al final de los cuadros

Kilogramo Legal (KgL), es el peso del producto más el peso del empaque primario.

Kilogramo Neto (KgN), es el peso del producto únicamente sin incluir empaques.

CUADRO X

Cantidad de  $HNO_3$  importado grado reactivo

País	VOLUMEN (KGB)		VALOR (M.N)	
	1980	1981	1980	1981
Alemania (RFA) Occidental	2,017	8	2,514	118
E.U.	41,456	1,065,008	8,575	306,647
TOTAL	43,473	1,067,016	11,089	306,765

CUADRO XI

Cantidad de  $HNO_3$  importado gdo. Técnico

País	VOLUMEN (KGB)		VALOR (M.N)	
	1980	1981	1980	1981
Alemania Occidental	2	—	18	—
E.U.	4,291,703	4,929,508	482,053	579,188
TOTAL	4,291,705	4,929,508	482,111	579,188

NOTA: KGB

CUADRO 15

Año	Fracción	Nomenclatura	Cantidad	Valores en M.N.	Precio por Kg	País mas importador
1968	28.09A.001	HNO <sub>3</sub> grado técnico	163 KgN	1758.00	10.78	E.U.A.
	28.09A.002	HNO <sub>3</sub> excepto grado técnico	17775 KgB	71096.00	4.0	E.U.A.
	28.09A.004	HNO <sub>3</sub> grado reactivo	15 KgL	276.00	18.40	E.U.A.
1969	28.09A.001	HNO <sub>3</sub> grado técnico	147 KgN	1748.00	11.89	Países Bajos
	28.09A.002	HNO <sub>3</sub> excepto grado técnico	16783 KgB	67302.00	4.0	E.U.A.
	28.09A.004	HNO <sub>3</sub> grado reactivo	111 KgL	5778.00	52.05	Rep. Fed. Alemana
1970	28.09A.001	HNO <sub>3</sub> grado técnico	430144 KgN	769657.00	1.79	E.U.A.
	28.09A.002	HNO <sub>3</sub> excepto grado técnico	23940 KgB	917944.00	38.30	E.U.A.
	28.09A.004	HNO <sub>3</sub> grado reactivo	124 KgL	1958.00	15.79	Italia
1971	28.09A.001	HNO <sub>3</sub> grado técnico	350 KgN	1401.00	4.00	E.U.A.
	28.09A.002	HNO <sub>3</sub> excepto grado técnico	28623 KgB	109062.00	3,80	E.U.A.
	28.09A.004	HNO <sub>3</sub> grado reactivo	30 KgL	5734.00	191.	E.U.A.
1972	28.09A.001	HNO <sub>3</sub> grado técnico	**364995 KgN	659964.00	1.89	E.U.A.
			*211938 KgN	273110.00	1.28	
	28.09A.002	HNO <sub>3</sub> excepto grado técnico	** 5349 KgL	18287.00	3.41	E.U.A.
			* 35186 KgL	104029.00	2.95	
28.09A.004	HNO <sub>3</sub> grado reactivo	** 83 KgL	4174.00	50.28	E.U.A.	
		* 667 KgL	3750.00	5.62		
1973	28.09A.001	HNO <sub>3</sub> grado técnico	**165556 KgN	212351.00		E.U.A.
			*205878 KgN	226635.00		
	28.09A.002	HNO <sub>3</sub> excepto grado técnico	** 12756 KgB	52417.00	4.20	E.U.A.
			*156896 KgB	226635.00	1.45	
28.09A.004	HNO <sub>3</sub> grado reactivo	** 81 KgL	676.00	8.34	E.U.A.	
		* 2034 KgL	11656.00	5.68		

\*\* Importaciones al interior de la República.

\* Importaciones a perímetros libres.

7.1) Países fabricantes.- Es posible establecer una comparación a nivel internacional del mercado de  $\text{HNO}_3$ , para lo cual se enumeran los países productores de ácido nítrico en el mundo desde 1968 hasta 1973. Estos datos fueron obtenidos del Chemical Economics Handbook.

CUADRO 16  
 PRODUCCION  $\frac{\text{Ton cortas}}{\text{año}} \times 10^3$

PAIS	1968	1969	1970	1971	1972 - 73'
CANADA	972	972	1071	1071	1071
CUBA	50	50	50	50	276
MEXICO	152	154	160	163	167
ANTILLAS	57	57	57	57	57
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	8569	8807	9302	9302	9367
COSTA RICA	83	83	83	83	83
BOLIVIA	0	0	0	0	44
BRASIL	73	73	73	300	300
COLOMBIA	88	88	88	88	171
PERU	77	77	77	77	77
VENEZUELA	68	68	68	68	68
AUSTRIA	601	601	601	601	601
BELGICA	650	650	650	650	650
DINAMARCA	50	50	50	50	50
FINLANDIA	248	248	248	336	336
FRANCIA	1878	1941	2057	2723	2723
ALEMANIA OCCIDENTAL	904	904	904	904	904
ISLANDIA	21	21	21	21	21
IRLANDA	36	80	80	80	80

PAIS	1968	1969	1970	1971	1972 - 73
ITALIA	450	450	450	450	450
HOLANDA	844	1168	1168	1168	1168
NORUEGA	1256	1256	1256	1256	1256
PORTUGAL	130	130	207	207	207
ESPAÑA	447	489	539	573	632
SUIZA	320	320	386	386	386
GRAN BRETAÑA	1510	1510	1741	1901	1901
ALBANIA	99	99	99	99	99
RUMANIA	0	0	529	793	793
IRAN	28	28	28	28	28
ISRAEL	15	15	87	87	87
SIRIA	0	0	0	96	96
TURQUIA	44	44	275	275	675
GRECIA	84	84	161	203	203
INDIA	551	551	551	551	551
COREA DEL SUR	2	2	6	6	6
MALASIA	92	92	92	92	92
PAKISTAN	77	77	77	77	77
TAIWAN	50	50	50	50	50
JAPON	321	507	507	507	507
ASIA FEDERAL	1180	1366	1673	1769	2169
AUSTRALIA	43	148	148	330	330
ARGELIA	0	0	0	154	154
RODESIA	0	0	231	231	231
SUDAFRICA	387	423	423	423	423
REPUBLICA ARABE UNIDA	468	771	771	771	771

7.2) Tratamiento Arancelario del Acido Nítrico.- En el tratamiento arancelario se presenta la fracción de importación, el precio oficial y el ad valorem, estos datos fueron obtenidos del anuario estadístico de Comercio Exterior de la Secretaría de Industria y Comercio. La protección arancelaria fue establecida por el gobierno de México por medio de la Secretaría de Industria y Comercio, para ayudar al desarrollo industrial del país a través de la aplicación del impuesto ad valorem y específico (este impuesto desapareció a partir de julio de 1975), de los bienes económicos que vienen del extranjero a competir en el país. El ad valorem es el porcentaje de impuesto sobre el valor de factura del ácido nítrico, esto es, sin incluir empaques, servicios, fletes, etc. También se tiene un impuesto sobre el precio oficial, el cual se aplica si es mayor que el ad valorem.

CUADRO 17 ~~XII~~

Unidad para la aplicación	Fracción	Nomenclatura	Precio oficial (M.N.)	AD VALOREM	
				Liberado del ALALC	Demás países
KgL	28.09A.001	Grado técnico	1.80	3%	20%
KgL	28.09A.002	Excepto grado técnico	4.00	4%	20%
KgL	28.09A.004	Grado reactivo	8.50	4%	20%

Nota: KgL = kilogramo legal, es el peso del producto antes el peso del empaque  
 (8) Exportaciones. PRIMARIO

En el siguiente cuadro se presentan los datos de exportación desde el año de 1968, los cuales incluyen los precios de exportación y los países exportadores.

CUADRO 18

Año	Fracción	Nomenclatura	Cantidad	Valor en M.N.	Precio por Kg	País Exportador
1968	500.05.05	HNO <sub>3</sub> grado técnico	3120 KgB	11250	3.60	Guatemala
			2468 KgB	11200	4.53	Panamá
1969	500.05.05	HNO <sub>3</sub> grado técnico	3160 KgB	5440	1.72	Guatemala
			2442 KgB	10200	4.17	Panamá
1970	500.05.05	HNO <sub>3</sub> grado técnico	4579 KgB	18700	4.08	Panamá
1971	500.05.05	HNO <sub>3</sub> grado técnico	2111 KgB	8500	4.05	Panamá
1972	500.05.05	HNO <sub>3</sub> grado técnico	0	0	0	
1973	500.05.05	HNO <sub>3</sub> grado técnico	837 KgB	3500	4.18	Panamá

1974 ✓

1975 ✓

1976 ✓

1977 ✓

1978 ✓

1979 ✓

1980 ✓

200 KgB + 1974

200 + 1976

8.1) Tratamiento Arancelario del Producto.- De 1968 a 1974 las exportaciones de este ácido han sido casi nulas, por lo que no se ha fijado el precio oficial, ni del ácido nítrico grado técnico (KgB), ni del ácido nítrico excepto grado técnico (KgL). Asimismo, están exentos de impuesto (ad valorem).

9) Costo del Acido Nítrico.

9.1) Precios Extranjeros.- Hasta finales de 1973 los precios del ácido nítrico de 40°Be (65% concentrado), en algunos países extranjeros, fueron los siguientes:

CUADRO 19

País	Precio/Ton	Precio/Kg
Bélgica	3750.00 francos belgas	0
Francia	250.00 francos franceses	0.6 francos franceses
República Federal de Alemania	240.00 marcos alemanes	0.75 marcos alemanes
Italia	44000.00 liras	85 liras
Gran Bretaña	47.50 libras	0
E.U.A.	90.00 dólares	0.40 dólares

Los precios del ácido en los E.U.A. fueron obtenidos del Chemical Marketing Reporter de abril de 1977 (OPD) y son los siguientes:

CUADRO 20

Concentración	Precio (M.N.) Kg (en base 100%)
36°Be (55.9%)	1.60 - 1.75
38°Be (60.12%)	1.75
40°Be (65%)	1.85
42°Be (70.7%)	2.40
58.5 - 68%	1.25 - 1.75
94.5 - 95.5%	2.90

9.2) Precios Nacionales.- Se presentará un cuadro de los precios que tiene el  $\text{HNO}_3$  de diferentes concentraciones en el mercado nacional con el objeto de establecer comparaciones con los precios internacionales, presentados en el Cuadro 20. Dichos precios se obtuvieron por medio de entrevistas directas en Dupont, S.A. de C.V.

CUADRO 21

Concentración	Precio (M.N.) Kg (en base 100%)
36°Be (55.9%)	2.65
38°Be (60.12%)	2.90
40°Be (65%)	3.10
42°Be (70.7%)	3.40
58%	3.05
95%	4.21

10) Permiso Petroquímico.

Para la producción de  $\text{HNO}_3$  se requiere este permiso, el cual es expedido por la Secretaría de Patrimonio Nacional y es necesario, debido a que la materia prima ( $\text{NH}_3$ ) utilizada para la producción de dicho ácido, es producida por PEMEX.

11) Comparación del Mercado Nacional con el Mercado de los E.U.A.

Se considera este rubro con el objeto de tener una idea general del crecimiento de la producción de ácido nítrico a nivel nacional, con respecto a uno de los países más desarrollados del mundo como es los E.U.A.

## 11.1) Industrias productoras de ácido nítrico:

- i) Air products & Chemicals INC., Specialty Gas Dept.,  
Chemical Intermediates.
- ii) Allied Chemical Corp., Industrial Chemicals Div.
- iii) American Cyanamid Co. Industrial Chemicals & Plastics Div.
- iv) Ashland Chemical Co.
- v) J.T. Baker Chemical Co.
- vi) Brown Chemical Co. INC. Cascade Chemical Co.
- vii) Chemtech Industries INC. Collier Carbon & Chemical.
- viii) Corco Chemical Corp.
- ix) Detrex Chemical Industries INC. Dooner & Smith Chemical Co.
- x) E.I. Du Pont de Nemours & Co. INC.
- xi) Eastman Kodak Co. Eastman Organic Chemicals.
- xii) Essex Chemical Corp.
- xiii) C.P. Hall Co.
- xiv) J.F. Henry Chemical Co. INC.
- xv) Hercules INC.
- xvi) Jones Chemicals INC.

- xvii) USS Agri-Chemical.  
 xviii) Van Waters & Rogers.  
 xix) Vistron Corp.

11.2) Producción en los E.U.A.- La producción de este ácido desde el año de 1968 hasta 1975 es la siguiente:

CUADRO 22

Año	Producción $\frac{\text{Ton cortas}}{\text{año}} \times 10^3$
1968	8 569
1969	8 807
1970	9 302
1971	9 302
1972	9 367
1973	9 341
1974	9 020
1975	8 427

11.3) Importaciones en los E.U.A.- Este rubro se considerará con el objeto de hacer una comparación posterior con las importaciones nacionales.

CUADRO 23

Año	Fracción	Cantidad (Kg)	Valor M.N.	Precio por Kg.	País importador
1968	A.416.25	93297	26975	0.29	Canadá
1969	A.416.25	21420	9587	0.45	Canadá
1970	A.416.25	687247	160950	0.23	Canadá
		121	11450	95.60	Suecia
		14	4750	340.30	Alemania Occidental
1971	A.416.25	656829	149225	0.23	Canadá
		35	3325	95.00	Alemania Occidental
1972	A.416.25	1567398	767112	0.49	Canadá
		454	9375	20.65	Reino Unido
		524	29600	56.45	Alemania Occidental
1973	A.416.25	8099086	4444875	0.55	Canadá
		229892	5748750	25.00	México
		7	33625	4803.57	Alemania Occidental
		45	4175	92.70	Italia
1974	A.416.25	7221051	6402312	0.89	Canadá
		164090	3857400	23.50	México
		91	3187	35.02	Reino Unido
		20	4025	201.25	Francia

- 11.4) Exportaciones.- No fue posible la obtención de la cantidad exportada de ácido por los E.U.A., dado que los datos relativos, se encuentran registrados en forma global en el rubro de ácidos inorgánicos.
- 11.5) Cuadros Comparativos.- Se presentarán los cuadros comparativos de ambos mercados en cuanto a cantidad producida, cantidad importada y precios, tanto nacionales como de los E.U.A.

\* CUADRO 24

Año	Producción ( $\frac{\text{ton. cortas}}{\text{año}}$ )		Importación (ton.)	
	México	E.U.A.	México	E.U.A.
1968	152500	8569000	18	102
1969	154300	8807000	17	23
1970	160000	9302000	454	757
1971	163000	9302000	202	723
1972	167400	9367000	617	1727
1973	174200	9341000	541	9172
1974	171934	9020000	498	8133
1975		8427000		

\* CUADRO 25

Concentración	Precio (M.N.) Kg	
	México	E.U.A.
36°Be (55.9%)	2.65	1.60 - 1.75
38°Be (60.12%)	2.90	1.75
40°Be (65%)	3.10	1.85
42°Be (70.7%)	3.40	2.40
58.5°Be (68%)		1.25 - 1.75
94.5°Be (95.5%)	4.21	2.90

NOTA: Todas las conversiones se hicieron en base al cambio de \$12.50 M.N.

\* Ver gráfica 4 y 5 en el Apéndice B.

## CONCLUSIONES

En base a este trabajo se puede concluir lo siguiente:

- 1) México no es autosuficiente para cubrir su demanda de ácido nítrico, dado que desde 1967 hasta 1974 se ha importado ácido para cubrirla.
- 2) En el año de 1974 la producción de ácido disminuyó, con respecto al aumento casi homogéneo de dicha producción en los años anteriores.
- 3) Dado que la demanda ha estado creciendo a un ritmo mayor que la producción, es de esperarse, que si los índices de crecimiento se mantienen constantes, no se podrá cubrir la demanda nacional y se tendrá un déficit de 5000 a 6000 ton. anuales en condiciones ideales, es decir, utilizando el 100% de la capacidad instalada.

Si se supone que la capacidad utilizada se mantiene constante, al 87.7%, que es la máxima capacidad utilizada desde 1967 hasta 1974, el déficit fluctuará entre 9543 ton. y 31 000 ton.

Tomando en cuenta estos datos, se espera un desajuste en la producción de ácido para los años de 1975 a 1980. Si se toman en cuenta las demandas presentadas por la ANIQ en la página , el desajuste esperado es casi alarmante.

- 4) Al comparar la producción nacional con la de los E.U.A., se puede observar que desde 1968 hasta 1974 se ha venido produciendo del 1.5% al 2.0% de la producción de los E.U.A. Asimismo, se puede notar que la producción estadounidense permaneció constante durante dos años y posteriormente disminuyó. En lo que se refiere a la producción nacional se observa que ha venido creciendo desde 1967 hasta 1973.

- 5) En cuanto al costo del ácido, se puede observar que México no puede competir con el mercado estadounidense dado que los precios nacionales son de 1.00 a 2.00 M.N., más altos que los de los E.U.A.

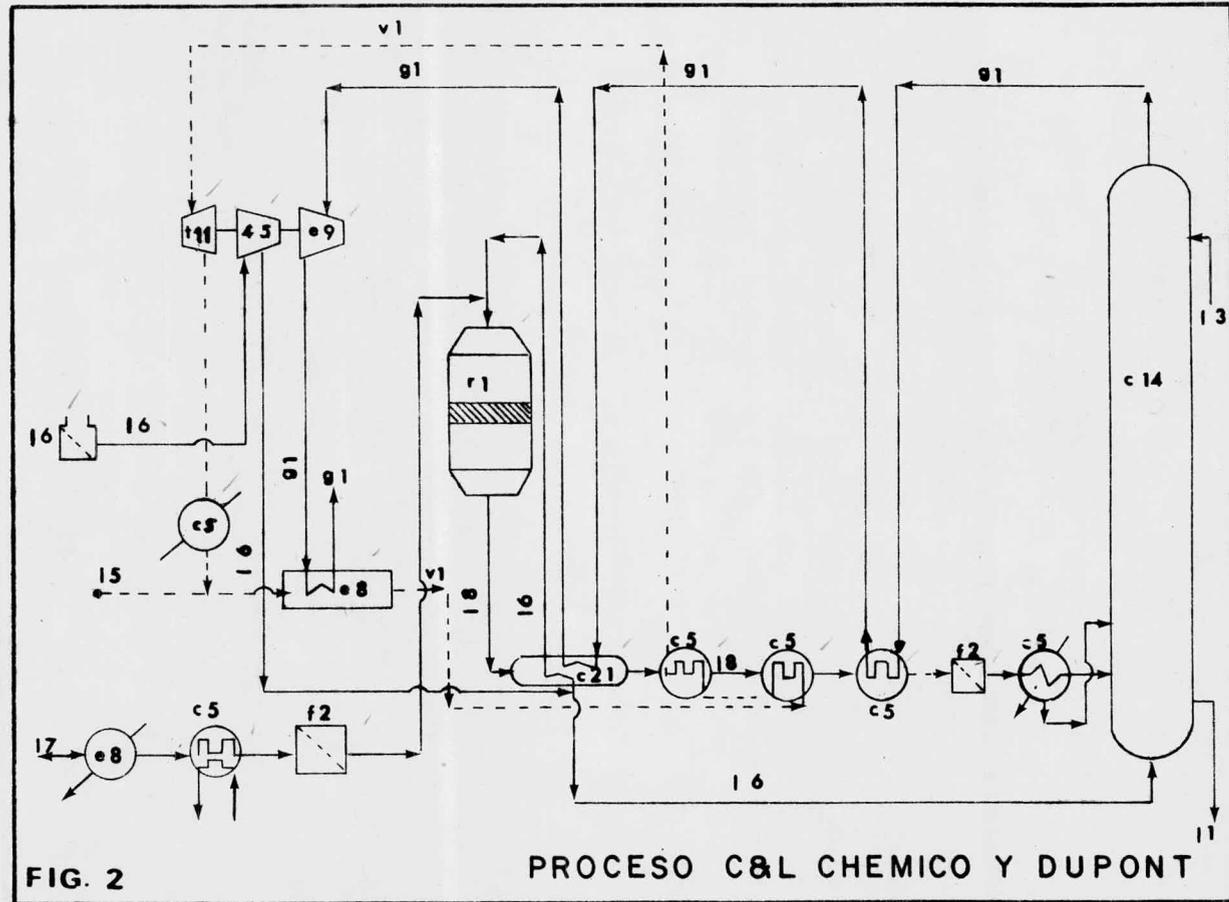
A P E N D I C E A

N O M E N C L A T U R A

a 1 Agente recubridor  
a 2 Autoclave  
c 1 Calentador  
c 2 Calentador de agua de alimentación  
c 3 Calentador de gas residual  
c 4 Caja de vertedero  
c 5 Cambiador de calor de ácido  
c 6 Centrífuga  
c 7 Columna de absorción física  
c 8 Columna de absorción química  
c 9 Columna de ácido nítrico concentrado  
c10 Columna de ácido nítrico diluido  
c11 Columna de blanqueado  
c12 Columna de desgasado  
c13 Columna de desorción  
c14 Columna de oxidación absorción  
c15 Columna de rectific ación  
c16 Combustible  
c17 Compresor de aire  
c18 Compresor de gases nitrosos  
c19 Condensador  
c20 Convertidor  
c21 Cristalizador  
d 1 Dehidratante  
e 1 Elevador de canastas  
e 2 Enfriador calentador de gas  
e 3 Enfriador de ácido  
e 4 Enfriador de agua  
e 5 Enfriador de aire  
e 6 Enfriador rotatorio  
e 7 Enfriador de serpentín  
e 8 Evaporador  
e 9 Expansor  
e10 Expansor de gas residual  
f 1 Filtro de aire  
f 2 Filtro de la mezcla de gas

g 1 Gases residuales  
l 1 Línea de ácido nítrico concentrado  
l 2 Línea de ácido nítrico diluido  
l 3 Línea de agua de proceso  
l 4 Línea de agua de servicio  
l 5 Línea de agua para vapor  
l 6 Línea de aire u oxígeno  
l 7 Línea de amoníaco  
l 8 Línea principal del proceso  
m 1 Mezclador de gas  
m 2 Motor  
p 1 Precalentador  
p 2 Precalentador de ácido  
p 3 Precalentador de gas residual  
q 1 Quemador de amoníaco  
r 1 Reactor  
r 2 Recalentador  
s 1 Secador rotatorio  
s 2 Sección de mezclado  
s 3 Separador  
s 4 Supercalentador de amoníaco  
t 1 Tanque de alimentación de agua  
t 2 Tanque de almacenamiento  
t 3 Tanque de condensación  
t 4 Tanque hogueinizador  
t 5 Tanque mezclador  
t 6 Torre de desvenamiento  
t 7 Torre de oxidación  
t 8 Torre de perlado  
t 9 Turbina de aire caliente  
tl0 Turbina de expansión de gas residual  
tl1 Turbina de vapor  
u 1 Vapor  
u 2 Ventilador





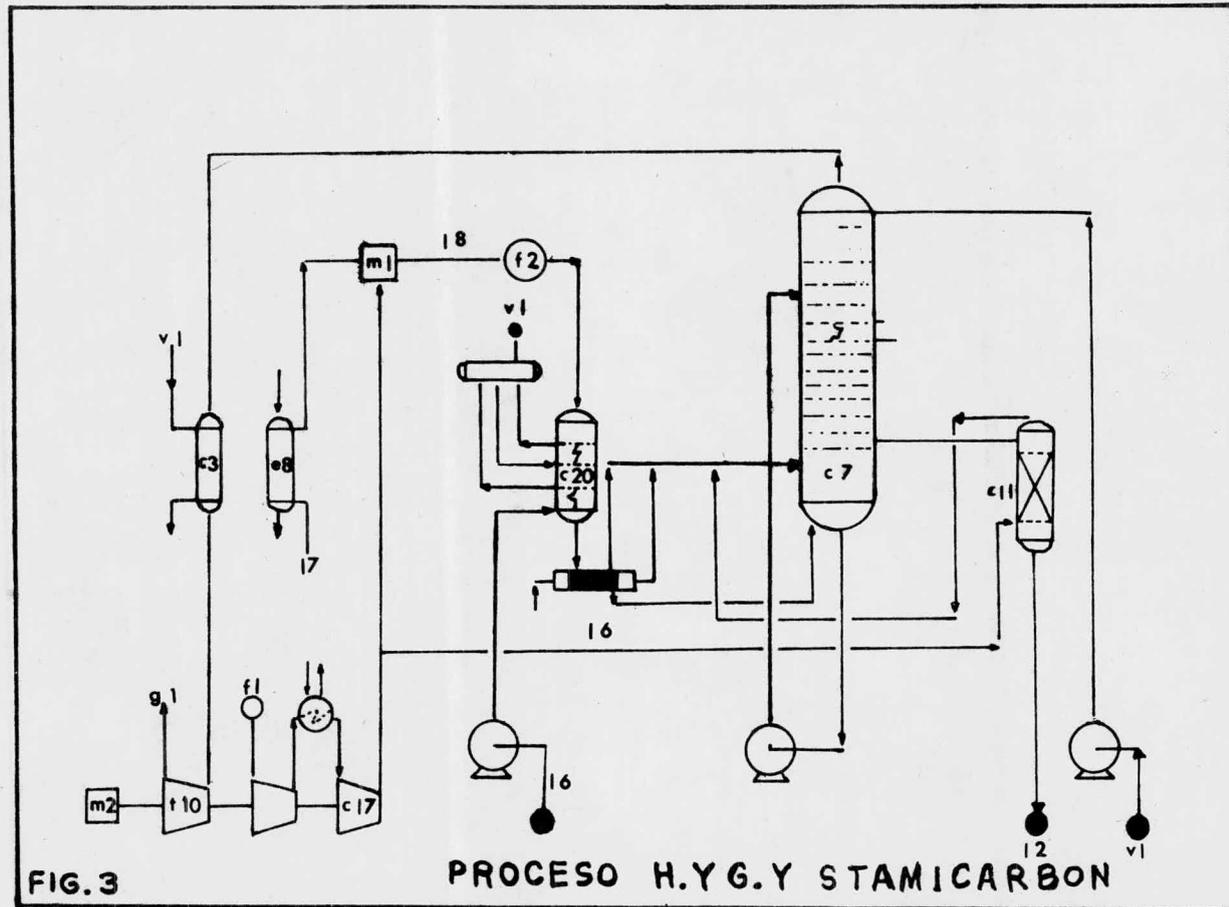
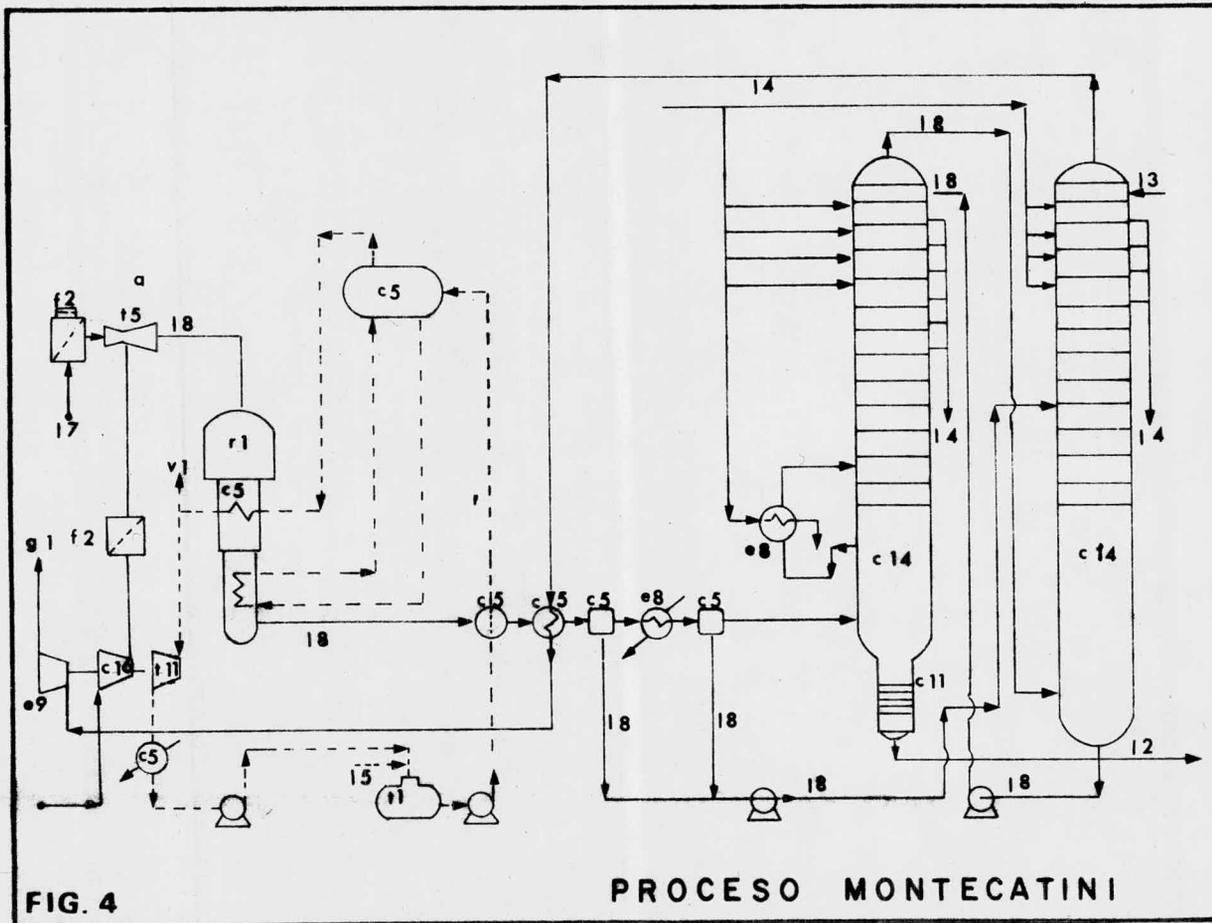
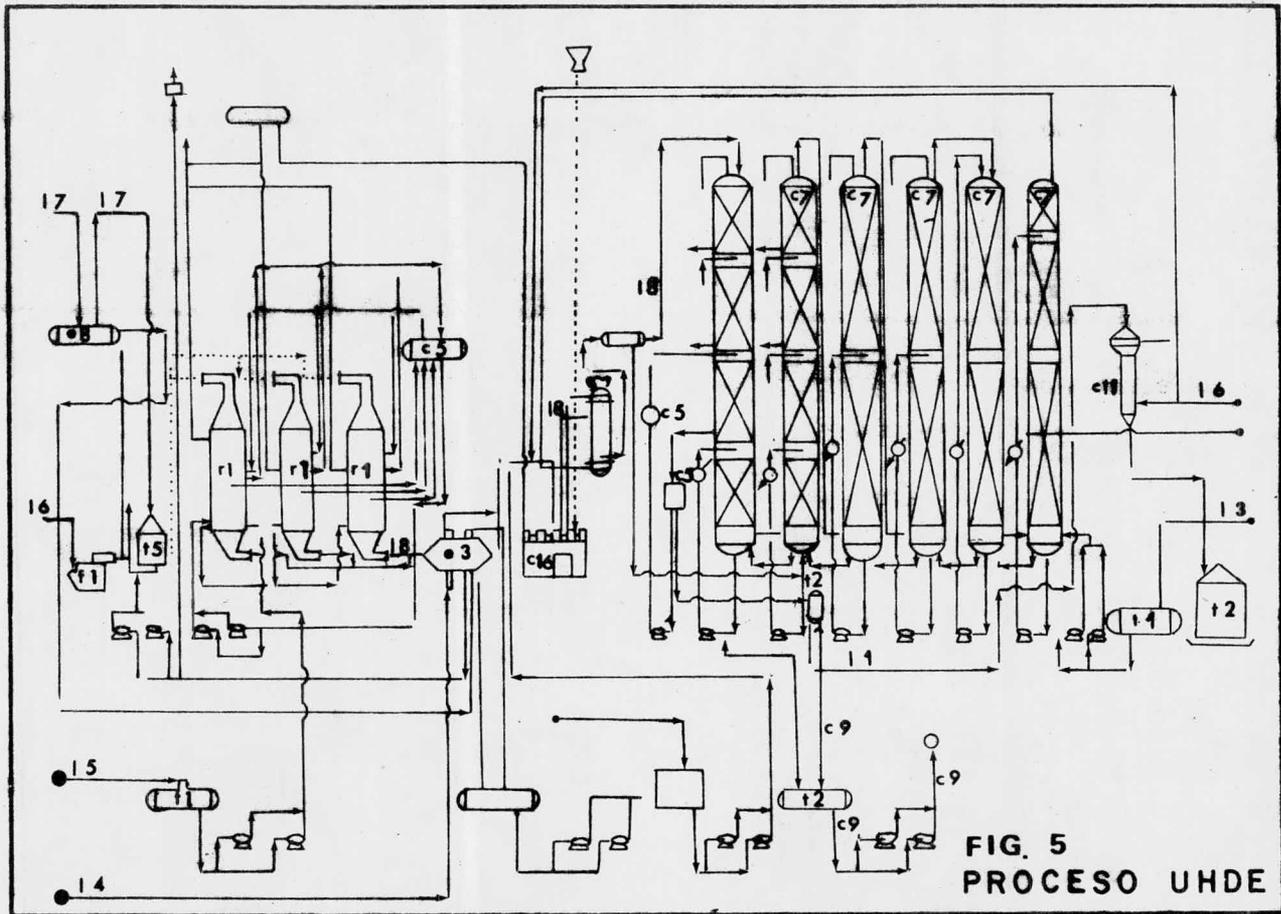


FIG. 3

PROCESO H.Y.G.Y STAMICARBON





**FIG. 5**  
**PROCESO UHDE**

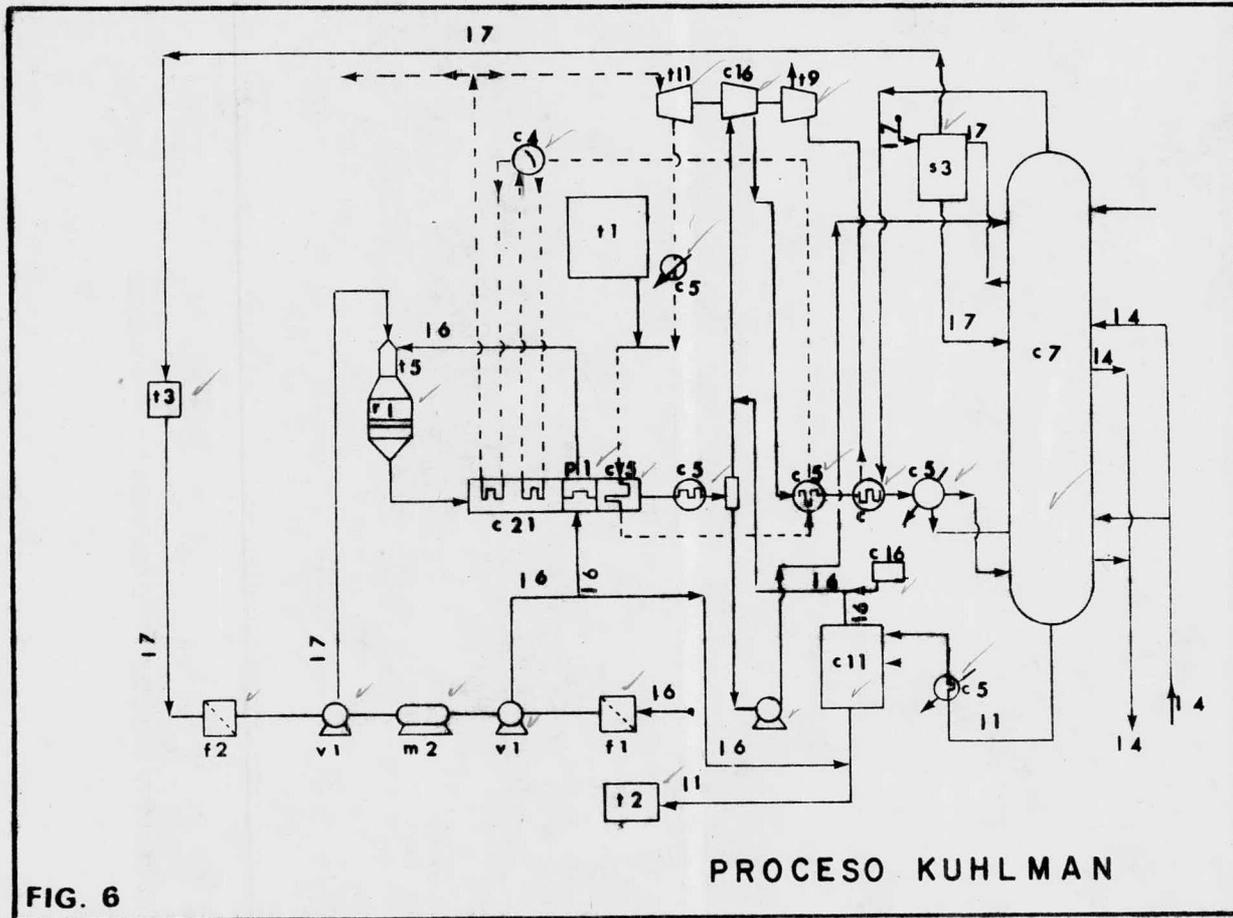


FIG. 6

PROCESO KUHLMAN

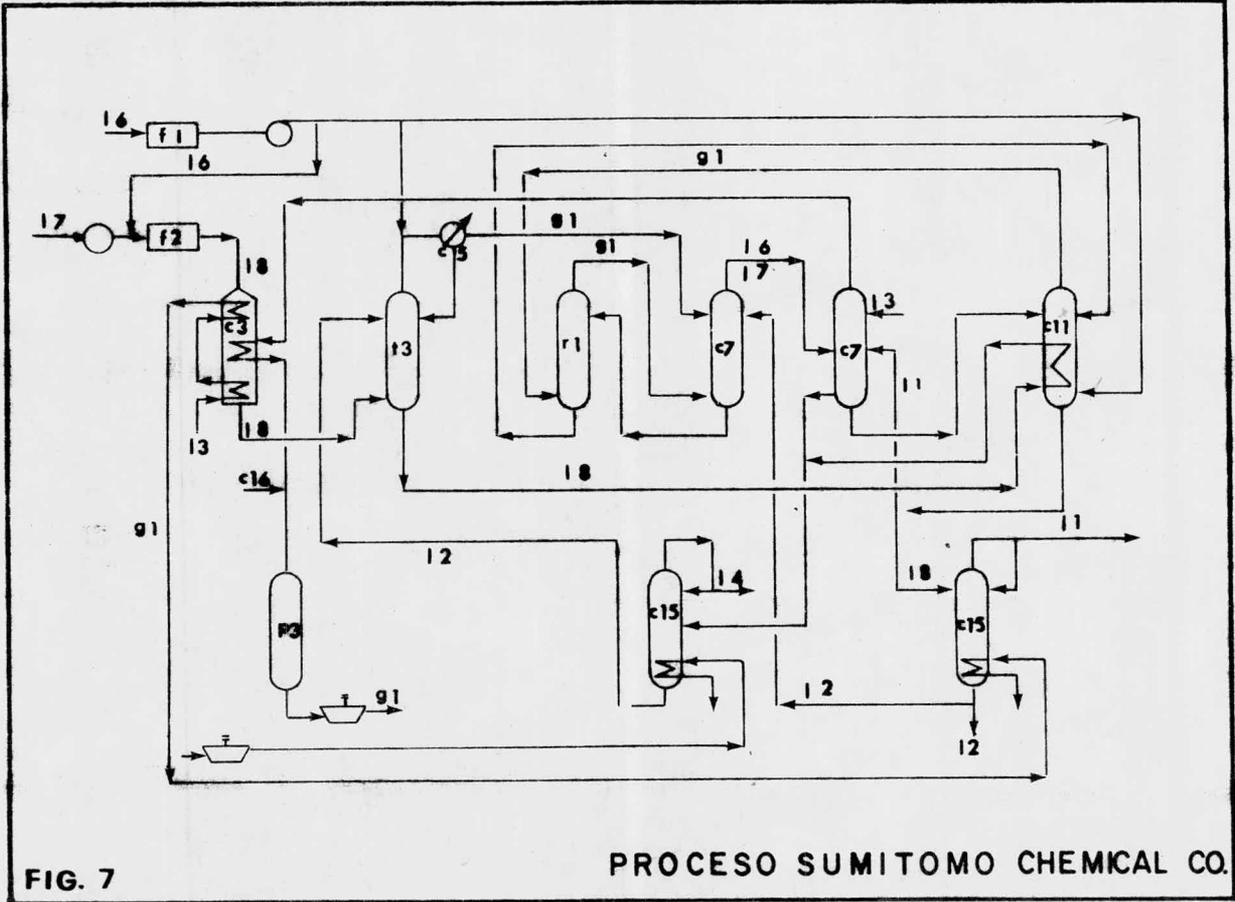


FIG. 7

PROCESO SUMITOMO CHEMICAL CO.

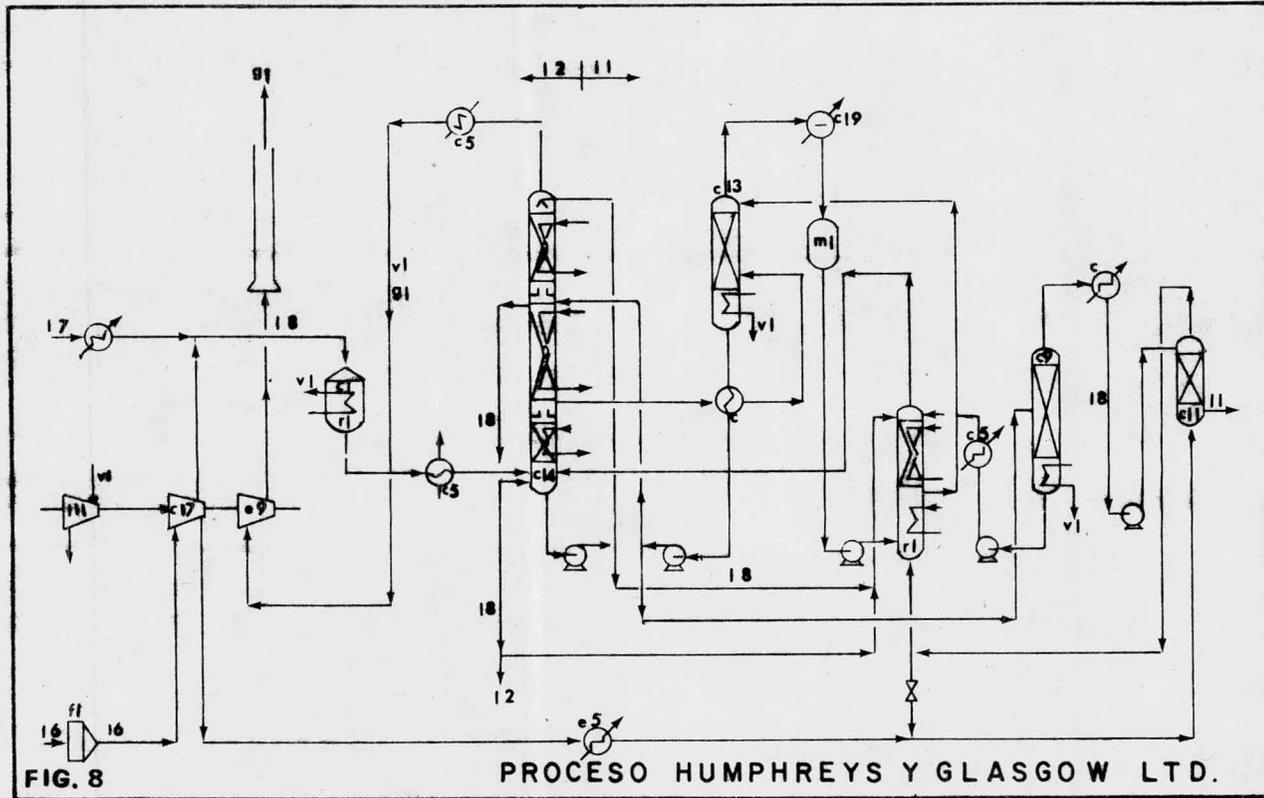


FIG. 8

PROCESO HUMPHREYS Y GLASGOW LTD.

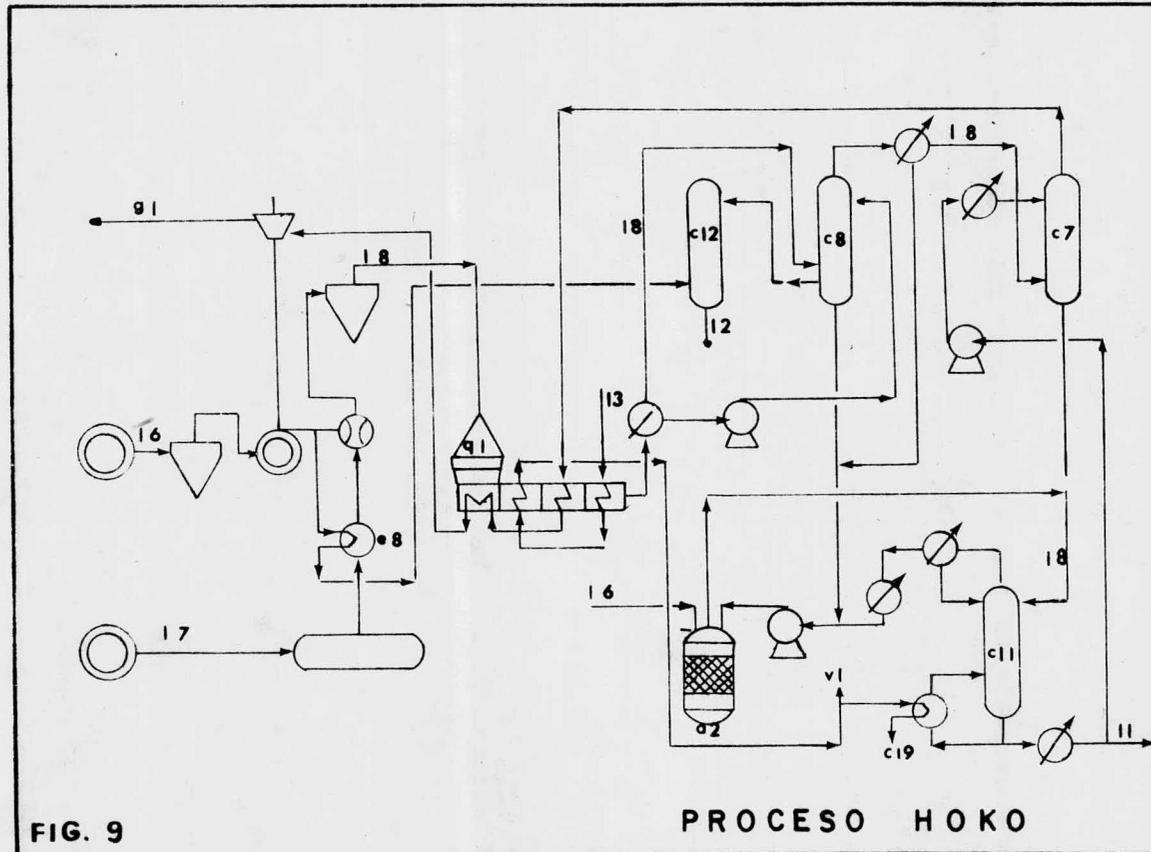


FIG. 9

PROCESO HOKO

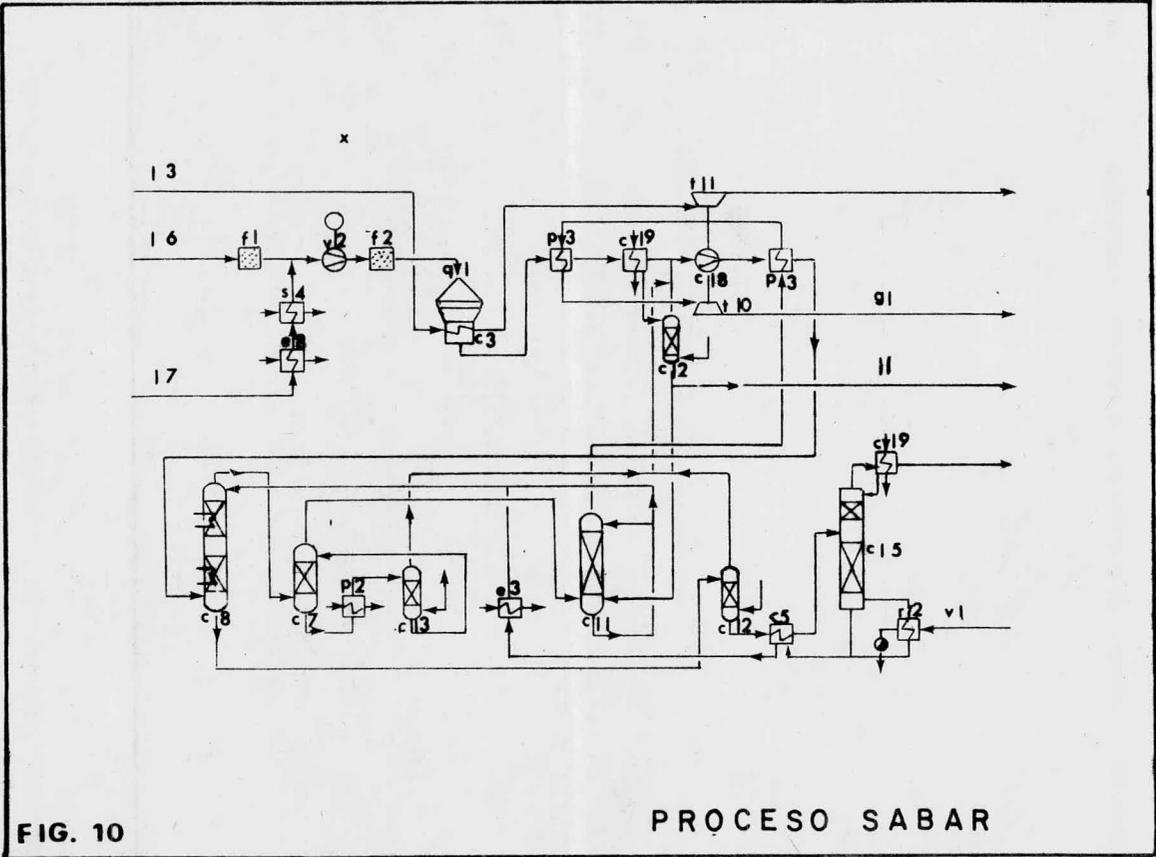


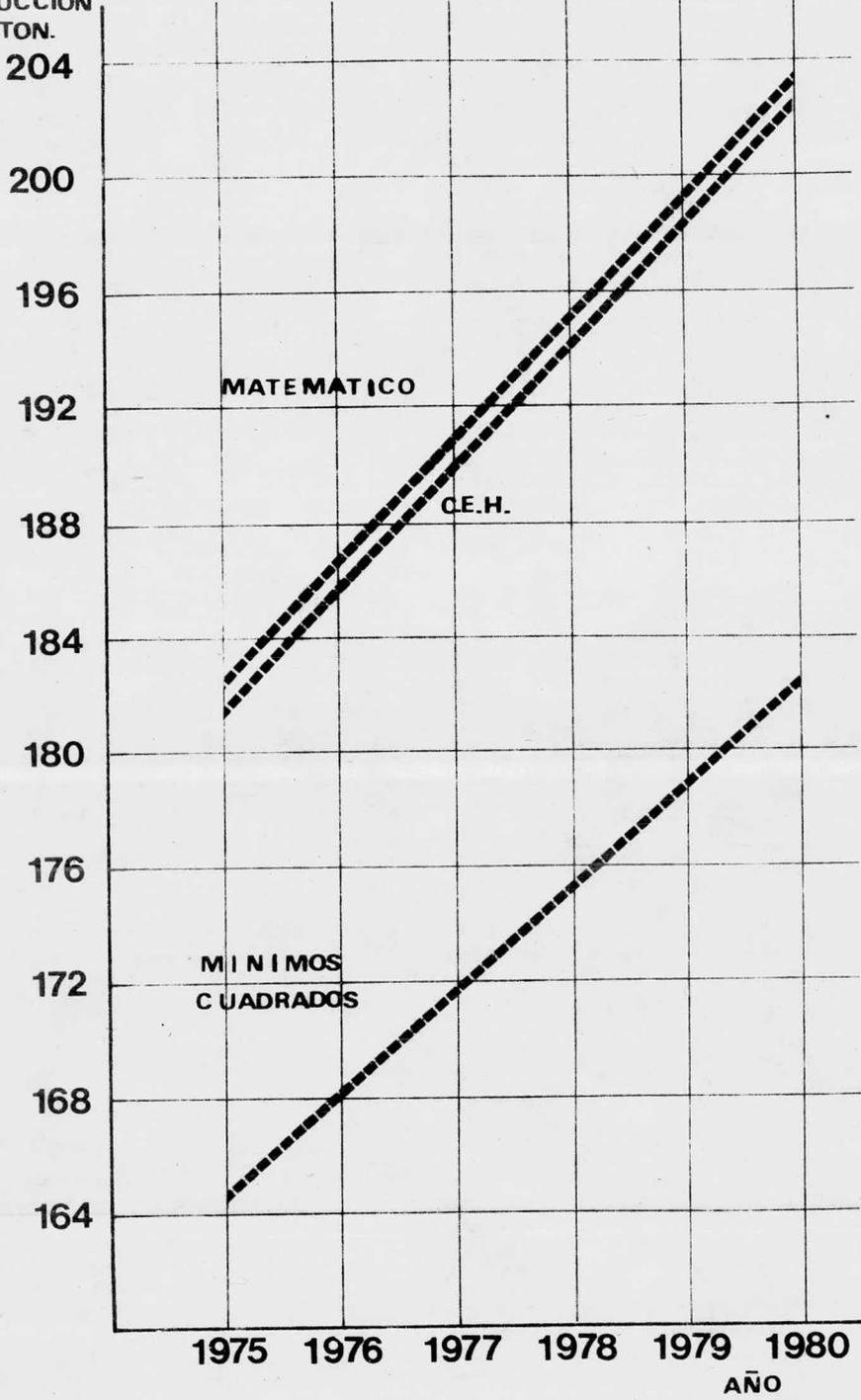
FIG. 10

PROCESO SABAR

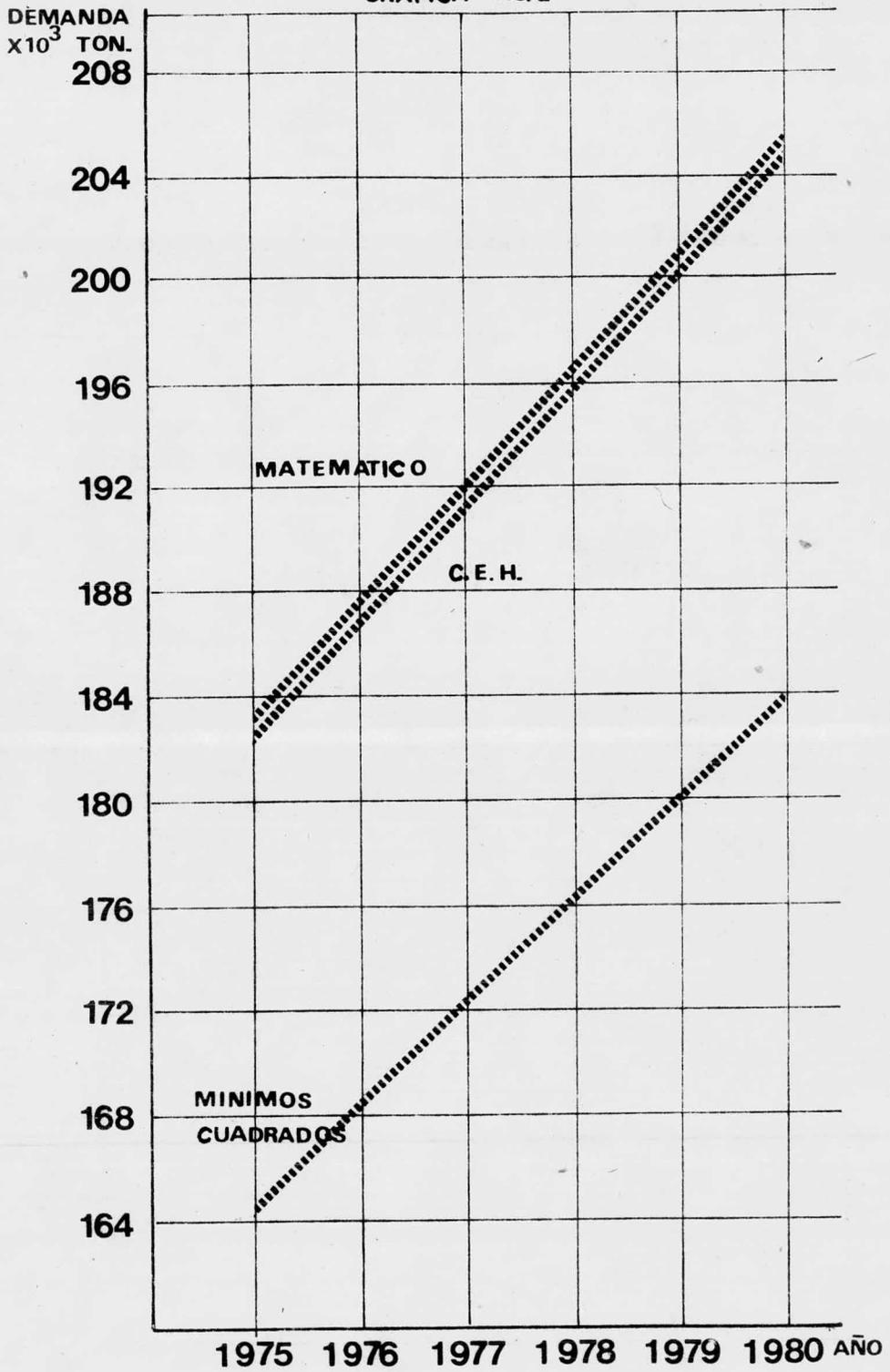
A P E N D I C E    B

GRAFICA No.1

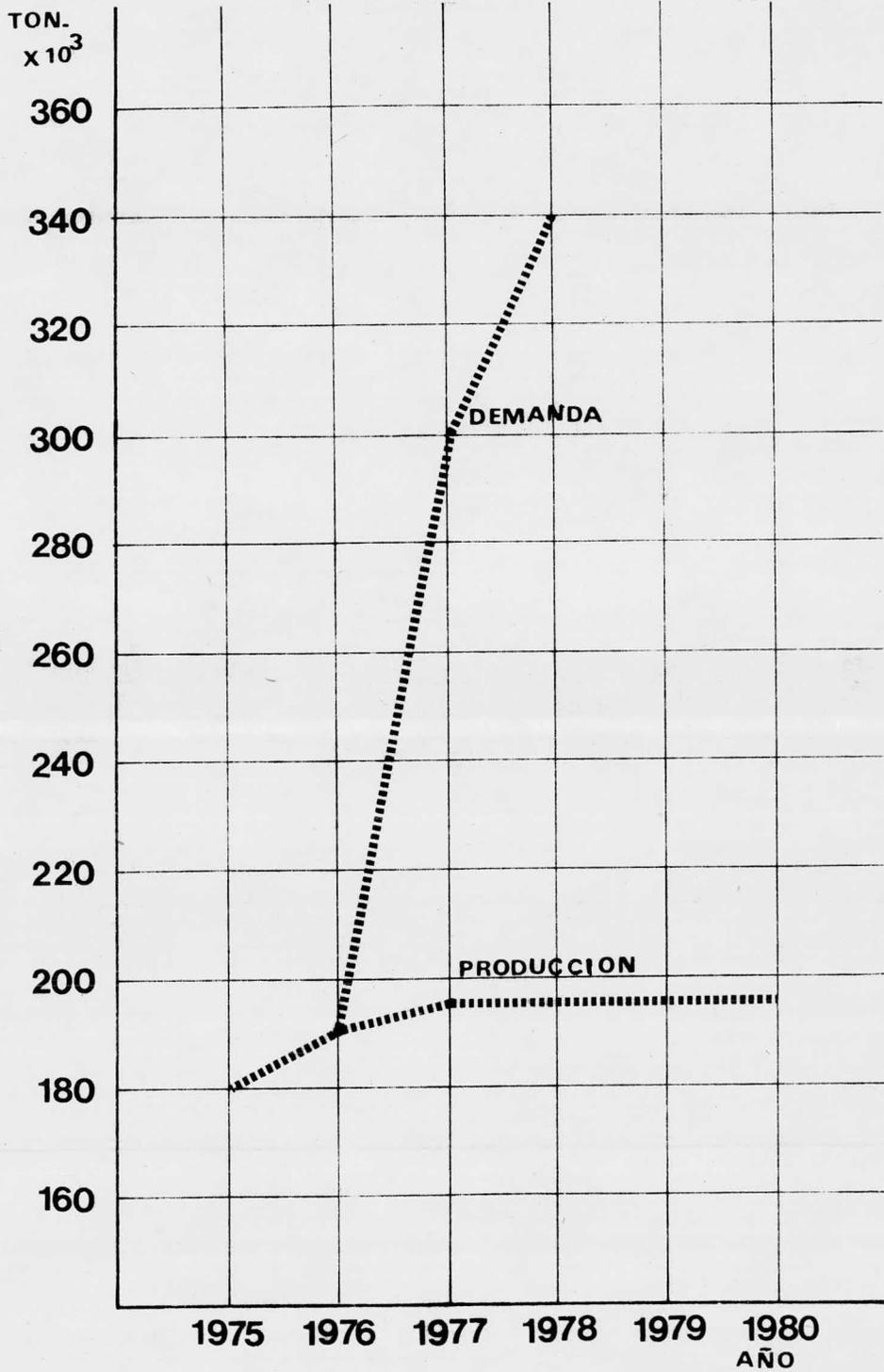
PRODUCCION  
X 10<sup>3</sup> TON.



GRAFICA No. 2



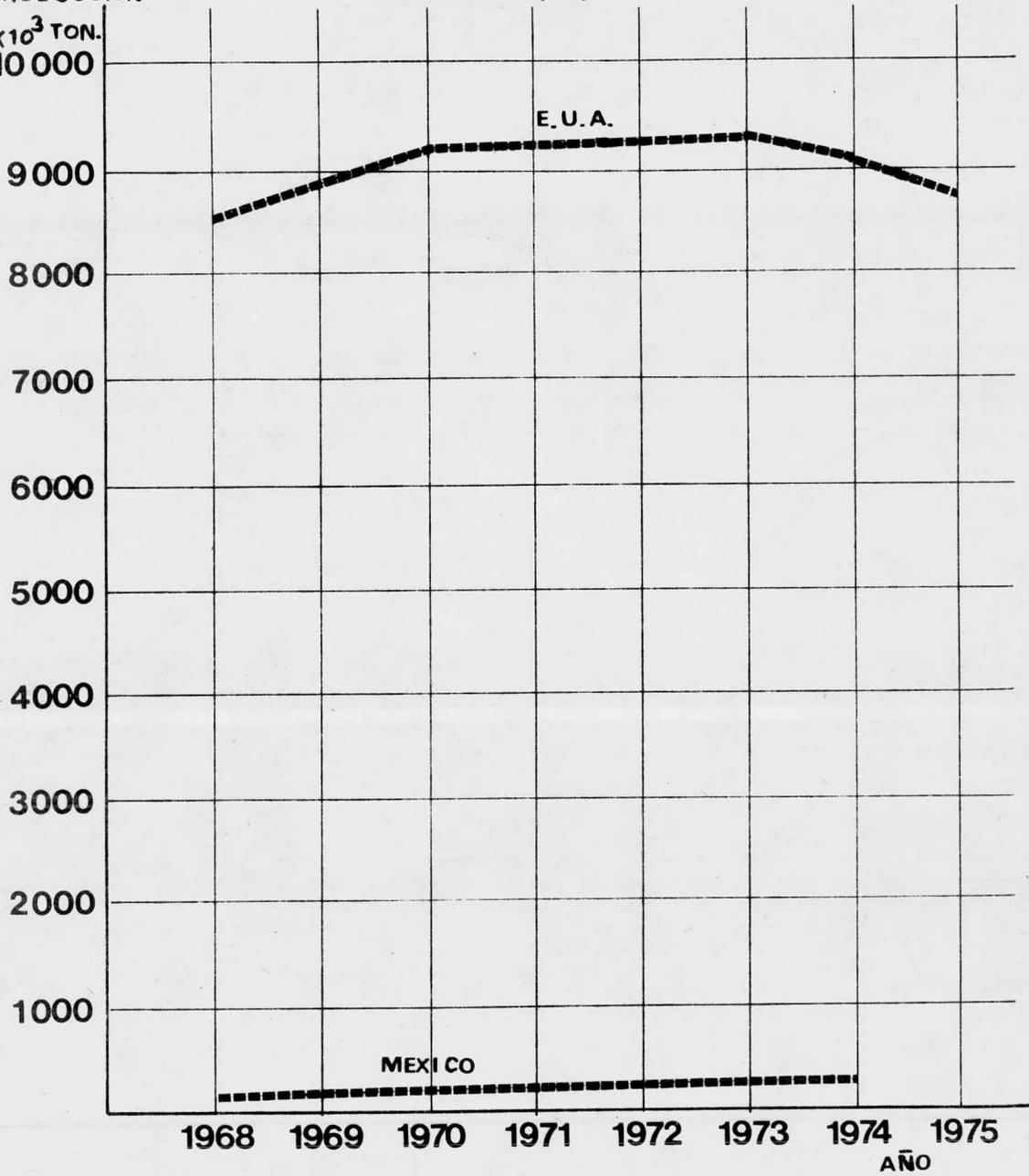
GRAFICA No.3



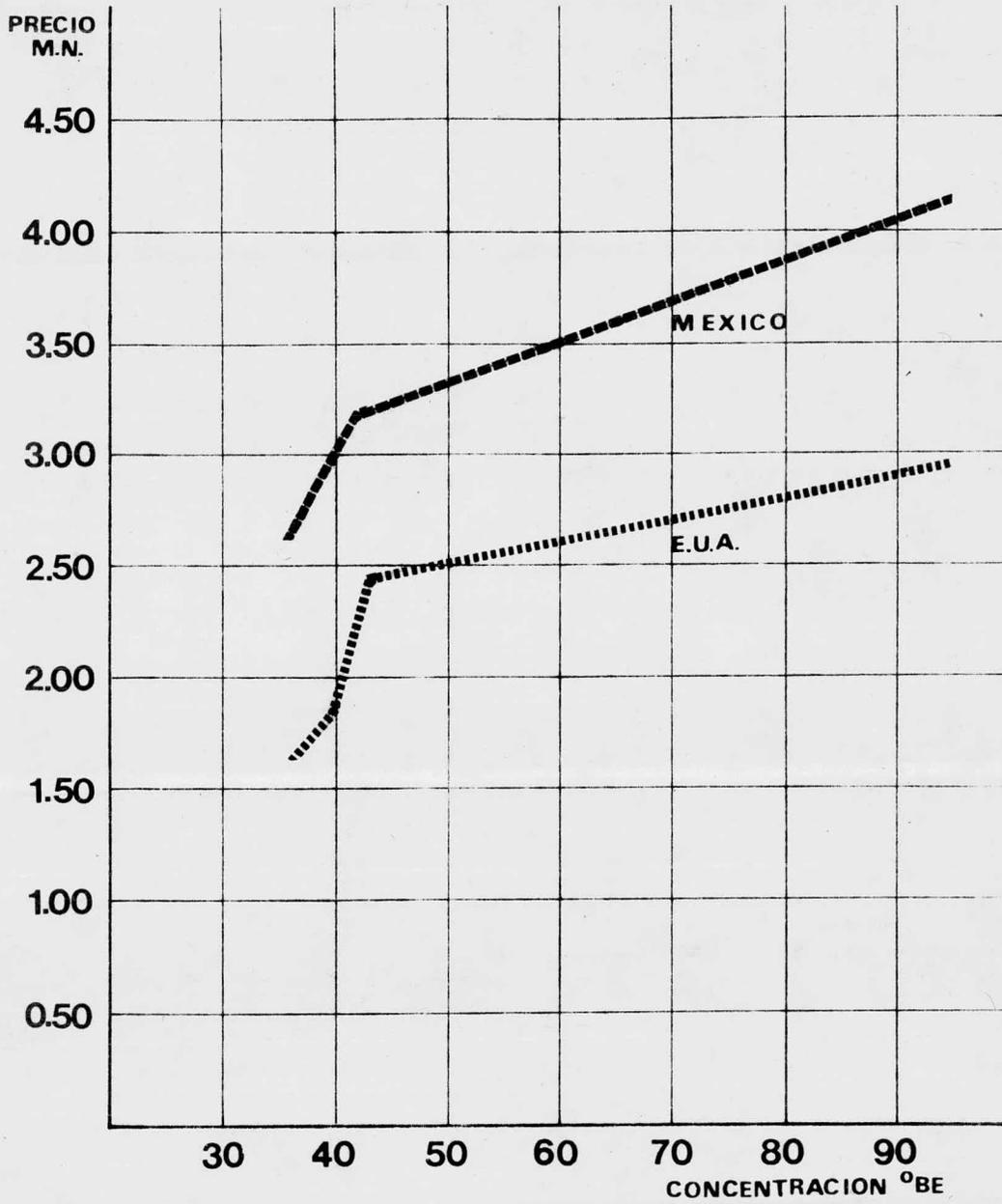
PRODUCCION

GRAFICA No. 4

X10<sup>3</sup> TON.  
10 000



GRAFICA No.5



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

- 1) Adlhart, O.J., Hindin, S.G., R.E., Kenson, Processing Nitric Acid Tail Gas, (Engelhard Industries, Newark, N.J.), 73-78, 67 (2), Chemical Engineering Progress (febrero 1971).
- 2) Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos, S.I.C. Dirección General de Estadística, México, D.F.
- 3) Anuario de la Industria Química Mexicana en 1974, 167, ANIQ (1975). <sup>1979</sup> <sup>1980</sup>
- 4) Bamag Verfahrenstechnik GMBH, Nitric Acid 181, Hydrocarbon Processing (noviembre 1971).
- 5) Bargalló, M., Tratado de Química Inorgánica, 584-599, Ed. Porrúa (1962).
- 6) Bartok, R.A., A., Skopp, Control of NO<sub>x</sub> Emissions from Stationary Sources, 67 (21), Chemical Engineering Progress (1971).
- 7) Cand I/Girdler Inc, Nitric Acid, 208, Hydrocarbon Processing, (noviembre 1969).
- 8) Chemical Construction Co., Nitric Acid Producers Ponder New Technology, 50, diciembre 15 (1969).
- 9) Chemical Construction Co., Nitric Acid Rolls On, 24-25 Chemical Engineering, junio 29 (1970).
- 10) Chemical Economics Handbook, Inorganic Chemicals, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, diciembre (1968).
- 11) Chemical Economics Handbook, Introduction Index Growth Factors, Stanford Research Institute, Menlo Park, California, enero (1972).
- 12) Chemical Marketing Reporter, 45, abril 11 (1977).

Rosique Anaya Rafael; METODOLOGIA EN LA INVESTIGACION DEL MERCADO QUIMICO INDUSTRIAL

TESIS 1980, FACULTAD DE QUIMICA

- 13) Código Aduanero de los Estados Unidos de América Tomos I y II.
- 14) Cotton F.A., G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa-Wiley, S.A., México (1969).
- 15) Crittenden D.E., What's Ahead For Nitric Acid, Chemical Engineering, junio (1952).
- 16) Cronan, S.C., Nitric Acid Concentration New Two Column Process, Chemical Engineering, 94, abril 18 (1960).
- 17) Directorio de Empresas, Productos y Servicios de la Industria Química Mexicana, ANIQ, México (1975).
- 18) Douglas, M.F., Nitric Acid Manufacture and Uses, Oxford University Press, London (1961).
- 19) Gillespie, G.R.; Boyum, A.A., M.F., Collins, Catalitic Purification of Tail Gas, 72-77, 68 (4), Chemical Engineering Progress, abril (1972).
- 20) Gillespie, G.R.; D., Goodfellow, Magnetic Separators Improve Nitric Acid Yields, 81-4, 70 (3), Chemical Engineering Progress (1974).
- 21) Hanbury, R.J.R., Concentrated Nitric Acid Made at Lower Pressure; Humphreys and Glasgow Ltd., London, England, 50-1, 79 (29), Chemical Engineering (1972).
- 22) Hedden, K., Process Selection and Design, 7-16, (278), Bamag Verfahrenstech G.M.b.H., Butzbach, Haus Tech., Essen, Vortragsveroeff, (1971).
- 23) Hellmer, L., Three New Nitric Acid Processes, 67-71, 60 (4), Chemical Engineering Progress, abril (1972).
- 24) Indice, Nueva Tarifa del Impuesto General de Importaciones Reestructurado, Tomo III, Ed. Inf. Aduanera de México, S.A., 5° edición, México (1972).
- 25) Indice, Nueva Tarifa del Impuesto General de Importaciones Reestructurado, Tomo III B, Ed. Inf. Aduanera de México, S.A., México, D.F. (1969-73).

- 26) Índice General, Nueva Tarifa del Impuesto General de Exportaciones, Ed. de Información Aduanera, México, D.F. (1958).
- 27) Komiyama, D.; Ohru, T.; Y., Sakakibara, New Nitric Acid Process, 145-6, 51 (4), Sumitomo Chemical Co., Tokyo, Japan, Hydrocarbon Process (1972).
- 28) Marzo, L.M. Nitric Acid Route Recovers More Heat From Tail Gas, 36-37 Española de Investigación y Desarrollo, S.A., Chemical Engineering, noviembre 26 (1973).
- 29) Mayland, B.J., Improve Nitric Acid Processes, 141-4, Chenoweth Development Laboratories, Inc; Louisville, K.Y., Hydrocarbon Processing, mayo (1972).
- 30) Mikee, G.A., and Company, Nitric Acid, 38 (11), Petroleum Refinery (1959).
- 31) Memorias del VIII Foro Nacional de la Industria Química, ANIQ, (1975).
- 32) Newman, D.J., Nitric Acid Plant Pollutants, 79-84, 67 (2), Chemical Construction Corp., New York, Chemical Engineering Progress febrero (1971).
- 33) Newman, D.J., L.A., Klein, Recent Developments in Nitric Acid, 62-66 68 (4), Chemical Construction Corp., N.Y., Chemical Engineering Progress, abril (1972).
- 34) OPD, Chemical Buyers Directory, Schnell Publishing Co., I.N.C. (1976-77).
- 35) Pintsch Bamag, Nitric Acid (Hoko Process), Hydrocarbon Processing, noviembre (1969).
- 36) Reed, R.M.; R.L., Harvin, Nitric Acid Plant Fume Abaters, 78-79, 68 (4), C. and I. Girdler Inc., Louisville Ky, Chemical Engineering Progress, abril (1972).

- 37) Smith A.E., Nitric Acid Manufacture, 73-75, 6 (8), Chemical Engineering World (1971).
- 38) Tariff Schedules of United States Annotated, United States International Trad. Commission, Commission Publication 749, U.S. Government Printing Office Washington (1975).
- 39) Uronen, P;E., Kinkanniemi, Modeling and Optimization of the Ammonia Oxidation Process for Nitric Acid Manufacture, 323-5, 17 (4), British Chemical Engineering Process Technology (1972).
- 40) U.S. General Exports/Schedule A. Commodity by Country, U.S. Department of Commerce, Bureau of Census (1968-74).
- 41) U.S. General Imports/Schedule A Commodity by Country, U.S. Department of Commerce, Bureau of Census (1969-74).