

170
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**OPTIMIZACION DEL PROCESO ADIABATICO
DE MONONITRACION DEL BENCENO**

T E S I S

**Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO**

p r e s e n t a:

JUAN ANDREY ZARUR JURY



MEXICO, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PROLOGO.....	4
I. INTRODUCCIÓN.....	5
I.1 NITROBENCENO Y ANILINA.....	7
I.1.A Propiedades Físicas.....	7
I.1.B Propiedades químicas.....	9
I.2 QUÍMICA DEL PROCESO.....	10
I.3 PROCESOS INDUSTRIALES MAS UTILIZADOS.....	12
I.3.A Nitración Isotérmica.....	12
I.3.B Nitración Adiabática.....	14
II. JUSTIFICACIÓN.....	19
II.1 OPTIMIZACIÓN.....	19
II.2 METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	20
II.3 SIMULACIÓN.....	22
II.4 ANÁLISIS DEL SISTEMA REACCIONANTE.....	22
III. PROCESO TRADICIONAL.....	24
III.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO TRADICIONAL DE NITRACIÓN ADIABÁTICA DEL BENCENO.....	24
III.1.A Sección de Reacción.....	26
III.1.B Sección de Reconcentración de ácido sulfúrico.....	29
III.1.C Sección de purificación.....	31
III.2 SIMULACIÓN DEL PROCESO TRADICIONAL.....	33
III.2.A Simulación del sistema de adecuación de materia prima.....	38
III.2.B Simulación del sistema de reacción.....	42
III.2.C Simulación del Tanque reconcentrador de Ácido.....	43
III.2.D Simulación de la columna de recuperación de Benceno.....	46

III.2.E Simulación de la planta.....	48
III.3 ANÁLISIS DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO TRADICIONAL.....	49
IV. MODIFICACIONES AL PROCESO TRADICIONAL.....	51
IV.1 ELECCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DE LAS MODIFICACIONES.....	51
IV.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO NUEVO.....	54
IV.2.A Sección de Reacción.....	55
IV.2.B Sección de Reconcentración de ácido sulfúrico.....	58
IV.2.C Sección de purificación.....	59
IV.3 SIMULACIÓN DE LAS MODIFICACIONES REALIZADAS.....	61
IV.3.A Simulación del sistema de adecuación de materia prima.....	63
IV.3.B Simulación del sistema de reacción.....	65
IV.3.C Simulación del Tanque reconcentrador de Ácido.....	66
IV.3.D Simulación de la columna de recuperación de Benceno.....	70
IV.3.E Simulación de la planta.....	72
IV.4 CONCLUSIONES DE LA SIMULACIÓN DE LA PLANTA.....	73
V. ANÁLISIS DEL SISTEMA DE REACCIÓN.....	75
V.1. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.....	78
V.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE PARÁMETROS DEL SISTEMA DE REACCIÓN.....	83
V.2.A Procedimiento de cálculo.....	85
V.2.B Casos Analizados.....	94
V.2.C Resultados.....	97
V.2.D Conclusiones.....	111
V.3 ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE UN REACTOR TUBULAR.....	112

V.3.A Ecuaciones que describen el comportamiento del reactor tubular adiabático.....	113
V.3.B Resultados.....	114
V.3.C Conclusiones.....	116
VI. ANÁLISIS ECONÓMICO.....	117
VI.1 OBJETIVOS Y PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS ECONÓMICO.....	117
VI.2 RESULTADOS Y CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS ECONÓMICO.....	118
VI.2.A Resultados.....	118
VI.3.B Conclusiones.....	122
VII. CONCLUSIONES.....	123
1. Conclusiones Generales del trabajo.....	123
2. Conclusiones particulares de las secciones de adecuación y purificación.....	124
3. Conclusiones particulares del sistema de reacción.....	124
4. Trabajos futuros.....	125
APÉNDICES.....	127
APÉNDICE 1.....	128
APÉNDICE 2.....	129
APÉNDICE 3.....	132
APÉNDICE 4.....	136
APÉNDICE 5.....	170
BIBLIOGRAFÍA.....	194

PROLOGO.

Estimado lector:

Como es costumbre y necesidad al fin de la vida académica obligada de cualquier persona que pretenda llamarse profesionista, tiene lugar una de las más divertidas para unos pocos, frustrantes para otros, aburridas para muchos y cansada y tediosa para todos: La realización de la tesis de licenciatura.

Es este trámite en el que un estudiante se da por fin cuenta de lo que aprendió a lo largo de cuatro años y medio de trabajo. Es en este escrito donde agradecemos a algunos de nuestros profesores el que nos hayan enseñado algún aspecto en particular de la ingeniería química y es aquí también cuando sufrimos por haber pasado de noche por otros.

Es por medio de esta tesis que de una manera intrínseca agradecemos el tiempo y dedicación de esas personas que tanto odiamos durante la carrera y que llamamos simplemente maestros.

Quiero, con el fin de dar por terminado este prólogo y comenzar con lo último que pretendo hacer como estudiante de licenciatura de la carrera de Ingeniería Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, extender un reconocimiento y un abrazo de agradecimiento, a todas aquellas personas que se cruzaron por mi camino en esta escuela, que haya sido para bien o para mal, me llevaron a conocer lo bueno y lo malo de ser universitario, a aceptar con la frente en alto el compromiso de serlo y me impulsaron a concluir mis estudios con estas ciento y pico de hojas que representan todo lo que sé y por lo tanto todo lo que soy.

Creo que hoy puedo por fin decir "Por mi raza hablará el espíritu" entendiéndolo que ello significa.

I. INTRODUCCIÓN.

Uno de los principales objetivos de la Ingeniería Química es lograr la óptima utilización de los recursos naturales para obtener un producto determinado. La idea anterior materializa en una serie de acciones que llevan a la modificación de procesos tradicionales con el fin de lograr que dichos procesos utilicen el mínimo de energía y tengan el menor nivel de efluentes nocivos al medio ambiente. Evidencia de lo anterior ha sido en esta década el gran auge de los procesos "verdes", que tienen como característica una integración térmica que garantiza el mínimo de agentes externos de enfriamiento o calentamiento externo, un enorme reaprovechamiento de la materia prima no consumida y un nivel muy bajo de efluentes no reutilizables.

Procesos que durante décadas fueron considerados limpios y eficientes, hoy deben ser revisados.

Antes de la aparición de métodos electrónicos para lograr una simulación eficiente de modificaciones a un proceso, la tarea de optimizar los requerimientos energéticos y de materia prima para obtener un mínimo era sumamente tediosa. Hoy en día resulta antieconómico no analizar cada uno de los procesos tradicionales en operación con el fin de lograr una reducción en los costos de producción y en los efectos nocivos al medio ambiente.

La disponibilidad de computadoras ha intensificado el interés por la "experimentación electrónica" que abre el camino para realizar modificaciones sustanciales a procesos considerados inmejorables antes de utilizar métodos experimentales de planta piloto.

El propósito del presente trabajo es analizar las alternativas que lleven a la optimización de un proceso en los sentidos mencionados anteriormente.

Dentro de este contexto se escoge un proceso muy utilizado en la actualidad, la nitración adiabática del benceno, con el fin de llegar a los siguientes objetivos:

i) Realizar una revisión crítica del proceso en cuestión con el fin de identificar las áreas de posible mejora.

ii) Proponer mecanismos o rutas alternas del proceso que hagan posible una reducción en alguna de las siguientes áreas:

- Requerimientos energéticos del proceso.
- Requerimientos de servicios auxiliares del proceso.
- Requerimientos de materia prima.
- Costo de instalación de la planta productiva.
- Requerimientos de control del proceso.

iii) Realizar una simulación de las áreas identificadas como claves de los procesos tradicionales y de las mejoras propuestas para verificar el funcionamiento de las modificaciones realizadas.

iv) Comparar los resultados de la simulación del proceso tradicional y del nuevo proceso propuesto con el fin de verificar la importancia de la optimización realizada.

v) Realizar un breve análisis económico de los procesos con el fin de comprobar la rentabilidad de las modificaciones propuestas.

I.1 NITROBENCENO Y ANILINA.

El nitrobenzeno, o aceite de Mirbano, es un líquido amarillo pálido cuyo olor se asemeja al de las almendras.

Fue sintetizado por primera ocasión en 1834 mediante el tratamiento de benceno utilizando ácido nítrico fumante, y fue producido comercialmente en Inglaterra en 1856. La relativamente fácil nitración de los compuestos aromáticos a contribuido significativamente al incremento de aplicaciones industriales del nitrobenzeno y otros compuestos aromáticos mono-nitrados.

I.1.A Propiedades Físicas.

El nitrobenzeno es fácilmente soluble en la mayoría de los solventes orgánicos y es miscible en cualquier proporción con benceno y dietil éter. Es soluble en agua en pequeñas proporciones, 0.19% en peso a 20°C y 0.8% a 80°C y temperaturas mayores. Otras propiedades físicas importantes se describen en la siguiente tabla:

Propiedad	Unidad	Valor
Punto de Fusión	°C	5.85
Punto de Ebullición a	°C	
101 kPa		210.9
53 kPa		184.5
13 kPa		139.9
6.7 kPa		120.2
4.0 kPa		108.2
1.3 kPa		85.4
0.13 kPa		53.1

Propiedad	Unidad	Valor
Densidad del	gr/cm ³	
sólido a 1.5°C		1.344
líquido subenfriado		1.223
líquido a 25°C		1.199
Viscosidad a 15 °C	cP	2.17 x 10 ⁻²
Calor Especifico a 30°C	J/g°C	1.418
Calor de vaporización	J/g	331
Calor de fusión	J/g	94.1
Calor de Combustión	MJ/mol	3.074
Densidad del vapor (aire=1)		4.1

I.1.B Propiedades químicas.

Las reacciones del nitrobenzeno pueden pertenecer a dos grupos, las que involucran sustituciones adicionales al anillo bencénico, como la di y tri nitraciones; y las que involucran al grupo nitro sustituyente, como la reducción a anilina

El nitrobenzeno es un compuesto utilizado ampliamente a nivel industrial en nuestros días. Su principal uso es como intermediario cíclico para la producción de anilina. Más del 90% de la producción mundial de nitrobenzeno se destina a este efecto, mientras que otras aplicaciones menos importantes en cantidad, pero igualmente significativas, involucran áreas como fabricación de jabones, grasas para calzado; refinación de aceites lubricantes; y manufactura de piroxilina.

La anilina por otra parte constituye el principal componente en la fabricación de todo tipo de tintes para la industria textil, pinturera; es sumamente importante en la fabricación de medicamentos, barnices, perfumes, hules vulcanizados. Se utiliza también como solvente.

La producción de anilina consiste en la reducción del grupo nitro en el anillo bencénico por medio de una hidrogenación catalítica. Normalmente se utilizan como catalizadores de la reacción de hidrogenación el hierro, el zinc, hidrosulfito de sodio.

Otras reacciones que involucran la reducción del grupo nitro son la producción de Nitrosobenceno y N-Fenilhidroxilamina, la producción de alguno de estos productos depende de las condiciones a que se lleve a cabo la reducción.

Condensaciones posteriores de estos productos llevan a la producción de Azobenceno, Hidrazobenceno y Azoxibenceno.

Aunque existen procesos que no involucran la nitración directa del anillo bencénico para la producción de anilina, el método comúnmente utilizado es la nitración, especialmente en sitios donde los derivados petroquímicos como el benceno son baratos.

En nuestro país, la perspectiva de producción de nitrobenzeno como materia prima exportable al norte de la frontera resulta sumamente atractiva.

1.2 QUÍMICA DEL PROCESO.

La nitración del benceno, así como cualquier reacción en la que interviene un compuesto aromático, se caracteriza por consistir en una sustitución sobre el anillo, particularmente una sustitución electrofílica.

Basándonos en la teoría de Hückel, que explica que sobre el anillo bencénico existe una nube electrónica de carácter π , este actúa como una fuente de electrones, esto es, como una base. Los compuestos con los que reaccione deberán ser entonces reactivos electrofílicos, o ácidos.

Desde 1950, cuando fue descubierto el ion nitronio, NO_2^+ , la experimentación sobre nitración de compuestos aromáticos ha tomado un giro diferente. Este ion fue descubierto por medio del espectro Raman por Ingold-Hughes, por medio de cristalografía de rayos X. Este descubrimiento implica que el ácido nítrico se comporta como base ante el ácido sulfúrico, dando origen a partículas OH^- , y iones nitronio, que a su vez tienen un comportamiento electrofílico con respecto al anillo bencénico, por lo que la sustitución de un hidrógeno del mismo se hace posible.

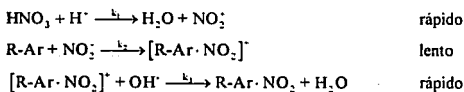
El mecanismo más aceptado para explicar la nitración del anillo bencénico es el siguiente:

Los reactivos son el anillo bencénico y el ion nitronio. Dicho ion es una partícula electrofílica, cuya existencia en la nitración ha sido corroborada por medio de cristalografía, que se obtiene de la reacción entre el ácido nítrico y un ácido más fuerte que éste. Es decir, el ácido nítrico deberá actuar como base. El ácido comúnmente utilizado para lograr dicha reacción es el sulfúrico.

El ácido sulfúrico y el nítrico reaccionan para formar el ion nitronio, el sulfato ácido y agua, más iones hidrogeno en solución.

Posteriormente el ion nitronio se adiciona al anillo bencénico formando un intermediario cargado positivamente, que se estabiliza con el sulfato ácido para dar nuevamente ácido sulfúrico.

El paso determinante de la reacción, y que por tanto gobierna su rapidez, es la adición del ion nitronio al benceno, como se muestra en las siguientes reacciones.



El proceso de adición del ion nitronio a la partícula aromática se lleva a cabo por lo general entre dos fases inmiscibles, mientras que la formación del ion nitronio y la posterior estabilización de las partículas cargadas se realiza en una sola fase, la acuosa. Si la agitación del reactor no es suficiente, y podríamos decir incluso violenta, es la transferencia de masa, y no la cinética de reacción la que gobierna la rapidez. Es un error el despreciar la transferencia de masa y basarse únicamente en la cinética de reacción.

La ecuación que describe la rapidez de reacción es la siguiente, cuando ambas partículas se encuentran en una misma fase:

$$r = -\frac{\partial C_{\text{HNO}_3}}{\partial \theta} = k_{\text{obs}} [\text{HNO}_3] [\text{ArH}]$$

Sin embargo, cuando las partículas se encuentran en fases diferentes y la agitación no es considerable, la ecuación de rapidez se torna en aquella que regula la transferencia de masa de una fase a la otra. Por otra parte, cuando existen dos fases y la agitación es vigorosa, la ecuación anterior es válida.

En el caso de compuestos aromáticos sumamente activos, como es el caso de los fenoles, el ion nitroso, NO^+ , puede llegar a sustituir un hidrógeno del anillo, formando un intermediario, ArNO , que es posteriormente atacado por el ácido nítrico para obtener el nitrado.

I.3 PROCESOS INDUSTRIALES MAS UTILIZADOS.

I.3.A Nitración Isotérmica

Hasta 1941, el único proceso existente, para la producción de nitrobenzeno consistía en un proceso isotérmico, desarrollado en el siglo XIX. En este tipo de proceso, la reacción se lleva a cabo en una serie de reactores de tanque continuo agitado (de dos a cuatro tanques) en donde se mantiene constante la temperatura entre 50 y 55°C, eliminando el calor por medio de un sistema de enfriamiento externo.

La agitación de los tanques donde se efectúa la reacción debe ser muy eficiente e incluso violenta, la alimentación debe ser rápida y los reactivos deben ser mezclados de inmediato con los contenidos del reactor. Esto con el fin de homogeneizar las fases acuosa y orgánica para obtener una reacción suave y evitar sobrecalentamientos y sobreconcentraciones locales que puedan redundar en reacciones secundarias indeseables como la producción de polinitrobenzenos o bien de nitrofenoles.

Usualmente el sistema de enfriamiento del reactor requiere de sistemas tubulares internos o externos de gran superficie de transferencia de calor. El simple enchaquetado del reactor por lo general no es suficiente debido a la gran exotermicidad de la reacción.

El benceno y la mezcla sulfonitrica se cargan al reactor principal. La composición de la mezcla sulfonitrica es aproximadamente 56% en peso de Ácido Sulfúrico, 36% de Ácido Nitrico y 8% de Agua. La relación molar Ácido Nitrico:Benceno es aproximadamente 1.1:1 lo que representa un ligero exceso de Ácido Nitrico sobre el requerimiento teórico.

La mezcla reaccionante, tras ser alimentada a cada uno de los reactores, se carga a un separador de fases de alto tiempo de residencia donde se separa el exceso de ácido del nitrobenzenceno crudo. Este proceso tiene la ventaja de agotar el benceno, por lo que la separación y purificación del nitrobenzenceno es relativamente sencilla.

Sin embargo, debido al exceso de ácido nitrico, existe el riesgo de que la reacción no haya finalizado al llegar al separador. Usualmente se prefieren tanques con alto tiempo de residencia (10 a 20 min.) para conseguir una buena separación entre las fases, sin embargo es posible utilizar separadores centrifugos para minimizar el tiempo de residencia y evitar reacción en el separador, lo que podría causar sobrecalentamientos.

Al diseñar el reactor es necesario evitar la existencia de áreas muertas donde se pueda estancar la mezcla reaccionante, o lugares donde pueda quedar atrapada cuando debe ser vaciado.

El sistema de enfriamiento de los reactores puede realizarse por medio de una recirculación externa a través de un cambiador de calor enfriado con agua para eliminar el calor de reacción.

El ácido agotado debe tener una concentración no menor al 70% para evitar problemas de corrosión. Puesto que el ácido agotado se reconcentra externamente, es necesario recuperar el nitrobenzenceno disuelto, lo que se logra agregando benceno a contracorriente en una columna de extracción. Este benceno se alimenta al reactor posteriormente.

1.3.B Nitración Adiabática .

La nitración es una reacción fuertemente exotérmica. Hasta antes de la década de los 50's, era convencional remover el calor de la mezcla reaccionante mediante sistemas de enfriamiento externo.

La idea de nitrar compuestos aromáticos adiabáticamente nació en 1941 mediante la patente de Du Pont (332018). Esta patente cubría una serie de experimentos realizados de forma intermitente a nivel laboratorio donde se conseguía una nitración de benceno utilizando mezcla sulfonítrica.

Posteriormente American Cyanamid patentó el proceso continuo para la nitración adiabática del benceno mediante las patentes (336586) y (336596). Esencialmente, el calor de la reacción es absorbido por un gran exceso de ácido sulfúrico, que funciona como catalizador y bloqueador del agua que se forma durante la reacción de nitración del benceno. El ácido sulfúrico caliente disuelto se reconcentra por medio de una serie de evaporadores flash al vacío, sustituyendo al proceso más caro y contaminante de reconcentración utilizado anteriormente por medio de calentadores a fuego directo.

En este proceso el benceno se encuentra en un ligero exceso con relación al ácido nítrico, de forma que este alcanza conversiones hasta del 99.5%. Este hecho, aunado a que el ácido que compone la mezcla sulfonítrica se encuentra mucho más diluido hace que la formación de polinitrobenzenos sea despreciable.

Sumado a estos beneficios, dado que el ácido que conforma la mezcla debe estar diluido, el proceso de reconcentración de ácido sulfúrico tiene como producto un ácido de aproximadamente 68% en peso; de esta forma existe muy poca descomposición del ácido durante el proceso de reconcentración, el vapor de ácido no contiene en absoluto SO_3 , y el benceno y mononitrobenzeno disueltos en el ácido

gastado pueden ser recuperados. El rendimiento de benceno es mayor que en el proceso convencional.

La Canadian Industries Ltd. desarrolló el proceso actualmente mas utilizado basado en la patente de American Cyanamid y mediante la ingeniería de Chemetics International Ltd.

En el proceso de nitración adiabática, el benceno se nitra en presencia de un gran exceso de ácido sulfúrico, de tal forma que el calor de reacción y mezcla es retenido por el ácido sulfúrico como calor sensible, lo que permite, posteriormente, aprovecharlo para reconcentrar el ácido diluido. La relación Benceno:Ácido Nitrico es 1.05:1 lo que representa un exceso estequiométrico del 5% de benceno sobre ácido nítrico.

La reacción se lleva a cabo en una serie de reactores de tanque continuo agitado (de 3 a 5), construidos de acero vidriado, situados uno encima del otro, alimentándose la mezcla sulfonitrica y el benceno al fondo del primer tanque. Las fases orgánicas (nitrobenceno crudo) y acuosa (ácido agotado) se separan en un separador estático situado en lo alto de la estructura. Esto hace posible que los reactores operen bajo presión estática, evitando la posible vaporización del benceno.

El ácido recirculado se reconcentra únicamente a 68-70% y el benceno se encuentra siempre en ligero exceso sobre el ácido nítrico, por lo que se obtienen altas conversiones de éste (99.5%).

Las bases de diseño para una planta productora de nitrobenceno por medio de la nitración adiabática son los siguientes:

Nitrobenceno por medio de Nitración Adiabática.

Mezcla Ácida (% en peso)

Ácido Sulfúrico	62.5
Ácido Nítrico	5.2
Agua	32.3

Condiciones de la Nitración

132.2-137.8°C

61-65 psig

8-11 minutos

Benceno, 5-10% exceso.

Ácido gastado (% en peso)

Ácido Sulfúrico	64.9
Ácido Nítrico	0.04
Agua	35.06
Orgánicos	0.05% Nitrobenceno 0.06% Benceno

Reconcentración de ácido por evaporación flash

Por debajo de 60 mmHg

Ácido Sulfúrico reconcentrado (% peso)

Ácido Sulfúrico	68.4
Agua	31.6

Selectividad de benceno hacia:

Mononitrobenceno	99.8%
Dinitrobenceno	0.035%
Ácido Picrico, Dinitrofenol	0.1%

Conversión de:

Ácido Nítrico	99.5%
Benceno	99.0-99.2%

La mezcla ácida se logra combinando ácido nítrico al 60% con el ácido sulfúrico reconcentrado al 68.4%, con una pequeña adición de sulfúrico al 90% como reposición. La mezcla ácida y el benceno se adicionan a continuación a una serie de tres tanques continuos agitados. La temperatura y presión se mantienen en cada reactor.

A partir del último tanque, el producto de la nitración se alimenta a un separador continuo, donde se separan una fase orgánica de menor densidad por la parte superior y una fase acuosa o ácida por los fondos. La fase ácida se somete a una separación flash en un evaporador que opera al vacío. El vapor consiste principalmente de agua, junto con cantidades mínimas de nitrobenzeno, benceno y ácido nítrico. En una etapa de condensación posterior se recupera prácticamente todo el nitrobenzeno, junto con un poco de agua y el ácido nítrico remanente. Los gases incondensables contienen una pequeña cantidad de benceno y óxidos de nitrógeno y no requieren de mayor tratamiento antes de ser emitidos. El líquido es prácticamente ácido sulfúrico dentro de especificación que se realimenta al proceso.

El nitrobenzeno crudo, separado de la fase ácida, se enfría y entra a la sección de extracción. Se añade a la corriente una solución alcalina en el fondo del extractor. En dicho extractor se disuelve y neutraliza el ácido sulfúrico remanente, así como las pequeñas cantidades producidas de nitrofenoles y ácido picrico. De este primer extractor, la corriente de nitrobenzeno pasa a un segundo donde se lava con agua. Los productos de lavado de ambos son tratados con sosa cáustica hasta su neutralización y desechados a la planta de tratamiento de efluentes.

Posteriormente el nitrobenzeno pasa a una sección de rectificación donde se separa por medio de destilación del benceno en exceso, mismo que se recircula a la sección de reacción.

Este proceso es ampliamente utilizado hoy en día en la industria, ya que resulta mas rentable que el proceso isotérmico.

Es sobre este proceso que se basan las modificaciones propuestas. En las subsiguientes secciones se presenta un análisis detallado de cada etapa de este proceso, y en lo subsecuente denominaremos el *proceso tradicional*.

II. JUSTIFICACIÓN

II.1 OPTIMIZACIÓN.

La gran mayoría de los procesos utilizados actualmente a nivel industrial para la producción de bienes de consumo, son producto de un largo proceso de avance tecnológico.

En el campo de la ingeniería de proceso, dentro de nuestra disciplina, la mayor posibilidad de éxito radica en realizar modificaciones que conviertan un proceso altamente utilizado en la industria en una alternativa mas rentable y que a su vez no requiera alteraciones complicadas ni de difícil control.

El costo de los energéticos sufre en nuestros tiempos un alza impresionante, y junto con ésta aumentan también los precios de los materiales de construcción en función de la cantidad de energía que requieran para su fabricación. Así pues, la industria del siglo XXI estará basada en el mínimo consumo energético utilizando los materiales de construcción más comunes.

Han surgido dentro de este movimiento de optimización energética y reducción en la inversión de construcción grandes intentos, como el concepto de punto Pinch para redes de intercambio térmico, los conceptos de exergía y cogeneración, los motores y turbinas de alta eficiencia, el concepto de cero efluentes, etc. Sin embargo, es imperativo realizar revisiones a conciencia de los procesos tradicionales con el fin de localizar áreas susceptibles de modificaciones que vuelvan el proceso mas rentable y limpio.

El caso de la nitración del benceno, y en general de cualquier compuesto aromático, es un clásico ejemplo de lo que se puede ahorrar en energía y costos de instalación por medio de modificaciones simples al proceso.

Durante décadas, el proceso ha funcionado siguiendo las bases de diseño originales protegido por patentes. Hoy, el proceso de nitración adiabática de benceno es de conocimiento público y puede ser modificado.

II.2 METODOLOGÍA DE TRABAJO.

Con el propósito de realizar una evaluación eficiente de posibles modificaciones al proceso, fue necesario realizar un análisis profundo del proceso tradicional. Esto nos proporcionó una idea clara de cuales eran las áreas que podían ser sujetas a optimización y una respuesta precisa de el efecto de las mejoras propuestas en la economía, eficiencia y control del proceso.

Se tomó como referencia el proceso descrito en la sección I.3.B.

Se realizó la simulación de la planta, tomando como base 150 mil toneladas anuales de nitrobenzeno, tamaño promedio entre las plantas operando actualmente en los Estados Unidos de América. Para la simulación se utilizó el programa Aspen Plus versión 8.5-4 de Aspen Technologies, como se detalla más adelante.

Posteriormente se analizaron las áreas susceptibles de optimización y se realizaron los cambios apropiados. A cada cambio le siguió una nueva simulación y una comparación con el proceso tradicional.

Una vez que se realizaron todos los cambios, se realizó una optimización térmica y un análisis de las posibilidades de sistemas de reacción, efectuando un análisis de sensibilidad de parámetros de los tanques continuos agitados y un estudio de factibilidad para la implementación de un sistema de reacción, consistente en un reactor tubular.

Por último, se realizó el diseño de los equipos más importantes y de los que diferían entre los dos procesos y se realizó un estimado de inversión y de costos de operación de las

plantas con el fin de tener un indicador económico de la factibilidad de la implementación del nuevo proceso.

La sección III de este trabajo muestra la descripción detallada y los resultados de la simulación del proceso tradicional. La sección IV muestra los cambios realizados al proceso así como el procedimiento y resultados de la simulación final. La sección V el análisis del sistema de reacción. Por último la sección VI muestra los estimados de inversión y gastos de operación y la sección VII el análisis de resultados y conclusiones.

La siguiente sección describe las herramientas más importantes utilizadas en la realización de este trabajo.

II.3 SIMULACIÓN.

La simulación de procesos ha llegado, con la incursión de computadoras personales de velocidades inusitadas, a niveles de exactitud y confiabilidad nunca antes soñados. Hoy en día es posible simular situaciones dentro de procesos químicos cuya existencia no había sido contemplada nunca antes.

El uso de un simulador de procesos como herramienta fundamental para el desarrollo de este trabajo fue básico. Fue gracias al simulador que fue posible analizar un gran número de modificaciones al proceso original hasta obtener un óptimo.

El simulador utilizado fue el Aspen Plus versión 8.5-4 de Aspen Technologies Inc. Este simulador operable en ambiente MS-DOS funciona por medio de rutinas escritas en Fortran y utiliza archivos de entrada generados por el usuario para realizar los cálculos de simulación.

La descripción en detalle el funcionamiento del simulador no es el tema de este trabajo. Sin embargo, para facilitar la lectura de este trabajo, en cada una de las descripciones de los resultados de la simulación se detallan las correlaciones, ecuaciones de estado y parámetros utilizados por el simulador para la realización de los cálculos.

Es importante mencionar que los datos publicados por SRI International, basados en la información proporcionada por American Cyanamid y Chemetics International fueron verificados por medio del simulador sin encontrar ninguna divergencia entre éstos y el resultado de la simulación.

II.4 ANÁLISIS DEL SISTEMA REACCIONANTE.

Es importante mencionar que en este proceso, como en todos aquellos en que interviene una reacción química, es ésta la que señala los lineamientos a seguir por todas las

demás operaciones unitarias. Es la reacción la que indica las características que debe tener la materia alimentada a los reactores y es la reacción la que indica las composiciones de las corrientes que han de ser tratadas y purificadas.

Es, por tanto, evidente la necesidad de realizar un análisis profundo de las alternativas de reacción con el fin de proponer un proceso innovador.

Se realizaron una serie de análisis de sensibilidad de parámetros de los reactores de tanque continuo agitado, que incluyen variaciones con respecto a la concentración inicial de los reactivos y con respecto a la temperatura de entrada al reactor, así como al tiempo de residencia de la mezcla reaccionante en los mismos.

Se analizó además la posibilidad de utilizar un reactor tubular.

Para este efecto se obtuvo una ecuación que representa la rapidez de reacción en base a la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa. Esta ecuación fue verificada contra datos experimentales, como se detalla en la sección V de este trabajo.

III. PROCESO TRADICIONAL

En esta sección se describe detalladamente el proceso que actualmente opera en la mayoría de las plantas de producción de nitrobenzono alrededor del mundo.

Los datos de este proceso fueron obtenidos de la American Cyanamid y son propiedad de esta compañía.

III.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO TRADICIONAL DE NITRACIÓN ADIABÁTICA DEL BENCENO.

El proceso en cuestión es el patentado por la American Cyanamid y Chemetics International Ltd. (patentes 336586 y 336596, mayo de 1979).

El proceso contempla la conversión de ácido nítrico al 60%, sulfúrico de reposición al 90% y benceno grado técnico (libre de fenoles y toluenos) a Nitrobenzono grado doble destilación, que tiene las siguientes características:

Propiedad	Valor
Pureza (%)	≥ 99.8
Color	Amarillo pálido
Punto de fusión (°C)	≥ 5.13
Rango de destilación (°C)	≥ 207
Punto seco (°C)	≥ 212
Humedad	< 0.1
Acidez (% de HNO ₃)	<0.001

Esencialmente, el calor de reacción es absorbido por un gran exceso de ácido sulfúrico añadido al proceso. El ácido agotado caliente es reconcentrado por medio de ebullición flash al vacío. El benceno se encuentra en exceso estequiométrico con respecto al ácido nítrico, el cual alcanza una conversión superior al 99%.

El proceso de nitración adiabática se divide en tres secciones principalmente: La sección de reacción, la sección de reconcentración de ácido sulfúrico y la sección de purificación del producto.

III.1.A Sección de Reacción.

La sección de reacción del proceso comprende la adecuación de la materia prima a las condiciones de reacción, la reacción en una serie de tres reactores continuos agitados y la separación de las fases de reacción.

Para una planta de 150,000 toneladas métricas anuales se alimenta a un tanque de bombeo benceno grado técnico a 29,350 lb/h a una temperatura y presiones ambientales. Este se mezcla con el benceno recirculado de la zona de rectificación de nitrobenzeno, aproximadamente 2,680 lb/h a 90°F. El contenido de este tanque es bombeado a la parte superior del primer reactor.

Se alimenta a condiciones ambiente a otro tanque de bombeo, ácido nítrico al 60%, 34,900 lb/h. Esta corriente se mezcla en un tanque agitado con la corriente de reposición de ácido sulfúrico al 90%, 130 lb/h; y con la corriente de ácido sulfúrico reconcentrado a 110°F, 343,980 lb/h. En este tanque se mezclan las tres corrientes desprendiéndose un calor de mezclado, de aproximadamente 19.17 BTU/lb alimentada, que es eliminado por medio de un cambiador que enfría una fracción del 50% a 100°F, siendo la salida del tanque una corriente de mezcla ácida de 410,337 lb/h a una temperatura de 131°F.

El tanque es de aproximadamente 20,000 galones de capacidad y está construido a base de acero inoxidable con un recubrimiento de vidrio de 0.5 mm. Por otra parte, el enfriador tiene un área de transferencia de calor de aproximadamente 200 ft² y esta construido a base de tántalo. Funciona con agua de enfriamiento (90 a 115°F) y tiene como protección adicional un sistema catódico.

De este tanque se alimenta la mezcla a un tanque de balance construido a base de acero Worthiter con protección catódica, con un volumen de 120,000 galones.

La mezcla sulfonítrica, que tiene una composición en peso de H₂SO₄ 63.5610%, HNO₃ 5.524% y H₂O 30.9150%, se alimenta al fondo del primer reactor.

Los reactores tienen una capacidad de 1,800 galones y están contruidos a base de acero inoxidable vitreado.

El primer reactor se encuentra a una presión de 35 libras sobre pulgada cuadrada manométricas, y en el se mezclan las corrientes de benceno y la mezcla sulfonítrica.

La agitación es violenta y se mantiene utilizando una serie de paletas contruidas de acero inoxidable y recubiertas con teflón. La temperatura en este reactor asciende hasta 270°F y se alcanza una conversión de ácido nítrico de aproximadamente 80%.

El segundo reactor, que en construcción es idéntico al primero, se encuentra localizado sobre éste, con el fin de mantener una presión hidrostática y evitar la volatilización del benceno. Este reactor opera a 275°F y a 34.4 psig. Se obtiene una conversión del ácido nítrico cercana al 94%.

El tercer reactor se encuentra dispuesto en forma idéntica a los anteriores, y trabaja a 278°F y 33.7 psig. La conversión de ácido nítrico alcanza el 99%.

El tiempo de residencia en cada reactor es de 4.3 minutos aproximadamente, siendo el tiempo total de reacción de 13 minutos.

La composición de la mezcla al salir del reactor es la siguiente:

Fase Orgánica	(% en Peso)
Benceno	6.2423
Nitrobenceno	93.7573
Otros (DNB, Fenoles)	0.0004
Fase Acuosa	
Agua	33.8180
Ácido Sulfúrico	66.1532
Ácido Nítrico	0.028728

La mezcla que sale del reactor se alimenta entonces a un separador de fases. El tiempo de residencia del mismo, 7 minutos, es suficiente para que se separen la fase acuosa en el fondo del tanque y la fase orgánica en la parte superior.

El tanque opera a una temperatura de 279°F y a una presión de treinta libras manométrica.

El ácido sulfúrico y el agua son prácticamente insolubles en la fase orgánica, mientras que el benceno y el nitrobenceno se disuelven en un 0.06 y 0.8% en la fase acuosa respectivamente.

Existe una variante del tanque separador, diseñado por la Rubicon Chemicals, un licenciario de American Cyanamid, que consiste en un tambor centrífugo, lo que permite separar las fases con un tiempo de residencia de 2 minutos; sin embargo, los resultados de la separación son equivalentes.

La fase orgánica se alimenta a un intercambiador de calor con un área de 200 ft² y construido a base de acero inoxidable 316. De este enfriador con agua sale a una temperatura de 120°F y se alimenta a la sección de lavado y rectificación.

La fase acuosa se alimenta directamente a la zona de reconcentración de ácido sulfúrico.

III.1.B Sección de Reconcentración de ácido sulfúrico.

El ácido sulfúrico actúa como catalizador y deshidratador de la reacción. Se ha observado que una concentración de este compuesto de alrededor del 70% hace que la reacción se desarrolle de manera adecuada. El ácido agotado tiene una concentración de aproximadamente 66%, y el ácido alimentado al reactor del 70.0%. La sección de reconcentración tiene por objeto elevar la concentración del 66 al 70% aprovechando el calor desprendido por la reacción.

Para este efecto, la fase acuosa separada del efluente original del reactor se alimenta a un tanque denominado precisamente concentrador de ácido. Dicho tanque tiene 11,750 galones de capacidad y una L/D de 2 (Diámetro 10 ft, altura 20 ft), está construido de acero inoxidable vitreado y opera a una presión de 60 mmHg absoluta. En este tanque se separa agua por medio de evaporación al vacío por la parte superior, mientras que los fondos son presurizados y enviados a un cambiador de calor que enfría el ácido reconcentrado de 194°F, que es la temperatura de operación del tanque, hasta 110°F. De aquí se envía el ácido a un tanque de balance que tiene una capacidad de 140,000 galones construido a base de acero inoxidable con un recubrimiento de plomo.

El agua desprendida de la mezcla ácida, junto con el poco ácido nítrico que no reaccionó, se envía a un tanque de neutralización en la sección de rectificación.

El vacío se obtiene por medio de dos eyectores funcionando con vapor y tres condensadores intercalados en las etapas de eyección, funcionando el primero a base de aire y los últimos dos a base de agua de enfriamiento.

La fase orgánica que pueda existir disuelta en la fase acuosa se separa después del condensador a base de aire y se separa en un tanque con malla. Se mezcla posteriormente con la fase orgánica que sale del reactor.

La fase acuosa que parte del tanque anteriormente mencionado se adiciona a los condensados del segundo y tercer cambiadores de calor y se envía a tratamiento para su disposición.

La corriente de ácido regenerado tiene una concentración, como ya se mencionó, del 70% y un flujo másico de 343,979 lb/hr.

III.1.C Sección de purificación.

El nitrobenzeno que sale en la fase orgánica del tanque de separación de la sección de reacción contiene una pequeña cantidad de dinitrobenzeno y fenoles; además del benceno remanente de la reacción y una pequeña cantidad de ácidos disueltos.

Dicha corriente se alimenta a una columna neutralizadora, donde por medio de una solución al 5 % de sosa cáustica se extraen y neutralizan los ácidos disueltos. Esta columna tiene un diámetro de 5 pies y una altura de 20, y esta fabricada de acero al carbón.

La extracción acuosa se recoge en un tanque que se envía a una segunda columna de lavado con agua.

La fase orgánica se envía a una columna de lavado, donde se retiran todos los compuestos formados en la columna anterior que no se separaron. Esta columna tiene una arquitectura idéntica a la columna neutralizadora.

La fase acuosa que sale de la columna es la que se utiliza para disolver la sosa que se utiliza en la columna neutralizadora.

La fase orgánica, libre de ácidos, se alimenta a una columna de destilación, de recuperación de benceno. Esta columna cuenta con 13 etapas de separación, y el producto sale por fondos, ya que la diferencia de puntos de ebullición es muy grande y permite obtener una pureza del 99.8% de la corriente de nitrobenzeno. Esta corriente se enfría en un cambiador de 1,200 pies cuadrados y se envía a los tanques de almacenamiento final. Su flujo es de 38,080 lb/hr.

El benceno recuperado por domos se enfría en un cambiador de acero al carbón a base de agua, y se alimenta a un tanque separador de fases con malla, donde se separa por gravedad los pocos acuosos aun disueltos. De este tanque se envía al tanque de bombeo en la primera sección.

La fase acuosa recogida en el tanque, junto con el agua neutralizada de la sección de regeneración de ácido sulfúrico, se envía a una columna donde se eliminan todos los orgánicos disueltos en el agua por medio de una evaporación con vapor. El efluente de esta columna son aproximadamente 96,000 lb/hr de agua conteniendo menos de 150 lb/hr de orgánicos (1500 ppm), que se encuentra dentro de especificación de DQO y DBO para ser desechada a ríos o mares.

III.2 SIMULACIÓN DEL PROCESO TRADICIONAL.

La simulación del proceso fue realizada con el fin de encontrar los requerimientos de servicios externos de enfriamiento y calentamiento del proceso, así como para el cálculo de las condiciones de operación de los equipos dadas por los calores de mezcla, de dilución y de reacción. Los resultados obtenidos de la simulación incluyen las características de cada una de las corrientes de interconexión y salida, condiciones termodinámicas, flujos y composiciones.

Para la simulación se utilizó, como ya se menciono anteriormente el programa Aspen Plus versión 8.5-4. Las características específicas son:

- Se utilizaron los bancos de propiedades críticas, constantes de calor específico y otros parámetros ASPENPCD y DIPPRCD. Dichos bancos de datos contienen datos de formula, peso molecular, constantes de calor específico, constantes críticas, contribución por grupos, área promedio de las moléculas (Parámetros de UNIFAC y UNIQUAC), y prácticamente todas las propiedades necesarias para realizar los cálculos descritos.
- Se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson para el cálculo de propiedades de equilibrio liquido-vapor, modificado por parámetros de mezcla.

La decisión de utilizar esta ecuación, y no una más sofisticada, radica en la facilidad y rapidez para realizar una gran cantidad de cálculos con precisión aceptable. Ciertos datos experimentales sobre composición de vapor¹, fueron simulados utilizando la ecuación citada, obteniéndose errores menores al 1% en composición a temperaturas razonables. Algunas de estas corridas experimentales

¹W.K. Lewis, T.J. Suen. Industrial and Eng. Chemistry. Vol.32. No.8, 1098-1099

fueron realizadas al vacío; los datos obtenidos por el cálculo fueron de la misma precisión.

- Se utilizó el método UNIFAC de contribución por grupos funcionales para el cálculo de calores específicos.

- Se utilizó la ecuación UNIFAC-L para cálculo de equilibrio de fases líquidas. Esta ecuación es muy recomendable para casos en los que se cuenta con dos fases inmiscibles entre sí y/o mezclas fuertemente polares o electrolíticas, que es prácticamente el caso del proyecto en cuestión.

- Se utilizaron también datos de solubilidad, obtenidos experimentalmente en el Laboratorio de Ingeniería Química, de cada uno de los compuestos involucrados en cada una de las fases presentes en los separadores. Para este efecto se prepararon varias mezclas a las temperaturas en que se debía realizar la separación y se analizaron las muestras por medio de cromatografía. Estos datos nos permitieron verificar la precisión de la ecuación UNIFAC-L, que se encontró siempre dentro de un rango del 5%.

Para la simulación de los separadores de fases se utilizaron los datos experimentales; así, se minimizó el error en el cálculo de las composiciones de cada fase en la separación, y la ecuación fue utilizada solo para el cálculo de propiedades como densidad de la mezcla. El apéndice 2 muestra los datos obtenidos en el laboratorio.

- Se obtuvieron datos bibliográficos sobre los calores de mezclado y dilución, los cuales fueron corroborados en laboratorio a temperaturas cercanas a la ambiental. La dependencia de estos calores con la temperatura fue considerado despreciable, ya

que la mezcla se realiza en el proceso industrial a temperaturas cercanas a la ambiente. El apéndice 2 muestra los resultados y cálculos correspondientes al estudio experimental.

- El calor liberado por la reacción fue obtenido a partir de datos bibliográficos.
- Se consideró la disponibilidad del agua de enfriamiento de la siguiente forma:
Temperatura de entrega: 90°F (min.)
Temperatura de retorno: 115°F (max.)
- Se consideró disponibilidad de todos los niveles de vapor.

La simulación para esta parte se llevo a cabo de la siguiente forma.

- En primer término se llevo a cabo la simulación independiente del sistema de adecuamiento de la materia prima, previa a la alimentación los reactores. Se simularon dos tanques de bombeo, el de ácido nítrico y el de ácido sulfúrico, y un tanque de mezclado, el de benceno y benceno recirculado.

Después se simuló el tanque destinado a la preparación de la mezcla sulfonítrica. Aquí se incluyó el calor de mezcla y disolución de los ácidos. Se simuló también el enfriador del tanque y se obtuvieron sus requerimientos de agua de enfriamiento.

- Posteriormente se llevó a cabo la simulación independiente del sistema de reacción. Para este efecto se utilizó únicamente la conversión estimada y el calor de reacción, dando por sentado que los datos obtenidos del proceso eran en realidad de

reactores de tanque continuo agitado factibles y estables. Este hecho fue corroborado posteriormente en el análisis del sistema reaccionante.

Se obtuvieron las condiciones de las corrientes de alimentación y salida del sistema de reactores.

- En seguida se realizó la simulación independiente del tanque de reconcentración de ácido sulfúrico, así como el cambiador subsecuente y el tanque de bombeo de ácido regenerado. Se obtuvieron las composiciones resultantes de la evaporación flash al vacío.

- Posteriormente se simuló la columna de purificación de nitrobenzono, llamada de recuperación de benceno, tomando como suposición que solo materia orgánica era alimentada a la misma. Aunque en aproximadamente la mitad de las plantas en operación actualmente se utiliza una columna empacada, la cual es calentada con vapor en una caldereta que forma parte de la misma, para efectos de comparación entre el proceso tradicional y las implementaciones propuestas se diseñó una columna típica de platos, ya que resulta mucho más simple la evaluación entre los procesos.

- Por último se llevó a cabo la simulación de la planta completa, incluyendo los ciclos de recuperación de benceno y de ácido sulfúrico. Se excluyeron de esta simulación aquellas partes del proceso que no representan opciones de cambio, que son insustituibles, o bien que no son parte vital del mismo. Como ejemplo podemos mencionar el tratamiento de aguas residuales, los agitadores, las columnas de venteo, sistemas de desfogue, tanques de neutralización y columnas de lavado.

A continuación se describe en detalle cada uno de los aspectos arriba mencionados, así como los resultados de la simulación.

III.2.A Simulación del sistema de adecuación de materia prima.

En esta primera etapa se realizaron los cálculos que representan el tanque de mezcla de benceno recirculado con benceno fresco alimentado al proceso. Esta parte constituyó un simple balance de materia y energía.

Después se simuló el tanque de mezcla de los ácidos, donde se realizaron cálculos de requerimientos de agua de enfriamiento para mantener la mezcla a una temperatura alrededor de los 130°F.

Los resultados son los siguientes:

Tanque de mezcla y bombeo de Benceno	
Denominación:	FA-101
Capacidad:	20,000 gal
Tipo:	Tanque de mezcla y bombeo.
Alimentaciones:	
* Corriente 1	Benceno Fresco 29,350 lb/h @ 70°F, 14.7 psia
* Corriente 2	Benceno Recirculado 2,680 lb/h @ 70°F, 14.7 psia
Salidas:	
+ Corriente 3	Benceno de alimentación al reactor 32,030 lb/h @ 70°F, 14.7 psia
Condiciones de operación:	
Temperatura:	70 °F
Presión:	14.7 psia

Nota: El símbolo "*" precediendo a la denominación de una corriente significa que esta es definida por el usuario. El símbolo "+" significa que es un resultado de la simulación. Esta nomenclatura aplica a lo largo de todo el trabajo.

Tanque de mezcla de ácidos

Denominación:	FA-104
Capacidad:	20,000 gal.
Tipo:	Tanque continuo agitado.
Alimentaciones:	
* Corriente 6	Ácido Sulfúrico Fresco
Composición:	90% en peso
Temperatura:	70°F
Presión:	35 psia
* Corriente 7	Ácido Nítrico Fresco
Composición:	60% en peso
Temperatura:	70°F
Presión:	35 psia
* Corriente 8	Ácido Sulfúrico Reconcentrado
Composición:	70.0% en peso
Temperatura:	110°F
Presión:	35 psia
+ Corriente 9	Recirculación del tanque
Composición:	HNO ₃ : 17,450 lb/h
	H ₂ SO ₄ : 120,451.15 lb/h
	H ₂ O: 58,583.35 lb/h
Temperatura:	100°F
Presión:	30 psia
Salidas:	
+ Corriente 10	Mezcla Sulfonítrica
Composición:	HNO ₃ : 34,900 lb/h
	H ₂ SO ₄ : 240,902.3 lb/h
	H ₂ O: 117,166.7 lb/h
Temperatura:	131.4°F
Presión:	30 psia
Condiciones de Operación:	
Temperatura:	131°F
Presión:	30 psia

Enfriador de mezcla ácida.

Denominación:	EA-101
Dimensiones:	32,000 ft ²
Tipo:	Cambiador de Haz y Coraza. CC.
Alimentaciones:	
+ Corriente 11:	Recirculación del tanque
Composición:	HNO ₃ : 17,450 lb/h
	H ₂ SO ₄ : 120,451.15 lb/h
	H ₂ O: 58,583.35 lb/h
Temperatura:	131°F
Presión:	30 psia
* Corriente A.E.	Agua de enfriamiento
Temperatura:	90°F
Presión:	60 psia
Salidas:	
+ Corriente 9	Recirculación del tanque
Composición:	HNO ₃ : 17,450 lb/h
	H ₂ SO ₄ : 120,451.15 lb/h
	H ₂ O: 58,583.35 lb/h
Temperatura:	100°F
Presión:	30 psia
+ Corriente A.R.	Agua de retorno
Flujo:	141,059 lb/hr
Temperatura:	115°F
Presión:	55 psia
Condiciones de operación:	
Temperaturas:	
Lado Frio	90-115°F
Lado Caliente:	131-100°F
Carga Térmica:	3.530 MBTU/hr

Como puede observarse, la salida del sistema de adecuación de materia prima, Corriente 10, se encuentra a una temperatura de alrededor de 130°F. De acuerdo con información reciente² en un proceso industrial para la producción de nitrobenzono, la temperatura de entrada al primer reactor debe encontrarse entre los 130 y los 180°F. Si la temperatura se encuentra por debajo de los 130°F, la reacción se desarrolla en forma muy lenta durante su inicio, lo que causaría que los tanques se volvieran muy grandes. Por otra parte, si la temperatura al inicio de la reacción es superior a los 180°F se favorece la formación de di y tri nitrobenzenos, además de que la temperatura final llegaría hasta los 300°F, haciendo más peligrosa la operación. La formación de polinitrobenzenos, puede por otra parte evitarse utilizando un exceso importante de benzono (mayor al 15-17%).

²United States Patent. Alexanderson et al. No. 4,021,498

III.2.B Simulación del sistema de reacción.

En esta etapa se realizaron los cálculos del sistema reaccionante en general. Se tomo en cuenta solo la conversión, 0.995 con respecto al Ácido Nitrico, y el balance de masa dictado por el calor de reacción. No se simuló cada reactor como entidad separada, ya que el objeto de esta parte es obtener las características de las corrientes de salida del sistema de reacción y no las condiciones de cada uno de los tanques.

Sistema de reacción.	
Denominación:	RA-101,102,103
Dimensiones:	1,800 gal/reactor
Tipo	Tanques Continuos Agitados
Alimentaciones:	
+ Corriente 3	Benceno de alimentación al reactor 32,030 lb/h @ 70°F, 50 psia
+ Corriente 10	Mezcla Sulfonitrica
Composición:	HNO ₃ : 34,900 lb/h H ₂ SO ₄ : 240,902.3 lb/h H ₂ O: 117,166.7 lb/h
Temperatura:	131.4°F
Presión:	50 psia
Salidas:	
+ Corriente 14	Productos de reacción
Composición:	C ₆ H ₅ NO ₂ : 40,814.11 lb/h C ₆ H ₆ : 3,030.56 lb/h HNO ₃ : 104.60 lb/h H ₂ SO ₄ : 240,868.27 lb/h H ₂ O: 123,133.89 lb/h
Temperatura:	287°F
Presión:	48 psia

III.2.C Simulación del Tanque reconcentrador de Ácido.

Este tanque tiene por objeto aprovechar el calor sensible absorbido por el ácido sulfúrico durante la reacción para su reconcentración del 65 al 70% en peso. Esto se logra evaporando agua junto con cualquier orgánico y ácido nítrico remanentes.

Este tanque es una de las partes primordiales del proceso. Aunque en realidad, la parte que atañe a nuestro proceso es solo un recipiente vidriado, de dimensiones importantes, existen varios procesos para manejar dicho tanque.

El tradicionalmente utilizado es el propuesto por Chemetics International LTD. que consiste de una serie de tanques auxiliares que complementan al recipiente principal, conectados a un equipo de eyección para provocar vacío.

Se proporciona calor adicional para evaporar el agua que en exceso contiene el ácido sulfúrico. Esto se logra por medio de un cambiador de calor de tántalo lo que calienta una fracción de los fondos que es recirculada.

El ácido, contaminado después de un tiempo, es removido periódicamente en fracciones, y ácido fresco es alimentado al proceso como repuesto. Los materiales utilizados en este tanque, que en realidad es una sección completa de cualquier planta que utiliza ácido sulfúrico como agente catalizador o deshidratante, son tántalo, circonio y acero inoxidable vidriado.

Tanque reconcentrador de Ácido. (SAC)

Denominación:	FA-105
Tipo:	Tanque Flash continuo.
Dimensiones:	
Diámetro:	10 ft.
Altura:	20 ft.
Alimentaciones:	
+ Corriente 16	Fase Acuosa del Separador.
Composición:	$C_6H_5NO_2$: 326.512 lb/h
	C_6H_6 : 43.472 lb/h
	HNO_3 : 104.60 lb/h
	H_2SO_4 : 240,868.27 lb/h
	H_2O : 123,133.89 lb/h
Temperatura:	270°F
Presión:	47.4 psia
Salidas:	
+ Corriente 17	Vapor del SAC
Composición:	$C_6H_5NO_2$: 6.311 lb/h
	C_6H_6 : 43.471 lb/h
	HNO_3 : 104.60 lb/h
	H_2SO_4 : 8.43 lb/h
	H_2O : 19,907.89 lb/h
Temperatura:	178.43 °F
Presión:	6.628 psia
+ Corriente 18	Fondos de SAC
Composición:	H_2SO_4 : 240,859.0 lb/h
	$C_6H_5NO_2$: 320.0 lb/h
	H_2O : 103,226.0 lb/h
Temperatura:	178.43°F
Presión:	6.628 psia
Carga Calentador Recirculación	42,699.91 BTU/h
Flujo en el Calentador	12,042 lb/h

El calentador de la recirculación tiene por objeto mantener la temperatura del tanque alrededor de 180°F, para este efecto, es necesario suministrar aproximadamente 43,000 BTU/hr, recirculando una fracción de los fondos hasta una temperatura de 190°F. La recirculación es del 5% másico del total de fondos.

Esta mezcla, posteriormente se enfría, separándose el Nitrobenceno que se envía a la sección de neutralización.

Por otra parte, los vapores del tanque se enfrían y condensan en tres etapas, donde se separan las fases acuosas y orgánicas y se envían a la sección de purificación.

III.2.D Simulación de la columna de recuperación de Benceno.

La simulación de la columna de destilación es una de las partes claves del proceso. La columna se diseñó en primer término, utilizando un método aproximado. Posteriormente se llevó a cabo la simulación y se obtuvieron las cargas térmicas del rehervidor y condensador.

Torre de recuperación de benceno.

Denominación:	DA-101
Tipo:	Columna de Destilación de Platos.
Dimensiones:	
Diámetro:	3 ft
Altura:	20 ft
Alimentaciones:	
* Corriente 18	
Composición:	$C_6H_5NO_2$: 40,814.11 lb/h C_6H_6 : 3,027.56 lb/h
Temperatura:	130.3°F
Presión:	84.7 psia
Salidas:	
+ Corriente 19	Domos de la columna RB
Composición:	$C_6H_5NO_2$: 204.06 lb/h C_6H_6 : 2,680.37 lb/h
Temperatura:	290.79°F
Presión:	79.4 psia
+ Corriente 20	Fondos de la columna RB
Composición:	C_6H_6 : 27.16 lb/h $C_6H_5NO_2$: 40,610.05 lb/h
Condiciones de Operación:	Reflujo: 0.1476 No. Etapas: 13 Alimentación plato: 5 Carga Rehervidor: -7.170 MBTU/h Carga Condensador: 547,327 BTU/h

Como indica la tabla superior, la recuperación del producto, es excelente. Esto debido a una gran diferencia entre los puntos de ebullición de ambos componentes.

Se eligió el numero de etapas en base a varios diseños y la comparación entre las cargas térmicas requeridas en cada uno y la pureza del producto.

III.2.E Simulación de la planta.

Con el propósito de verificar la veracidad de los datos alimentados de corrientes de proceso, se realizó la simulación integrada de todas las etapas del mismo.

De la simulación integrada del proceso se obtuvo información suficiente para corroborar los datos de las alimentaciones a etapas intermedias. Así mismo se obtuvieron los requerimientos de agua de enfriamiento y vapor.

Los resultados se enumeran en la siguiente tabla.

Proceso Tradicional para la producción de Nitrobenceno	
Capacidad de la planta:	150,000 ton/yr
Conversión Benceno/Alimentación:	83.11%
Conversión Ácido Nitríco:	93.89%
Condiciones de Operación:	
Temperatura Máxima:	280°F
Temperatura Mínima:	70°F
Presión Máxima:	100 psia
Presión Mínima:	5 psia
Requerimientos de Servicios Auxiliares:	
Agua de Enfriamiento:	2,375,490 lb/h
Vapor de Calentamiento:	9,600 lb/h @ Vapor de media.
Vapor Motriz:	25,800 lb/h @ Vapor de alta.
Electricidad:	4'800,000 kWh

El apéndice I, sección A, muestra el diagrama del proceso anteriormente simulado.

III.3 ANÁLISIS DE LA SIMULACIÓN DEL PROCESO TRADICIONAL.

El propósito de este trabajo, como fue planteado anteriormente es lograr mejorar substancialmente el proceso tradicional de nitración adiabática del benceno. Esta ha de lograrse mediante el análisis de los puntos claves del proceso que pueden ser sometidos a algún tipo de optimización.

De una observación detenida de los resultados de la simulación podemos observar:

- A lo largo del proceso se manejan Ácido Sulfúrico y Nítrico diluidos a concentraciones menores al 75%. En estas condiciones, y sobre todo a temperaturas arriba de 100°F, los ácidos se vuelven altamente corrosivos. Esta es la razón de que los equipos sean construidos a base de acero vidriado y materiales exóticos como el tántalo.
- Con el fin de evitar una temperatura muy alta al final de la reacción así como la producción excesiva de polinitrobencenos, la mezcla ácida se enfría antes de ser enviada al reactor. De igual forma es enfriado el ácido reconcentrado. Los enfriadores por medio de los cuales se logra esto son de gran tamaño y están construidos a base de tántalo y protegidos catódicamente.
- Con el fin de reconcentrar el ácido sulfúrico sin necesidad de calentar, una vez que se ha terminado la reacción, se utiliza un vacío muy grande para lo que se requieren dos eyectores y una gran cantidad de vapor motriz.
- Una vez reconcentrado el ácido sulfúrico se requiere de enfriamiento y recompresión para hacer posible su recirculación.

- **La separación entre el benceno y el nitrobenceno resulta muy simple, ya que la diferencia entre los puntos de ebullición es muy grande.**

Los puntos anteriormente mencionados es sobre los cuales basaremos las modificaciones que serán realizadas al proceso.

IV. MODIFICACIONES AL PROCESO TRADICIONAL.

IV.1 ELECCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DE LAS MODIFICACIONES.

Con el fin de encontrar las zonas donde podían realizarse modificaciones que mejoraran el proceso se analizaron las operaciones donde alguna o algunas de las siguientes condiciones aplicaban:

- Alto costo de instalación (i.e. Equipos muy grandes, materiales exóticos).
- Alta necesidad de servicios auxiliares, agua de enfriamiento o vapor.
- Operación riesgosa (i.e. Gran concentración de productos corrosivos o tóxicos).
- Condiciones extremas (i.e. Temperaturas menores a 0°C o mayores a 400°C, Presiones mayores a 20 atm o menores a la atmosférica).
- Operaciones de separación difíciles (i.e. α menor a 2)

Esto con el fin de ahorrar en sistemas complicados de control, servicios auxiliares y costos energéticos, así como en costo directo de instalación.

Una de las principales áreas donde puede lograrse un ahorro sustancial en el costo de instalación, es el análisis detallado de los equipos de proceso, la forma en que operan y el objetivo que pretende alcanzarse con su uso; para posteriormente buscar alternativas más viables para conseguir dichos objetivos. El proceso de nitración adiabática de benceno cuenta con equipos fabricados a base de tantalio y acero vidriado, en las secciones de reacción y reconcentración de ácido sulfúrico, que se construyen de esta forma para evitar la corrosión por cuenta del sulfúrico diluido. Entre estos equipos se encuentran una serie de cambiadores de calor, de gran tamaño, que enfrían la mezcla sulfonítrica después de ser combinados sus componentes, y al salir del reactor; se encuentran también los reactores, que son tanques presurizados construidos a base de acero vidriado.

Con el fin de lograr la reconcentración del ácido sulfúrico el proceso cuenta con un sistema de vacío de dos etapas que tiene por objeto remover el exceso de agua y orgánico no nitrado que haya sido arrastrado hasta el tanque reconcentrador de ácido. Este sistema de vacío utiliza una gran cantidad de vapor motriz de alta presión. Por otra parte, los tanques y equipo auxiliar y de control para un sistema de vacío, son de por sí caros. Es de gran importancia analizar la necesidad real de contar con un sistema de este tipo.

Las operaciones de enfriamiento del proceso tradicional utilizan una gran cantidad de agua de enfriamiento, ya que es necesario disipar todo el calor sensible que el sulfúrico obtiene durante la reacción, así como el calor generado por la mezcla de los ácidos. Estos compuestos se encuentran en enormes proporciones dentro del proceso.

Durante la purificación del producto final, es necesario separar el benceno del nitrobenceno. Esta separación es sumamente sencilla, ya que la diferencia entre puntos de ebullición es de más de 200°C, y se puede llevar a cabo de manera satisfactoria en una sola columna de platos, donde el nitrobenceno se obtiene por fondos. Sin embargo, la separación del mononitrobenceno de otros compuestos polinitrados o fenoles es mucho más difícil, y requiere de operaciones de separación posteriores. Por esta causa se trata de evitar a toda costa la producción de di y tri nitrados, así como de nitrofenoles.

En base a las premisas anteriores se notó que las zonas del proceso que podían ser sujetas a modificaciones son:

- La sección de adecuación de materia prima para entrada al reactor.
- La sección de reacción (que será estudiada en los capítulos siguientes donde se trata el análisis de sensibilidad de parámetros del mismo).
- La sección de reconcentración de ácido sulfúrico.

La sección de adecuación de materia prima cuenta con tanques independientes para la producción de la mezcla sulfonítrica y el mezclado del benceno fresco con el recirculado. El tanque de mezcla de ácidos está construido a base de acero vitreado y cuenta con un sistema de recirculación con enfriamiento. El enfriador es de gran área de transferencia y esta construido a base de tántalo. En esta sección se analizará la factibilidad de eliminar estos equipos caros.

La sección de reacción del proceso será estudiada para observar que variaciones en las características de los productos se producen al existir cambios en las condiciones de entrada. Es decir, validarán las modificaciones que en un momento dado se puedan hacer al proceso tradicional.

La sección de reconcentración de ácido sulfúrico es una de las partes más importantes del proceso, tanto económica como operativamente. En el proceso tradicional se utiliza un gran recipiente vitreado, con una recirculación con calentamiento y un complejo sistema de vacío. Las modificaciones que puedan realizarse a esta parte del proceso son de gran importancia en la reducción de costos tanto de instalación como de operación de la planta.

Por otra parte pueden modificarse las bases de diseño para utilizar un mayor exceso de benceno. Esto aunque involucra una mayor carga en la columna de rectificación, permite trabajar a mayores temperaturas en el sistema de reacción y elimina la necesidad de servicios de enfriamiento.

Las modificaciones que se presentan fueron escogidas a partir de una serie de ellas que fueron probadas y simuladas. En este trabajo solo se presentan los resultados finales de la optimización, ya que se realizaron cientos de pruebas diferentes por medio del simulador para llegar al resultado final.

IV.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO NUEVO.

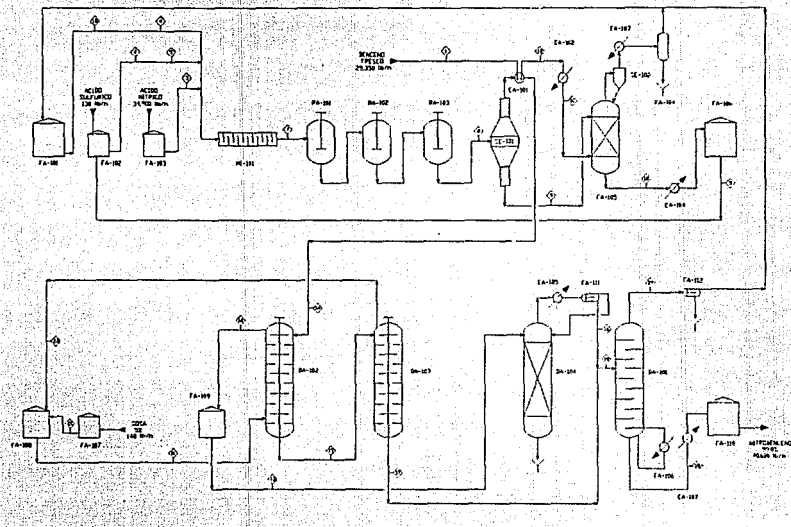
A continuación se presenta la descripción del proceso nuevo y en la siguiente sección se presenta la comparación con el proceso tradicional.

De igual forma que en el caso del proceso tradicional, y solo por fines de simplicidad, se dividió el sistema en tres secciones, la de adecuación de materia prima y reacción, la de reconcentración del ácido agotado y la de purificación.

El proceso contempla la conversión de ácido nítrico al 60%, sulfúrico de reposición al 90% y benceno grado técnico (libre de fenoles y toluenos) a Nitrobenceno grado doble destilación, que tiene las siguientes características:

Propiedad	Valor
Pureza (%)	≥ 99.8
Color	Amarillo pálido
Punto de fusión (°C)	≥ 5.13
Rango de destilación (°C)	≥ 207
Punto seco (°C)	≥ 212
Humedad	< 0.1
Acidez (% de HNO ₃)	<0.001

NI TRACION ADIABATICA DEL BENCENO.
 PROCESO MODIFICADO.



IV.2.A Sección de Reacción.

Al igual que en el proceso tradicional, para una planta de 150,000 toneladas métricas anuales de capacidad se alimenta a un tanque de bombeo benceno grado técnico a 29,350 lb/h a una temperatura y presiones ambientales. Este se mezcla con el benceno recirculado de la zona de rectificación de nitrobenceno, que para el proceso nuevo asciende a aproximadamente 2,950 lb/h a 120°F, 300 lb/h más que en el proceso tradicional que completan un 20% de exceso estequiométrico con respecto al ácido nítrico. El contenido de este tanque es bombeado a un mezclador en línea en vez de ser enviado directamente al primer reactor.

Los ácidos se alimentan a un tanque de bombeo separado en las siguientes proporciones, ácido nítrico al 60%, 34,900 lb/h, corriente de reposición de ácido sulfúrico al 90%, 130 lb/h, y corriente de ácido sulfúrico reconcentrado a 120°F, 343,980 lb/h.

El mezclador en línea homogeneiza las fases al tiempo que inicia la reacción. Todo el calor de mezclado es conservado, lo que hace que la mezcla de reacción alcance una temperatura de aproximadamente 180°F.

La mezcla sulfonítrica, que tiene una composición en peso de H_2SO_4 63.5610%, HNO_3 5.524% y H_2O 30.9150%, se alimenta junto con el benceno que se encuentra en un exceso del 20%, al fondo del primer reactor. Los reactores tienen una capacidad de 1,800 galones y están contruidos a base de acero inoxidable vitreado.

El primer reactor se encuentra a una presión de 35 libras sobre pulgada cuadrada manométricas, y en el se mezclan las corrientes de benceno y la mezcla sulfonítrica.

La agitación debe ser, al igual que en el proceso tradicional, violenta con el fin de evitar dos fases en los reactores.

La temperatura al final del sistema de reacción asciende hasta 350°F y se alcanza una conversión de ácido nítrico de aproximadamente 99.58%.

El tiempo de residencia en cada reactor es de 4.3 minutos aproximadamente, siendo el tiempo total de reacción de 17.2 minutos.

La composición de la mezcla al salir del reactor es la siguiente:

Fase Orgánica	(% en Peso)
Benceno	11.7507
Nitrobenceno	88.2489
Otros (DNB, Fenoles)	0.0004
Fase Acuosa	
Agua	33.8180
Ácido Sulfúrico	66.1532
Ácido Nítrico	0.028728

Posteriormente, la mezcla de reacción se alimenta al separador de fases, donde el tiempo de residencia se eleva de 7 a 10 minutos con respecto al proceso tradicional, debido a que el exceso de benceno hace que disminuya la densidad de la fase orgánica haciendo un poco más difícil la separación.

El tanque opera a una temperatura de 328°F y a una presión de treinta libras manométrica.

Las solubilidades de cada componente en las fases no aumentan considerablemente aunque la temperatura es significativamente mayor que en el proceso tradicional.

La fase orgánica se alimenta a un intercambiador de calor con un área de 500 ft² y construido a base de acero inoxidable 316, donde intercambia calor con la corriente de benceno que se alimenta al proceso, calentándose este hasta 350°F. Posteriormente la fase orgánica se alimenta a la zona de purificación.

La fase acuosa se alimenta directamente a la zona de reconcentración de ácido sulfúrico.

IV.2.B Sección de Reconcentración de ácido sulfúrico.

El ácido sulfúrico caliente se mezcla con la corriente precalentada de benceno, que tras intercambiar calor con la fase orgánica proveniente del tanque de separación de fases, ingresa a un calentador a base de vapor hasta una temperatura de 400°F y se alimenta a un tanque flash. Los productos superiores del tanque son benceno y agua, mientras que los inferiores son ácido sulfúrico al 70-71%.

El agua desprendida de la mezcla ácida, junto con el benceno se envían a un separador de fases de bajo tiempo de residencia, solo con el propósito de eliminar el exceso de agua y de aquí, de regreso a la sección de reacción, donde se mezclan con el ácido, en el mezclador en línea.

El tanque reconcentrador opera a presión atmosférica.

IV.2.C Sección de purificación.

La corriente orgánica se alimenta a una columna neutralizadora, idéntica a la utilizada en el proceso tradicional, donde por medio de una solución al 5 % de sosa cáustica se extraen los ácidos disueltos.

La extracción acuosa se recoge en un tanque que se envía a una columna de lavado.

La fase orgánica se envía a una columna de lavado, donde se retiran todos los compuestos formados en la columna anterior que no se separaron. Esta columna tiene una arquitectura idéntica a la columna neutralizadora.

La fase acuosa que sale de la columna es la que se utiliza para disolver la sosa que se utiliza en la columna neutralizadora.

La fase orgánica, libre de ácidos, se alimenta a una columna de destilación, de recuperación de benceno. Esta columna cuenta con el mismo número de etapas que la utilizada en el proceso tradicional, 13 etapas de separación, ya que el exceso de benceno no contribuye significativamente a dificultar la separación y únicamente se nota un incremento en las cargas del condensador y rehervidor de la columna. La corriente de nitrobenceno, que se extrae por fondos tiene una pureza del 99.8% y un flujo de 38,080 lb/h. Esta corriente se enfría en un cambiador de 1,200 pies cuadrados y se envía a los tanques de almacenamiento final.

El benceno recuperado por domos se enfría en un cambiador de acero al carbón a base de agua, y se alimenta a un tanque separador de fases con malla, donde se separa por gravedad los pocos acuosos aun disueltos. De este tanque se envía al tanque de bombeo en la primera sección.

De acuerdo con lo anterior, las modificaciones principales al proceso tradicional son las siguientes:

- Se utiliza un mezclador en línea para ingresar la materia prima al sistema de reacción, conservando el calor de disolución de los ácidos.
- Para la reconcentración del ácido sulfúrico se aprovecha el calor de la fase orgánica del separador, mismo que se transmite a la corriente de entrada de benceno, que es calentada posteriormente utilizando vapor, que al mezclarse con el ácido sulfúrico provoca la evaporación de toda el agua necesaria. De esta forma se evita el uso de dos enfriadores de tántalo.
- Debido a la utilización de un exceso mayor de benceno, se debe modificar de igual forma la columna recuperadora.

Estas modificaciones relativamente simples, pueden reducir significativamente los requerimientos de servicios auxiliares y la instalación de equipos construidos a base de materiales especiales.

La sección siguiente contiene los resultados de la simulación de cada una de las secciones modificadas.

IV.3 SIMULACIÓN DE LAS MODIFICACIONES REALIZADAS.

Para la simulación de las modificaciones realizadas al proceso tradicional se utilizaron exactamente los mismos parámetros, ecuaciones, y series de datos. Esto con el fin de poder realizar una comparación objetiva entre los resultados de las simulaciones.

La simulación para esta parte se llevo a cabo de la siguiente forma.

- En primer término se llevo a cabo la simulación independiente del sistema de adecuamiento de la materia prima, previa a la alimentación los reactores. Se simularon tres tanques de bombeo, el de ácido nítrico, el de ácido sulfúrico, y el de benceno.

En seguida se simuló el mezclador en línea destinado a la preparación de la mezcla de reacción. Aquí se incluyó el calor de mezcla y disolución de los ácidos.

- Posteriormente se llevó a cabo la simulación independiente del sistema de reacción. Para este efecto se utilizó únicamente la conversión estimada y el calor de reacción, dando por sentado que los datos obtenidos del proceso eran en realidad de reactores de tanque continuo agitado factibles y estables. Este hecho fue corroborado posteriormente en el análisis del sistema reaccionante.

Se obtuvieron las condiciones de las corrientes de alimentación y salida del sistema de reactores.

- Se realizó la simulación independiente del tanque de reconcentración de ácido sulfúrico, así como el cambiador subsecuente y el tanque de bombeo de ácido regenerado. Se obtuvieron las composiciones resultantes de la evaporación flash.

- Posteriormente se simuló la columna de purificación de nitrobenceno, mejor llamada de recuperación de benceno, tomando como suposición que solo materia orgánica era alimentada a la misma. Aunque en aproximadamente la mitad de las plantas en operación actualmente se utiliza una columna empacada, la cual es calentada con vapor en una caldereta que forma parte de la misma, para efectos de comparación entre el proceso tradicional y las implementaciones propuestas se diseñó una columna típica de platos, ya que resulta mucho más simple la evaluación entre los procesos.

- Por último se llevó a cabo la simulación de la planta completa, incluyendo los ciclos de recuperación de benceno y de ácido sulfúrico. Se excluyeron de esta simulación aquellas partes del proceso que no representan opciones de cambio, que son insustituibles, o bien que no son parte vital del mismo. Como ejemplo podemos mencionar el tratamiento de aguas residuales, los agitadores, las columnas de venteo, sistemas de desfogue, tanques de neutralización y columnas de lavado.

En la siguiente sección se describe en detalle cada uno de los aspectos arriba mencionados, así como los resultados de la simulación.

IV.3.A Simulación del sistema de adecuación de materia prima.

En esta etapa se simuló el mezclador continuo que tiene por objeto adecuar la materia prima a las condiciones necesarias para la reacción.

Mezclador en Línea

Denominación:	MI-101
Dimensiones:	5 ft diámetro x 15 ft largo
Tipo:	Mezclador tubular continuo A Bomba.
Alimentaciones:	
* Corriente 1B	Benceno Fresco. 29,350 lb/h @ 200°F, 14.7 psia
* Corriente 2	Ácido Sulfúrico Fresco. (90%) 130 lb/h @ 70°F, 14.7 psia
* Corriente 3	Ácido Nítrico Fresco. (60%) 34,900 lb/h @ 70°F, 14.7 psia
* Corriente 4	Benceno Recirculado 5,360 lb/h @ 200°F, 30 psia
* Corriente 5	Ácido Sulfúrico Regenerado (70%) 282,956 lb/h @ 200°F, 30 psia
Salidas:	
+ Corriente 7	Alimentación al reactor 413,718 lb/h
Temperatura:	178.25 °F
Presión:	110 psia
Composición:	Fase Orgánica: Benceno 99.99% W
	Fase Acuosa: H ₂ SO ₄ : 63.560% W HNO ₃ : 5.524% W H ₂ O: 30.914% W

Como puede observarse, la salida del sistema de adecuación de materia prima, Corriente 7, se encuentra a una temperatura de alrededor de 180°F, que básicamente es la temperatura tope a la que se puede introducir la mezcla reaccionante al sistema de reactores sin tener problemas con producción excesiva de polinitrobencenos y sin hacer muy peligrosa la operación. Para compensar este efecto se añadió un 10% molar adicional de benceno, es decir se encuentra en un 20% de exceso estequiométrico con respecto al ácido nítrico. De esta forma se favorece la producción de mononitrobenceno.

IV.3.B Simulación del sistema de reacción.

En esta etapa se realizaron los cálculos del sistema reaccionante en general. Se tomo en cuenta solo la conversión, 0,995 con respecto al Ácido Nítrico, y el balance de masa dictado por el calor de reacción. No se simuló cada reactor como entidad separada, ya que el objeto de esta parte es obtener las características de las corrientes de salida del sistema de reacción y no las condiciones de cada uno de los tanques.

Sistema de reacción.	
Denominación:	RA-101,102,103
Dimensiones:	1,800 gal/reactor
Tipo	Tanques Continuos Agitados
Alimentaciones:	
+ Corriente 7	Alimentación al reactor
	413,718 lb/h
Temperatura:	178.25 °F
Presión:	170 psia
Composición:	(Fracción mol)
	Benceno: 0.04111
	HNO ₃ : 0.03429
	H ₂ SO ₄ : 0.25346
	H ₂ O: 0.67114
Salidas:	
+ Corriente 8	Salida del reactor
Composición:	C ₆ H ₅ NO ₂ : 40,814.11 lb/h
	C ₆ H ₆ : 5,387.12 lb/h
	HNO ₃ : 104.60 lb/h
	H ₂ SO ₄ : 240,868.27 lb/h
	H ₂ O: 123,133.89 lb/h
Temperatura:	325°F
Presión:	150 psia

IV.3.C Simulación del Tanque reconcentrador de Ácido.

En el proceso tradicional, la reconcentración del ácido sulfúrico se lleva hasta un 70%. Cabe mencionar que el ácido sulfúrico aumenta rápidamente su carácter corrosivo por debajo de una concentración del 80%.

El cambio propuesto es separar la mayor cantidad posible de agua del ácido sulfúrico con el fin de lograr concentrarlo por arriba del 80%. El agua separada se agrega posteriormente al sulfúrico con el fin de suavizar la reacción, sin embargo, el transporte y almacenamiento del ácido se realiza a concentraciones mayores del 80%, lo que evita problemas de corrosión y operación riesgosa.

Para iniciar, la corriente orgánica que emerge del separador de fases, intercambia calor con el benceno que se alimenta al proceso. Posteriormente, dicho benceno es bombeado a un calentador a base de vapor.

El benceno caliente es alimentado al tanque reconcentrador de ácido por el fondo, transfiriendo calor sensible a la mezcla sulfúrico-agua, y evaporándose junto con el exceso de agua. Esta operación se logra sin necesidad de provocar un vacío y sin enfriar la mezcla.

Posteriormente el agua y el benceno evaporados se alimentan directamente al mezclador en línea al igual que el ácido sulfúrico.

La siguiente tabla presenta los resultados del precalentamiento del benceno en los dos cambiadores.

Pre calentadores de Benceno.

Denominación:	EA-101 y EA-102
Tipo	Cambiadores de Haz y Coraza.
Alimentaciones:	
+ Corriente 15	Fase orgánica del separador
Temperatura:	315°F
Presión:	100 psia
+ Corriente 1A	Benceno Fresco
Temperatura:	70° F
Presión:	110 psia
* Corriente V.C.	Vapor de media.
Salidas:	
+ Corriente 1C	Benceno Caliente
Temperatura:	380°F
Presión:	100 psia
+ Corriente 16	Fase orgánica fría (Condensado)
Temperatura	100°F
Presión:	90 psia

Tanque reconcentrador de Ácido. (SAC)

Denominación:	FA-105
Tipo:	Tanque Flash continuo.
Dimensiones:	
Diámetro:	10 ft.
Altura:	20 ft.
Alimentaciones:	
+ Corriente 1C	Benceno Caliente
	31,120 lb/h @ 400°F, 100 psia
+ Corriente 9	Fase Acuosa del Separador.
Composición:	C ₆ H ₅ NO ₂ : 326.512 lb/h
	C ₆ H ₆ : 43.472 lb/h
	HNO ₃ : 104.60 lb/h
	H ₂ SO ₄ : 240.868.27 lb/h
	H ₂ O: 123,133.89 lb/h
Temperatura:	352°F
Presión	100 psia
Salidas:	
+ Corriente 13	Vapor del SAC
Composición:	C ₆ H ₅ NO ₂ : 6.311 lb/h
	C ₆ H ₆ : 31,163.47 lb/h
	HNO ₃ : 104.60 lb/h
	H ₂ SO ₄ : 62.85 lb/h
	H ₂ O: 19,961.10 lb/h
Temperatura:	354.4°F
Presión:	100 psia
+ Corriente 10	Fondos de SAC
Composición:	H ₂ SO ₄ : 240,513.0 lb/h
	C ₆ H ₅ NO ₂ : 320.001 lb/h
	H ₂ O: 103,068.8 lb/h
Temperatura:	178.43°F
Presión:	100 psia

Como puede apreciarse, sin necesidad de utilizar ningún servicio externo, con excepción de vapor de calentamiento para llevar el benceno de 320°F a 380°F, se logra reconcentrar el Ácido Sulfúrico hasta un 70%.

Esto por sí solo representa un ahorro sustancial en los sistemas de enfriamiento de la mezcla ácida y en los sistemas de vacío que eran necesarios con la menor temperatura manejada anteriormente.

Es importante mencionar que la energía de bombeo no es muy superior a la utilizada en el proceso tradicional. La presión mucho más alta en el proceso nuevo deriva de que no existen equipos en los que se tire presión, como es el evaporador al vacío.

Por otra parte podemos observar que el benceno de alimentación lleva agua y vestigios de ácido sulfúrico. Esto no es importante, ya que tanto la corriente de ácido como la de benceno son alimentadas de inmediato al mezclador en línea.

Es necesario, por otra parte, enfriar los vapores del tanque recuperador de ácido sulfúrico y separarlos del agua evaporada del mismo. Esto, con el fin de eliminar un 8% de agua, alimentando de esta forma la cantidad necesaria al mezclador para cumplir con los requerimientos de composición de la mezcla sulfonítrica.

Lo anterior se realiza enfriando en un cambiador de acero al carbón la mezcla hasta una temperatura de 200°F, y separando en un tanque con malla el agua, de la cual se elimina posteriormente, como ya se mencionó, el 8%.

IV.3.D Simulación de la columna de recuperación de Benceno.

La diferencia entre la columna diseñada para el proceso nuevo y la columna del proceso tradicional, radica en que la nueva columna deberá manejar un exceso de benceno del 20% en vez del 10%.

Torre de recuperación de benceno.	
Denominación:	DA-101
Tipo:	Columna de Destilación de Platos.
Dimensiones:	
Diámetro:	3 ft
Altura:	20 ft
Alimentaciones:	
* Corriente 18	
Composición:	$C_6H_5NO_2$: 40,814.11 lb/h C_6H_6 : 5,360.00 lb/h
Temperatura:	130.3°F
Presión:	84.7 psia
Salidas:	
+ Corriente 19	Domos de la columna RB
Composición:	$C_6H_5NO_2$: 203.13 lb/h C_6H_6 : 10,799.06 lb/h
Temperatura:	288.86°F
Presión:	79.4 psia
+ Corriente 20	Fondos de la columna RB
Composición:	C_6H_6 : 27.12 lb/h $C_6H_5NO_2$: 40,610.98 lb/h
Condiciones de Operación:	Reflujo: 0.1476 No. Etapas: 13 Alimentación plato: 5 Carga Rehervidor: -7.899 MBTU/h Carga Condensador: 1.102 MBTU/h

La recuperación del producto es muy similar a la del proceso tradicional. El número de etapas de separación es el mismo, el reflujo aumenta de 0.14 a 0.23. La diferencia radica básicamente en 500,000 BTU/h adicionales de calentamiento en el rehervidor y una cantidad similar de enfriamiento en el condensador para el proceso nuevo.

IV.3.E Simulación de la planta.

Con el propósito de verificar la veracidad de los datos alimentados de corrientes de proceso, se realizó la simulación integrada de todas las etapas del mismo.

De la simulación integrada del proceso se obtuvo información suficiente para corroborar los datos de las alimentaciones a etapas intermedias. Así mismo se obtuvieron los requerimientos de agua de enfriamiento y vapor.

Los resultados se enumeran abajo.

Proceso Nuevo para la producción de Nitrobenzeno

Capacidad de la planta:	150,000 ton/yr
Conversión Benceno:	79.87%
Conversión Ácido Nitrico:	93.89%
Condiciones de Operación:	
Temperatura Máxima:	400°F
Temperatura Mínima:	70°F
Presión Máxima:	100 psia
Presión Mínima:	14.7 psia
Requerimientos de Servicios Auxiliares:	
Agua de Enfriamiento:	950,000 lb/h
Vapor de Calentamiento:	20,000 lb/h @ Vapor de media.
Vapor Motriz:	0 lb/h @ Vapor de alta.
Electricidad:	4'800,000 kWh

El apéndice 1, sección B, muestra el diagrama del proceso anteriormente simulado.

IV.4 CONCLUSIONES DE LA SIMULACIÓN DE LA PLANTA

Del sistema simulado, propuesto como alternativa al proceso tradicional de nitración adiabática de benceno, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Al trabajar el proceso a mayores temperaturas y presiones, se elimina, prácticamente en su totalidad, el requerimiento de servicios externos de enfriamiento y calentamiento. Esto, si tomamos en cuenta la naturaleza de los cambiadores de calor de fabricación especial para el enfriamiento de la mezcla ácida y el ácido agotado, representa un ahorro significativo en los costos de instalación, operación y mantenimiento del proceso, como se evalúa posteriormente. Es importante mencionar que el sistema de control y el operativo contra riesgos del proceso deberá ser de una precisión mayor comparado con el proceso tradicional.
2. Tanto la dilución de los ácidos, como la reacción en sí, desprenden una enorme cantidad de energía. En las pruebas realizadas en laboratorio se notó y midió un gran calor liberado al preparar la mezcla sulfonítrica a partir incluso de ácidos previamente diluidos. Este calor es aprovechado por el proceso propuesto para:
 - Hacer más eficiente el sistema de reacción debido a dos factores principalmente: El aumento de la constante de reacción y el aumento en la miscibilidad entre las fases
 - Facilitar la separación de los componentes por medio de evaporaciones flash. De esta forma los sistemas de reconcentración de ácido sulfúrico consumen menos energía externa.

3. De acuerdo con las ecuaciones de cinética de reacción, tomadas de la bibliografía y corroboradas con datos experimentales también publicados, el efecto de aumento en la producción de polinitrobenzenos y fenoles, se reduce significativamente (casi a cero, niveles prácticamente imperceptibles) cuando se utiliza un exceso de benceno mayor al 15%. Esto indica a posteriori, que las condiciones de altas temperaturas no tienen efecto en el rendimiento del proceso siempre y cuando se utilice la cantidad adecuada de reactivos.
4. El uso de un exceso mayor de benceno hace más pesada la recuperación del mismo y la purificación del producto. Sin embargo, las cifras reales de instalación no representan un aumento con respecto al proceso tradicional, y los costos de operación significan alrededor de medio millón de BTU por hora. El reflujo y el número de etapas de separación permanece intacto entre los dos procesos.
5. Las modificaciones realizadas al proceso, de por sí, minimizan los servicios externos de enfriamiento y calentamiento, prácticamente a una unidad de calentamiento y una de enfriamiento en todo el proceso. Estas condiciones hacen imposible e impráctico realizar un estudio tipo Pinch para encontrar una red de intercambio térmico óptima. Por otra parte, el proceso tradicional cuenta con nueve unidades de enfriamiento y solamente una unidad de calentamiento, siendo los rangos de temperaturas de estos incompatibles, por lo tanto, un análisis de optimización de transferencia de calor resulta también impráctico en dicho caso.

V. ANÁLISIS DEL SISTEMA DE REACCIÓN.

La nitración de compuestos aromáticos ha sido estudiada desde un punto de vista de cinética de reacción desde principios de este siglo. Esta reacción ha sido utilizada como ejemplo del mecanismo general de sustitución electrofílica aromática, ya que la reacción es irreversible, y por lo general solo un grupo nitro es introducido al anillo. Esto lo explica la química orgánica alegando que el grupo nitro es un inhibidor de sustitución electrofílica, debido a que tiene una carga parcial positiva en el sistema de reacción y una carga parcial negativa con respecto al anillo una vez realizada la sustitución, es decir, la nube electrónica del anillo se localiza preferentemente sobre el grupo nitro, evitando así la sustitución de un mayor número de compuestos nitro.

Desde un punto de vista más ingenieril, se ha observado en el laboratorio que por lo general solo una pequeña cantidad de anillos ya sustituidos se llega a nitrar antes de que todos los anillos aun no sustituidos lo hagan.

Al inicio de este siglo, Martinsen estableció que la nitración de compuestos aromáticos sigue una cinética de segundo orden, respecto a la concentración de ácido nítrico y a la concentración de compuesto aromático.³

Se ha observado industrialmente que la composición de la mezcla sulfonítrica afecta directa y substancialmente tanto a la rapidez de reacción como a la calidad de los productos finales.

La mezcla sulfonítrica debe contener aproximadamente de 4.5 a 8.0% de ácido nítrico, preferentemente de 5 a 6%; aproximadamente del 60 al 70% de ácido sulfúrico, preferentemente del 62 al 68%; y no menos del 25% de agua.

Cuando la mezcla ácida contiene menos del 5% de ácido nítrico, el volumen del ácido que debe ser manejado resulta excesivo, es decir, la relación de volumen de fase ácida

³Martinsen. H. Z Physik. Chem. 50, 385 (1904)

contra sustrato orgánico resulta muy grande y su manejo no es económicamente aceptable. El proceso funciona sin embargo a concentraciones menores.

Por otra parte, si el ácido nítrico representa una concentración mayor al 8.5%, la cantidad de producto dinitrado aumenta significativamente.

La concentración de ácido sulfúrico es importante también. Si esta excede el 72% de la mezcla, pueden producirse de igual forma cantidades no deseables de polinitrados. Por otra parte, si su concentración en la mezcla es menor al 62%, la rapidez de la reacción desciende significativamente, ya que no se forman una cantidad suficiente de iones NO_2^+ . La corrosión potencial del ácido gastado es prácticamente equivalente en los extremos, ya que el ácido sulfúrico en concentraciones inferiores al 80% es sumamente corrosivo.

Un factor crítico que afecta directamente la cantidad de compuestos dinitrados, es la cantidad de agua en el sistema. Se ha observado que si la cantidad de agua del sistema es menor al 25%, se producirá una cantidad excesiva de compuestos dinitro (mayor a 500 ppm).⁴ Este efecto no se debe directamente al agua, sino a la concentración del ácido sulfúrico, que si excede el 75%, hace que la reacción se desarrolle de manera muy agresiva.

Otro aspecto sumamente importante en la nitración de cualquier compuesto aromático es la solubilidad del mismo en la fase ácida.

Una solubilidad grande del compuesto orgánico en la fase ácida hace significativamente mas sencilla la reacción y no requiere una agitación excesiva. Sin embargo, el sistema de separación será sumamente complicado y la recuperación del producto de la fase ácida deberá hacerse por medio de extracciones.

Por otra parte, los aromáticos poco solubles en la fase acuosa (la gran mayoría), requieren para tomar parte en la reacción una agitación vigorosa o incluso violenta. Esto complica el sistema reaccionante, pero, por otra parte simplifica enormemente el sistema de

⁴Anderson et al. United States Patent No. 4'021,498.

recuperación y purificación del producto, que puede ser separado de la mezcla reaccionante por un simple tanque decantador.

A continuación se presenta el análisis detallado de la cinética de reacción de la nitración de compuestos aromáticos, especialmente del benceno.

V.I. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.

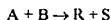
Los primeros estudios realizados sobre la nitración de compuestos aromáticos desde el punto de vista cinético, llevaron a deducir que la rapidez de reacción dependía principalmente del transporte de masa entre la fase orgánica y la fase ácida. Esta aseveración, se ha demostrado experimentalmente, que es solo cierta cuando el grado de agitación no es lo suficientemente alto como para lograr una integración entre las fases. De esta forma, si se colocan las fases en un recipiente sin agitación alguna, la reacción podría tomar varios días en verificarse, limitada por la difusión de reactivos entre las fases.

En los procesos modernos (i.e. de 1950 a la fecha) el grado de agitación utilizado en la nitración de anillos aromáticos es incluso violenta.

Podemos llamar a este fenómeno Reacción homogénea en fases separadas.

Es frecuente en la industria encontrar reacciones líquido-líquido en las cuales el reactivo A es altamente soluble en la fase a , reacciona con el componente B , que es altamente soluble en la fase b . Las dos fases son prácticamente inmiscibles entre sí, y el producto R es altamente soluble en la fase a mientras que el producto S es altamente soluble en la fase b . La reacción puede ocurrir de forma homogénea en ambas fases. Si el grado de agitación es efectivo, se puede alcanzar un equilibrio entre la distribución de los componentes en ambas fases.

Para la reacción general:



la rapidez de reacción esta expresada por las siguientes ecuaciones, si se sigue un mecanismo simple de segundo orden:

$$r_a = k_a [a_{,1a} a_{Ba}] \text{ en la fase } a. \quad (1)$$

$$r_b = k_b [a_{,1b} a_{Bb}] \text{ en la fase } b. \quad (2)$$

Donde:

a : actividad

r : moles de A transformadas por unidad de tiempo por unidad de volumen de una fase individual.

k : constante de rapidez cinética.

Los subíndices a, b , se refieren a las fases a y b respectivamente.

Los subíndices A, B , se refieren a los reactivos A y B respectivamente.

Si la agitación del sistema es suficiente para mantener una distribución equilibrada, la actividad de cada componente en la fase donde es poco soluble puede ser expresada en función de la actividad de la fase donde es altamente soluble, de esta forma:

$$a_{,1b} = K_{,1} a_{,1a} \quad (3)$$

$$a_{Ba} = K_B a_{Bb}$$

Donde $K_{,1}$, K_B , son los coeficientes de distribución de A, B .

Si se sustituyen las ecuaciones (3) en (1) y (2) y cada término de actividad se expresa como el producto del coeficiente de actividad por la fracción mol correspondiente se obtiene:

$$r_a = k_a (x_{,1a} \gamma_{,1a} x_{Bb} \gamma_{Bb} K_B) \quad (4)$$

$$r_b = k_b (x_{,1a} \gamma_{,1a} x_{Bb} \gamma_{Bb} K_{,1}) \quad (5)$$

La ecuación general de reacción puede expresarse como la suma de las dos ecuaciones anteriores, ponderada por el volumen de cada fase:

$$r_x = x_{Aa} \gamma_{Aa} x_{Bb} \gamma_{Bb} (V_a k_a K_B + V_b k_b K_{,1}) \quad (6)$$

79
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Donde V'_a y V'_b representan el volumen fraccionario de las fases respectivas, de esta forma:

$$V'_a + V'_b = I$$

Consideraremos para efecto de este trabajo a a como la fase ácida y b como la fase orgánica. Asimismo A representa el ácido nítrico, y B el benceno.

Comúnmente, como podría aplicarse en nuestro caso para una solución aproximada, el volumen de la fase orgánica es despreciable en comparación con la fase acuosa y puede despreciarse el segundo término. Sin embargo, para un cálculo más riguroso, como el que se plantea en este trabajo, se utilizan ambos términos, y se introduce la siguiente definición:

$$K' = \frac{k_b K_A}{k_a K_B}$$

en la cual todos los términos involucrados son constantes para una situación dada.

Rearreglando la ecuación general obtenemos la siguiente expresión que representa un sistema de reacción homogénea de segundo orden, irreversible, de dos fases inmiscibles con agitación eficiente:

$$r = k \cdot x_{Aa} \gamma_{Aa} x_{Bb} \gamma_{Bb} (V_a + V_b K') \quad (7)$$

Donde k es la constante de rapidez observada definida por la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + A$$

y r es la rapidez de reacción definida de la siguiente forma:

$$r = -\frac{\partial x_1}{\partial \theta}$$

donde x_1 es la fracción mol de ácido nítrico en el sistema.

Experimentos realizados por Lewis y Suen⁵, para la nitración del benceno indican que el coeficiente de actividad del benceno, γ_{Bb} , es directamente proporcional a la concentración tanto de benceno como de nitrobenzénico en la fase orgánica. Un análisis independiente de los datos obtenidos indica que la siguiente curva describe el coeficiente de actividad del benceno con una correlación de 0.99959 a cualquier temperatura, ya que este es prácticamente independiente de aquella, y para concentraciones de ácido nítrico dentro de un rango del 2 al 10% en peso de la fase ácida.

⁵Lewis, W.K., Suen, T.J., Ind. Eng. Chem., 32, 1095 (1940)

La ecuación obtenida por Lewis y Suen es la siguiente:

$$\gamma_{Bb} = 1 + 62 \cdot x_{1a} \cdot x_{2b}^{(1+40x_{1a})}$$

La ecuación anterior pierde su confiabilidad cuando la concentración de ácido nítrico excede el 15%.

Por otra parte, la figura 1 del apéndice 3, muestra que para la mezcla sulfonítrica típica, el coeficiente de actividad del ácido nítrico puede considerarse igual a 1.0 para el rango de reacción.

Lewis y Suen encontraron también que las constantes que afectan a la ecuación de Arrhenius para el benceno, si las unidades de concentración son fracción mol, las de energía calorías, y las de volumen litros:

$$\begin{aligned} K' &= 0.14 \\ E_a &= 16,150 \\ A &= 25.22 \end{aligned}$$

Las ecuaciones y constantes anteriormente mencionadas han sido corroboradas en variedad de experimentos obteniendo resultados aceptables,⁶ como se muestra en la figura 2 del apéndice 3.

⁶Ross, S.D., Markarian, M., Schwarz, M., J. Am. Ch. S. 75, 4967. (1953)

V.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE PARÁMETROS DEL SISTEMA DE REACCIÓN.

Un análisis de sensibilidad de parámetros, es una herramienta, que, por medio de simulación, utilizando ecuaciones matemáticas, nos permite discernir los resultados que se obtienen de variaciones en el sistema.

De esta forma, al analizar un reactor químico, podemos obtener resultados muy valiosos a partir de variaciones en las condiciones de las corrientes de entrada, específicamente temperatura, presión y composición; y en las condiciones de reacción, isothermicidad, adiabaticidad, grado de agitación.

Para el proceso que estamos analizando, un estudio de este tipo, una vez que se conocen las ecuaciones que rigen la cinética, resulta prácticamente obligado. Esto debido a que la modificación de un proceso en su parte termodinámica puede resultar en variaciones indeseables en el sistema de reacción, que pueden representar condiciones potencialmente peligrosas o productos de reacción indebidos.

En este estudio particularmente se estudiaron los siguientes factores:

- **Factibilidad de operación del reactor:**

Los reactores de tanque continuo agitado se rigen por dos curvas: la del balance de materia, que expresa en términos de la temperatura necesaria para obtener una constante de rapidez de reacción determinada, la conversión alcanzada; y el balance de energía que expresa en términos de la temperatura necesaria para absorber el calor generado por la reacción y el calor específico de la mezcla reaccionante, la conversión alcanzada.

La operación del reactor es solo factible en los puntos de cruce de ambas curvas donde la curva del balance de materia tenga una primera derivada, es decir una pendiente, menor a uno y mayor a cero. Esto se explica con detalle más adelante.

- **Temperatura de alimentación al reactor:**

En un reactor de tanque continuo agitado, la temperatura de alimentación rige la temperatura final que se ha de alcanzar al final de la reacción así como la conversión.

Del análisis de esta variable se obtienen la conversión máxima alcanzable en el reactor, así como la temperatura final. De estas depende la factibilidad de operación del reactor en base a productividad y riesgos potenciales.

- **Composición de la mezcla sulfonítrica:**

Aunque durante casi cuatro décadas se ha estudiado el efecto de la composición de la mezcla sulfonítrica en la reacción, y se ha propuesto una composición preferente para la misma, es necesario realizar este análisis para entender mejor los posibles acontecimientos en el caso de variaciones en la materia prima y para el diseño de los sistemas de control más adecuados para el reactor.

De este análisis se obtienen las composiciones y temperaturas finales para diferentes composiciones de la mezcla inicial.

- **Exceso del compuesto aromático en la nitración:**

Con el fin de evitar una producción excesiva de di y trinitrobenceno, así como de fenoles debido al aumento de temperatura propuesto, se utiliza un exceso de benceno mayor al propuesto por las patentes de las compañías licenciatarías del proceso tradicional. Es necesario por esta razón el analizar las consecuencias que este 20% de exceso utilizado pudieran reportar.

V.2.A Procedimiento de cálculo.

Esta sección explica detalladamente el procedimiento de cálculo que se siguió para obtener las curvas que describen el comportamiento de los reactores utilizados en el proceso.

Suposiciones iniciales:

- Se supone inicialmente que la reacción empieza en el primer reactor, y no en el mezclador en línea. Esta factibilidad es estudiada más adelante.
- Se supone también que la agitación es suficiente en los reactores como para alcanzar una distribución equilibrada entre las fases.
- Se supone que las ecuaciones que rigen los coeficientes de actividad de los reactivos son independientes de la temperatura a las condiciones de reacción.
- El calor específico del sustrato se calcula utilizando reglas de ponderación simples. Se supone que las dos fases se comportan como un sustrato común a lo largo de la reacción.
- El calor generado por la reacción es independiente de la temperatura en el rango estudiado.

- Se aproximó a cero el calor de mezclado del nitrobenzeno con ambas fases reaccionantes, ya que experimentalmente fue indetectable dentro de un rango considerable de composiciones.
- El término de volumen parcial de las fases que se incluye en la ecuación de cinética de la reacción se tomó como el promedio del volumen a la temperatura inicial y final de la misma.
- Se consideró la densidad independiente de la presión en el rango estudiado.

A continuación se presenta el algoritmo básico para la realización de los cálculos.

1. Se obtuvieron las ecuaciones que describen la cinética de la reacción en términos del ácido nítrico. Para tal efecto se encontraron las funciones que describen el comportamiento de los coeficientes de actividad del benceno y su fracción mol en el sistema en término de la fracción mol de ácido nítrico. El procedimiento de cálculo es el siguiente:

$$x_{Bb} = \frac{n_{Bb}}{n_{Tb}}$$

$$n_{Tb} = n_{Tb}^0 - n_{Bb} \text{ reaccionantes} + n_{Sb} \text{ formadas}$$

$$n_{Bb} \text{ reaccionantes} = n_{Sb} \text{ formadas}$$

$$n_{Bb} = n_{Bb}^0 - n_{Sb} \text{ formadas}$$

$$n_{Sb} \text{ formadas} = n_{Aa}^0 - n_{Aa}$$

$$n_{Aa}^0 = x_{Aa}^0 n_{Ta}$$

$$n_{Sb} \text{ formadas} = x_{Aa}^0 n_{Aa}^0 - x_{Aa} n_{Aa}$$

$$n_{Aa} = n_{Aa}^0 - n_{Aa} \text{ reaccionantes} + n_{Ra} \text{ formadas}$$

$$x_{Bb} = \frac{n_{Bb}^0 - n_{Ta}^0 (x_{Aa}^0 - x_{Aa})}{n_{Bb}^0}$$

$$x_{Bb} = 1 - \frac{n_{Ta}^0}{n_{Bb}^0} (x_{Aa}^0 - x_{Aa})$$

Donde:

x_{Bb} : Fracción mol de benceno en la fase orgánica, b .

x_{Bb}^0 : Fracción mol inicial de benceno en la fase b .

n_{Ta}^0 :	Moles totales iniciales en la fase ácida, α .
x_{Aa}^0 :	Fracción mol inicial de ácido nítrico en la fase α .
n_{Aa} reaccionantes:	Moles de ácido nítrico que han reaccionado.
n_{Sb} formadas:	Moles de nitrobenceno que se han formado.
n_{Bb} reaccionantes:	Moles de benceno que han reaccionado.
n_{Rb} formadas:	Moles de Agua formadas.

Es importante aclarar que las ecuaciones descritas anteriormente solo son válidas siempre y cuando la cantidad de benceno y nitrobenceno que se diluyen en la fase acuosa sea despreciable. De esta misma forma, la cantidad de ácido sulfúrico y ácido nítrico que pasan a la fase orgánica deben ser igualmente pequeños.

Estudios realizados experimentalmente a diferentes temperaturas y concentraciones demostraron que, en el rango descrito en este trabajo, se cumplen las premisas anteriores.

Por esta razón, podemos escribir la ecuación (7) como:

$$r = k \cdot x_{Au} \gamma_{Aa} x_{Bb} \gamma_{Bb} \quad (7A)$$

siempre y cuando la agitación entre las fases sea vigorosa.

Las ecuaciones anteriormente mencionadas nos llevan a encontrar una expresión, cabe mencionarlo, algo complicada que describe el comportamiento de la rapidez de reacción que depende de la fracción mol de ácido nítrico en todos los términos, incluyendo el coeficiente de actividad del benceno.

2. El balance de materia que define a un reactor de tanque continuo agitado, está descrito por las siguientes ecuaciones, siempre y cuando el flujo volumétrico de entrada y salida sean iguales, condición que se lleva a efecto, ya que el ácido

sulfúrico que constituye el principal componente en volumen de la mezcla reaccionante no sufre cambio alguno:

Se define el tiempo de residencia del reactor como:

$$\theta = \frac{V}{Q}$$

Donde:

V = Volumen del reactor.

Q = Flujo total volumétrico.

$$Q(C_0 - C_f) + r \cdot V = 0$$

Donde:

r = Rapidez de reacción observada.

C_0 y C_f = Concentraciones de reactivo a la alimentación y salida.

de esta forma,

$$C_0 - C_f = -r \cdot \theta$$

Arreglando términos en la ecuación, y sustituyendo concentraciones por conversión se obtiene la siguiente expresión:

$$r = \frac{C_0(1-x)}{\theta}$$

Donde:

x = Conversión.

En la ecuación anterior debe sustituirse la expresión para la rapidez de reacción de nuestro proceso, efecto que no se lleva a cabo por que resultaría impráctico dado lo complejo de dicha expresión, y se despeja la constante de rapidez de reacción.

3. Se escoge un tiempo de residencia en el reactor, y se procede a calcular el valor de la constante de rapidez de reacción. Por medio de la ecuación de Arrhenius, y con el valor de dicha constante, se obtiene la temperatura de salida del reactor.

4. Se construye la curva que describe el balance de materia del reactor, graficando en las ordenadas la conversión (o fracción mol) y en las abscisas la temperatura.

5. A continuación, por medio de las siguientes ecuaciones se construye sobre la gráfica anterior la correspondiente al balance de energía:

$$Q_{Rx} = \Delta H_{Rx} \cdot n_{Aa \text{ reaccionantes}}$$

$$n_{Aa \text{ reaccionantes}} = n_{Ta}^0 \cdot x_{1a}^0 - n_{Ta}^0 \cdot x_{1a}$$

$$Q_{Abs} = mC_p \Delta T = n_{Tab} C_{p \text{ molar}} \Delta T$$

$$Q_{Rx} = Q_{Abs}$$

$$T^0 = T^0 + \frac{\Delta H_{Rx} \cdot n_{Aa \text{ reaccionantes}}}{n_{Tab} C_{p \text{ molar}}}$$

$$T^0 = T^0 + \frac{\Delta H_{Rx} \cdot n_{Ta}^0 (x_{1a}^0 - x_{1a})}{n_{Tab} C_{p \text{ molar}}}$$

Donde:

Q_{Rx} : Calor generado por la reacción.

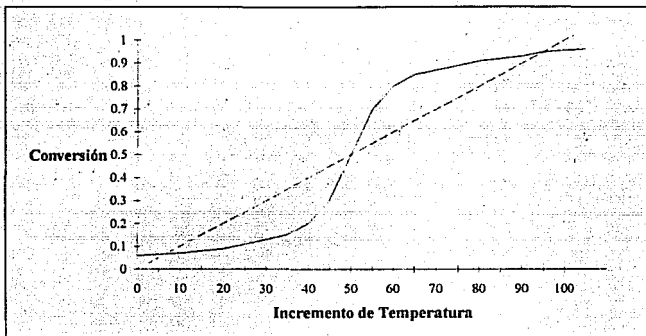
Q_{Abs} : Calor absorbido por el sistema.

T^0 : Temperatura final de la reacción.

T^0 : Temperatura inicial, de alimentación al reactor

n_{Tab} : Moles totales en el sistema.

Al graficar la expresión que describe el balance de energía, superponiéndola a la curva del balance de materia, se obtiene una figura de este tipo:



El eje de las abscisas representa en este caso un incremento de temperatura con respecto a una temperatura de entrada, sin embargo puede construirse de igual forma con valores absolutos.

La línea recta de esta figura representa el balance de energía. Esta línea será recta si y solo si el calor específico y la entalpía de reacción son independientes de la temperatura, o se pueden considerar así para el intervalo estudiado. El origen, punto de donde parte esta línea, representa un incremento de temperatura con respecto a la alimentación de cero, es decir representa la entrada al reactor.

En la figura, los puntos de cruce entre las dos curvas, representan los puntos de operación potencialmente posibles, ya que es en dichos puntos donde se satisface tanto el balance de materia como el de energía.

Sin embargo, no se puede operar el reactor en cualquiera de los tres puntos. El punto de cruce intermedio, que en este caso se encuentra en el 0.5 de conversión, no es un punto de operación estable. Los puntos extremos, a diferencia de este, si lo son.

Imaginemos la operación de un reactor. En cualquier punto diferente a los de cruce, a una temperatura T_1 , corresponde una conversión en la curva del balance de materia (curva en forma de S), ya que esta temperatura hace que la constante cinética tome un valor determinado. A esta conversión, corresponde otra temperatura, T_2 , situada sobre la curva que representa el balance de energía. A esta nueva temperatura, corresponde una nueva conversión en la curva del balance de materia.

En los cruces entre las curvas, a una temperatura corresponde solo una conversión.

En caso de existir una pequeña variación de temperatura en la operación del reactor, digamos que esta disminuya un par de grados, si estamos operando en el primer punto de cruce, a la temperatura menor a la del punto de operación corresponde una conversión tal en la línea del balance de materia que provoca a su vez un aumento en la temperatura, de acuerdo con la línea del balance de energía, y así paulatinamente hasta que se vuelve a llegar al punto de operación. Lo mismo sucede en el tercer punto.

Sin embargo, en el punto medio, a la temperatura menor corresponde una conversión tal en la curva del balance de materia que provoca un descenso en la temperatura de acuerdo con el balance de energía. Esto hace que a la larga el punto de operación llegue a ser de la extrema izquierda.

Por otra parte, en la inmensa mayoría de los casos, el punto de la extrema izquierda representa una conversión sumamente pobre, en nuestro ejemplo es de tan

solo 0.1 por ciento o menos. Al contrario, el punto de la extrema izquierda representa una conversión de más del 90%.

El análisis de este tipo de gráficas construidas utilizando diferentes concentraciones y temperaturas de alimentación al reactor son la base para el concluir sobre la variaciones en los parámetros de este.

V.2.B Casos Analizados.

Con el fin de realizar un estudio que resultara completo, se utilizaron varios tiempos de residencia para diferentes composiciones de la mezcla reaccionante y sobre estos se analizaron diferentes temperaturas de entrada al reactor.

Para todos los casos, se construyeron las curvas hasta una conversión de ácido nítrico cercana a uno, aunque claramente este no es el caso del proceso. En el proceso se utilizan tres reactores: La conversión en el primero es de 0.8, en el segundo se alcanza 0.9 y en el último 0.995. Este caso fue analizado por separado para cumplir con la simulación del proceso.

Con el fin de obtener un análisis objetivo, se calculó cada reactor de forma independiente, y posteriormente, se utilizaron los resultados obtenidos para construir tablas y gráficas que nos permiten analizar la importancia de cada una de las variables involucradas, en específico, temperatura de alimentación, tiempo de residencia y concentración de reactivos.

Las pruebas realizadas incluyen los siguientes sistemas:

- Reactor utilizando la mezcla típica de reacción con un exceso típico del 10% estequiométrico de benceno sobre ácido nítrico. Se calcularon reactores utilizando tiempos medios de residencia de 0.1, 0.2 y 0.05 horas. El propósito de analizar este reactor es como punto de referencia para el análisis de las variaciones propuestas en el proceso. Este reactor, operado hasta una conversión del 80% es equivalente al primer reactor en el proceso tradicional.
- Reactor utilizando la composición típica de la mezcla ácida y un 20% de exceso de benceno estequiométrico sobre el ácido nítrico. Para este caso se calcularon reactores para tiempos de residencia equivalentes a los anteriores.

Este reactor es el prototipo a utilizar en el proceso nuevo, operado al 80% de conversión con respecto al ácido nítrico, representaría el primer reactor de una cascada equivalente a la del proceso tradicional. El propósito de análisis de este reactor es comprobar la factibilidad de operar el proceso nuevo utilizando un exceso de benceno de dicha magnitud.

- Reactor utilizando un 20% de exceso de benceno estequiométrico con respecto al ácido nítrico y una mezcla ácida deshidratada, consistiendo básicamente en ácido nítrico y ácido sulfúrico. El análisis de este reactor muestra cualitativamente la ocurrencia en caso de una disminución en el contenido de agua en la mezcla reaccionante.
- Reactor utilizando un 20% de exceso de benceno y la cantidad necesaria de ácido sulfúrico para disociar completamente el ácido nítrico. Este reactor utiliza el doble en cantidades molares de ácido sulfúrico que de ácido nítrico, proporcionando el sustrato necesario para la formación del ion nitronio. Tiene como propósito el ilustrar el comportamiento en el caso de un descenso drástico en la cantidad de ácido sulfúrico en la mezcla sulfonítrica.

Para cada uno de los reactores mencionados anteriormente se obtuvieron las temperaturas de admisión al reactor necesarias para obtener un 99.95% de conversión de ácido nítrico, simulando así el sistema completo de reacción y las necesarias para obtener una conversión del 80%, simulando así el primer reactor de la cascada de tanques en un sistema semejante al del proceso tradicional.

Para todos los cálculos se utilizaron las ecuaciones en la forma más completa posible, incluyendo todos los términos que describen los coeficientes de actividad así como el calor específico.

Para la mezcla tradicional, al igual que para la mezcla ácida típica utilizando un 20% de exceso de benceno, se realizaron un análisis completos que incluyen tres reactores, en los cuales se considera la cascada de reacción completa. Esto se hizo con el fin de obtener las condiciones de los efluentes de la reacción para completar la simulación de los procesos, además de que permitió comparar prácticamente los efluentes de la reacción típica contra los de las innovaciones planteadas.

V.2.C Resultados.

Esta sección presenta los resultados cualitativos de las diferentes condiciones de operación de los reactores analizados.

El análisis realizado se basó principalmente en las condiciones de operación estables del reactor, así como en la composición de los efluentes del mismo.

El apéndice 4, muestra en detalle los cálculos pertinentes realizados, así como las gráficas cuantitativas de cada uno de los reactores anteriormente descritos.

Las figuras que se presentan a continuación utilizan los datos reportados en dicho apéndice y tienen por objeto relacionar variables que afectan el comportamiento del reactor y verificar su importancia.

Es importante mencionar que los análisis que se realizan para el reactor del proceso nuevo son equivalentes en forma a los demás reactores, no así los valores absolutos de conversión, temperatura, tiempo de residencia, etc.

I. Efecto del tiempo de residencia.

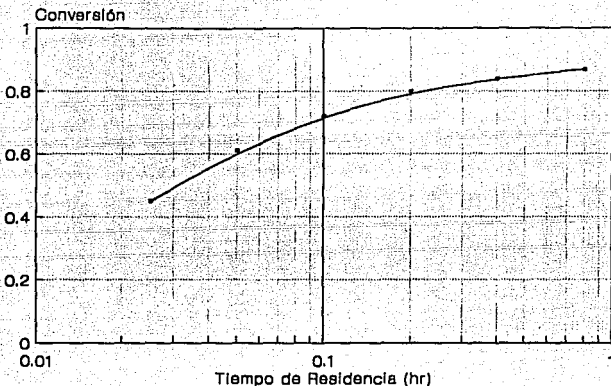
El tiempo de residencia del reactor es una medida de las dimensiones del mismo y está definido como el cociente entre el flujo másico (que se supone constante a lo largo de la reacción) y el volumen total del reactor.

El tiempo de residencia afecta de manera directa a la conversión, sin embargo no de manera proporcional. Es decir, un aumento del 100% en el tiempo de residencia no necesariamente produce el doble de conversión

Este análisis se realizó utilizando el reactor del proceso nuevo, es decir, utilizando la mezcla sulfonítrica típica y un exceso de benceno del 20%; y tiene como propósito analizar el efecto del tiempo de residencia sobre la conversión de ácido nítrico.

Tiempo de Residencia (hr)	Conversión de HNO_3 (a 384°K)
0.025	0.45
0.05	0.61
0.1	0.72
0.2	0.80
0.4	0.84
0.8	0.87

Efecto del Tiempo de Residencia sobre la conversión de Acido Nítrico



Como puede observarse en la gráfica anterior, el aumento en la conversión con respecto al aumento en el tiempo de residencia, si la temperatura de reacción se mantiene en los diferentes reactores, declina significativamente cuando este excede las 0.2 hr. Duplicando el volumen del reactor, de 0.2 hr de tiempo de residencia a 0.4 hr, se obtiene solamente un aumento del 5% en la conversión de reactivo (de 0.8 a 0.84), por lo tanto, este hecho, resulta económicamente ilógico.

Es evidente, de acuerdo con la gráfica, que utilizar cualquier tiempo de residencia sobre las 0.2 hr tendrá un efecto prácticamente insignificante sobre la conversión de reactivo, para una temperatura de reacción determinada.

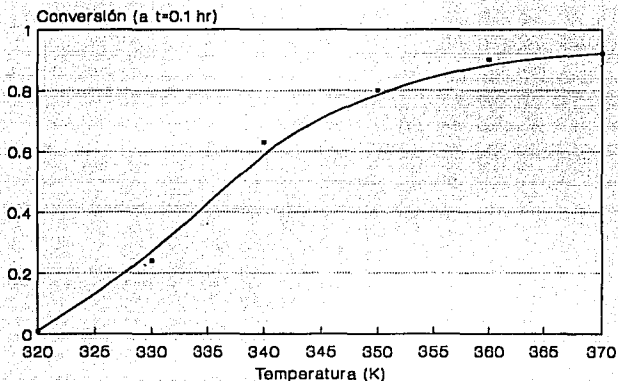
2. Efecto de la temperatura de alimentación al reactor.

De acuerdo con lo ilustrado al inicio de este capítulo, para un reactor determinado, existe un punto de operación isotérmico para una determinada temperatura de entrada, siempre y cuando exista un punto de operación estable. De esta forma, existirán varias condiciones de alimentación que redundaran en temperaturas de reacción y conversiones diferentes.

En este punto pretendemos encontrar la importancia de la temperatura de entrada al reactor sobre la conversión del ácido nítrico.

Temperatura de Alimentación ($^{\circ}\text{K}$)	Conversión de HNO_3 (a $\theta = 0.1\text{hr}$)
320	0.01
330	0.24
340	0.63
350	0.80
360	0.90
370	0.92

Efecto de la Temperatura de Alimentación sobre la conversión de Acido Nítrico



En la gráfica podemos observar que la conversión presenta una relación peculiar con respecto a la temperatura de alimentación, presentando el efecto más dramático entre los 330 y los 350°K, volviéndose asintótica la curva, y por lo tanto menor el efecto por debajo y por encima de este intervalo.

A partir de los 360°K la curva se vuelve cada vez más horizontal, lo que indica que la conversión adicional producida por un gran aumento de temperatura es muy pequeña. Resulta por lo tanto injustificable el trabajar a temperaturas de alimentación mayores a los 370°K (210°F), ya que el riesgo de manejar productos tan inflamables y corrosivos como los utilizados en este proceso pesa más que un ligero aumento en la conversión.

3. Efecto del Exceso de Benceno utilizado.

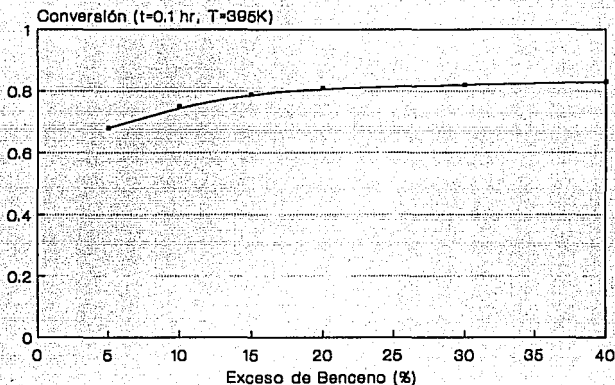
Como ya se vio anteriormente, la cinética de la reacción es de segundo orden, de grado uno con respecto al ácido nítrico, y de grado uno con respecto al benceno. De esta forma, resulta evidente que al existir una mayor concentración de benceno en la corriente de alimentación al reactor, la conversión será mayor para ciertas condiciones de operación determinadas.

El exceso de benceno produce también una reducción en la formación de subproductos indeseables. Sin embargo, no se cuenta con las relaciones cinéticas que describen la formación de dichos subproductos, y por lo tanto el análisis no se realiza en este sentido.

Se pretende en este caso, encontrar el efecto del exceso de benceno en la conversión de ácido nítrico para un reactor determinado operando a una temperatura dada.

Exceso de Benceno (% c.r.a. HNO_3)	Conversión de HNO_3 ($\theta = 0.1\text{h}$ y $T_{op} = 395^\circ\text{K}$)
5%	0.68
10%	0.75
15%	0.79
20%	0.81
30%	0.82
40%	0.83

Efecto del Exceso de Benceno sobre la conversión de Acido Nítrico



Como puede observarse en la figura anterior, el exceso de benceno afecta positivamente a la conversión en el rango del 10 al 20%, declinando su importancia para valores superiores. Este efecto se debe a que, al ser la reacción un fenómeno interfacial en este proceso, la ecuación de rapidez está descrita en base a la composición de cada fase por separado, y en todos los casos, la fracción mol del benceno en la fase orgánica es igual a uno, disminuyendo conforme se produce el nitrobenzeno. Al final de la reacción, cuando un mayor exceso de benceno provocaría una concentración más elevada con respecto al nitrobenzeno generado, la concentración del ácido nítrico ha declinado de tal forma en su propia fase, que opaca el efecto de la concentración del reactivo orgánico, pues la reacción se hace paulatinamente mas lenta conforme el ácido se agota.

De la gráfica anterior podemos concluir que resulta impráctico utilizar un exceso de benceno mayor al 20%, ya que el pequeño aumento en la conversión no justifica de ninguna forma la mayor carga en el proceso de purificación del producto.

4. Composición de la mezcla ácida.

Con el fin de realizar el análisis del efecto de la composición de la mezcla ácida en el sistema, se diseñaron, adicionalmente a los reactores tradicionales, un reactor en el cual la mezcla ácida tiene un bajo contenido de ácido sulfúrico y un segundo, en el cual la cantidad de agua es pequeña. Los cálculos y explicación de estos equipos se encuentra en el apéndice 4.

De los cálculos y gráficas anteriores, aunados a los localizados en el apéndice 4, se obtienen los siguientes resultados de aplicación práctica:

1. Exceso de Benceno:

La utilización de un exceso del compuesto aromático en general, no solo del benceno, siempre y cuando la ecuación que controla la cinética y las demás condiciones de reacción sean semejantes, cuando este exceso no sea menor al 5% y no sea mayor al 25%, en cuyo caso se requeriría de equipos mucho más grandes y la operación se encarecería, especialmente la separación del producto; no presenta efectos importantes nocivos para la reacción. Por el contrario, utilizar un exceso importante de reactivo aromático (digamos del 20 al 25%) permite que la reacción se lleve a cabo a temperaturas relativamente menores y evita, de acuerdo con datos empíricos, la formación de compuestos dinitrados y fenoles.

Por otra parte, utilizar un exceso mayor de benceno contribuye a mantener la temperatura baja en los reactores, actuando como buffer de calor. Este calor es útil en la separación del producto.

Si se utiliza un exceso no mucho mayor al 10%, por ejemplo de un 15 a un 20%, el efecto global sobre la reacción es mínimo, ya que aunque la rapidez de reacción sí se ve afectada, la cantidad de benceno relativamente a la de ácido sulfúrico por ejemplo, es muy pequeña, y el efecto final global es de apenas una reducción en unos 10°C en la temperatura de operación del reactor. El efecto importante es la minimización, como ya se mencionó antes, de la formación de dinitrados.

En aquellos casos en los que el reactivo aromático no sea fácilmente recuperable, y requiera métodos de separación como extracción en grandes

escalas, no es recomendable utilizar un exceso grande del mismo, ya que el proceso se encarecería visiblemente. Este factor haría entonces imposible el trabajo a temperaturas mas altas sin correr el peligro de una alta producción de compuestos dinitrados o fenoles, y por lo tanto este trabajo no aplica a compuestos aromáticos altamente solubles en agua o en ácido sulfúrico, ya que es en estos casos que se necesitarían métodos de separación mas caros y complicados.

El mayor problema que existe en una alta obtención de compuestos dinitrados y fenoles radica en su alta toxicidad y explosividad, factores que hacen imposible su separación por destilación por ejemplo, ya que en los fondos de la torre se tendría una excesiva concentración de estos compuestos sometidos a un calentamiento directo.

En resumen, es conveniente utilizar un exceso de compuesto aromático, tan grande como la economía de la separación y recirculación del mismo en el proceso lo permita.

2. Concentración de ácido sulfúrico en la mezcla ácida.

El ácido sulfúrico tiene una serie de funciones importantes en la mezcla de reacción.

En primer lugar cataliza directamente la reacción, produciendo el ion NO_2^+ mediante la reacción ácido-base con el ácido nítrico. Para esto se requiere por lo menos una molécula de ácido sulfúrico por cada una de ácido nítrico, ya que aunque el ácido nítrico al actuar como base libera una partícula de radical oxhidrilo, OH^- , y en teoría, el ácido sulfúrico puede liberar dos partículas de ion hidronio, H^+ , por molécula, solo el primero es lo suficientemente ácido para reaccionar con el ácido nítrico.

En segundo lugar, el ácido sulfúrico en su carácter de deshidratante bloquea al agua formada por la reacción, de forma que no ocurran reacciones alternas por tener agua en exceso y evitar la reacción en sentido contrario, que es de por sí difícil que ocurra. Para esto se requiere una molécula de ácido sulfúrico adicional por cada una de agua que se forme.

Realizando el balance de materia apropiado, vemos que hacen falta por lo menos dos moléculas de ácido sulfúrico por cada una de ácido nítrico, si se supone que este reacciona por completo, que es prácticamente lo que sucede en este sistema.

En la mezcla típica se utiliza cuatro veces más el sulfúrico que en realidad se requiere para cumplir con la reacción. Esto por las siguientes razones.

En primer lugar, cuando solo se cuenta con la cantidad indispensable de ácido sulfúrico para lograr el equilibrio ácido-base con el ácido nítrico, éste se vuelve lento, e incluso, el paso determinante de la reacción, lo que justificaría tener un exceso 2 a 1 de sulfúrico con respecto al nítrico.

Sin embargo, al utilizar un exceso de este tipo, el calor específico se

aproxima al del agua ($1.0 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$) y no al del ácido sulfúrico, ($0.5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ a una composición del 60% en peso); además la masa total de la mezcla reaccionante es mucho menor. Esto ocasiona que la pendiente de la recta que representa el balance de energía sea mucho menor. Físicamente esto implica que el medio es capaz de recibir menos energía del sistema de reacción por unidad de temperatura. El resultado es que para una temperatura de entrada y una conversión deseada equivalentes, la temperatura de operación del reactor cuando se utiliza una concentración de ácido sulfúrico mucho menor será mucho más alta.

En el proceso tradicional, la temperatura final podría ser aceptable sin significar riesgos excesivos, sin embargo, en el proceso propuesto, que de por sí utiliza temperaturas mucho más altas, esto resulta inadmisibile.

Esto aunado a que el ácido sulfúrico a concentraciones entre 50 y 20% es prohibitivamente corrosivo, especialmente a altas temperaturas, hace que disminuir la cantidad de ácido sulfúrico en la reacción merezca una rotunda negación.

Por otra parte, un aumento en la concentración de sulfúrico resulta ya impráctica en función del volumen del mismo que sería necesario manejar y no presentaría ningún beneficio para la reacción, ya que cuando el exceso de sulfúrico es suficiente, el paso que controla la reacción es la adición del ion nitronio al anillo bencénico, como ya fue explicado en la primera parte de este trabajo.

En resumen, un aumento en la concentración del ácido sulfúrico no representa ningún beneficio apreciable, mientras que hace mas caro y peligroso el manejo de las mezclas; una disminución importante en la misma lejos de representar un beneficio, es una situación potencialmente riesgosa que debe ser

evitada a toda costa. La concentración de sulfúrico deberá ajustarse a lo que pide la patente de American Cyanamid, entre un 64 y un 72% en peso.

3. Concentración de agua en la mezcla reaccionante:

El agua juega un papel importante en la transferencia de calor. Utilizar de un 30 a un 35% de agua en la mezcla ácida tiene como objeto que el calor específico de la misma sea $0.5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ y no $0.3 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ correspondiente a una mezcla 70-30 en peso de ácido sulfúrico-ácido nítrico. Análogamente a lo sucedido en el primer caso explicado en el inciso anterior, en este caso la pendiente de la recta se haría mucho mayor, ya que la masa total de la mezcla aumentaría al tiempo en que disminuye el calor específico. Esto físicamente significa que el aumento de temperatura causado por la transferencia de calor generado por la reacción es mucho menor, y de esta forma, el calentamiento previo requerido para alcanzar cierta conversión es mayor.

Otro aspecto, quizás más importante, es que la reacción bajo estas condiciones se lleva a cabo de una forma extremadamente rápida, incluso violenta y podría causar una pérdida de control del reactor, aunada a una producción excesiva de dinitrobenceno y fenoles.

Por otra parte, si la concentración de agua en el sistema aumentara desmedidamente, se obtendría un caso similar al explicado en el primer caso del párrafo anterior, donde el aumento de temperatura será mayor. Por otra parte un exceso de agua podría desplazar la reacción hacia un equilibrio indeseable, al ser insuficiente la cantidad de ácido sulfúrico para bloquear toda el agua presente.

En resumen, la concentración de agua no es tan drásticamente importante como las de el ácido nítrico, sulfúrico y del benceno, sin embargo, deberá

mantenerse dentro de ciertos límites para mantener el control y el funcionamiento óptimo del reactor.

4. Concentración de ácido nítrico.

Basándonos en las conclusiones obtenidas de los análisis anteriores, el ácido nítrico deberá tener una concentración pequeña con respecto a la del ácido sulfúrico, la décima parte aproximadamente, para que este último actúe como receptor de calor y bloqueador del agua formada, además de facilitar la formación del ion nitronio. El ácido nítrico no debe encontrarse en exceso con respecto al benceno a altas temperaturas, ya que así se favorecería enormemente la producción de compuestos dinitrados.

V.2.D Conclusiones.

En base a los cálculos realizados, y tomando en cuenta la información empírica y experimental publicada podemos concluir:

- La reacción de nitración del benceno es un proceso interfacial, y en este sentido, una agitación eficiente, que tiene como propósito elevar al máximo el área de transferencia de masa, es fundamental.
- El tiempo de residencia del reactor debe encontrarse, en general, entre las 0.05 hr y las 0.2 hr. Un tiempo de residencia menor provoca una conversión muy pequeña en cada reactor, por lo que se necesitaría un número mayor de tanques. Por otra parte, un tiempo de residencia mayor no contribuye significativamente al aumento de conversión de los reactivos y si contribuye al costo total de instalación, mantenimiento y operación de la planta.
- La temperatura de alimentación no deberá exceder los 220°F. Alimentar los reactivos a una temperatura mayor no implica que se logrará una conversión mayor, y presenta de por sí un riesgo potencial para la operación de la planta. Si la temperatura es mucho menor (< a 160°F), la conversión en el primer reactor es muy pequeña, lo que implicaría la utilización de tanques adicionales para lograr la conversión final deseada.
- Es importante utilizar un exceso de benceno entre el 10 y el 20% con el fin de evitar la producción excesiva de compuestos polinitrados y nitrofenoles. Un exceso mayor de benceno no favorece de manera relevante la rapidez de la reacción, y sin embargo si encarece la purificación del producto.

V.3 ANÁLISIS DE FACTIBILIDAD PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE UN REACTOR TUBULAR.

Un reactor tubular es una sección cilíndrica donde se lleva a cabo una reacción en el seno de un fluido que tiene flujo de pistón. A lo largo del reactor la composición de la mezcla reaccionante va cambiando, sin embargo, en el sentido radial del mismo, la composición es constante. El reactor tubular se comporta como una serie de reactores continuos infinitamente pequeños, siendo cada uno de estos reactores una posición a lo largo del reactor, de volumen igual al área transversal del tubo multiplicada por un diferencial de longitud.

El reactor tubular adiabático no es una entidad isotérmica, a diferencia de los reactores de tanque continuo, que como ya se vio operan en un punto de temperatura y conversión constantes. A lo largo del reactor se conduce un perfil de temperatura, proporcional al perfil de concentración producto de la reacción.

Estos factores hacen que el control de un reactor tubular sea sumamente complejo y que industrialmente se encuentren reactores con sistemas externos tanto de enfriamiento como de calentamiento.

Las ventajas de utilizar un reactor tubular residen en la eficiencia del mismo, así como en la facilidad de instalación y operación.

Para este proceso en especial, la utilización de un reactor tubular, fabricado a base de acero con recubrimientos cerámicos por ejemplo, representaría un ahorro significativo por la eliminación de tres tanques de fabricación especial sometidos a altas presiones y construidos de acero inoxidable con recubrimientos de vidrio.

El reactor tubular deberá ser horizontal, ya que las fases cambian su densidad conforme se produce el nitrobenzeno, eliminándose de las corrientes el ácido nítrico y el benceno.

V.3.A Ecuaciones que describen el comportamiento del reactor tubular adiabático.

Si un reactor tubular es operado adiabáticamente, el balance de energía se rige de acuerdo a:

$$n_{Tab} C_{p\text{molar}} \partial T = \Delta H_{Rx} r \partial V$$

y se cumple para cada unidad diferencial de volumen del reactor, que es integrable fácilmente, considerando el calor específico y calor de reacción como constantes en el rango de reacción (consideración que no se hace para el cálculo final).

$$T - T_f = \frac{-\Delta H_{Rx}}{C_{p\text{molar}} n_{Tab}} n_{Aa}(x - 0)$$

donde x es la conversión del ácido nítrico.

La solución de dicha ecuación, simultáneamente con el balance de materia:

$$r = -\frac{\partial x_{Aa}}{\partial \Theta} = k \cdot x_{Aa}^{\gamma_A} x_{Bb}^{\gamma_B}$$

en términos de temperatura y conversión, da como resultado los efluentes a un tiempo dado, o bien, para una conversión dada, el diseño del reactor.

El caso estudiado es el siguiente:

Se alimenta a un reactor tubular adiabático una mezcla sulfonítrica de composición típica y un exceso del 20% de benceno en relación estequiométrica con el ácido nítrico, hasta alcanzar una conversión de este último de alrededor de 99%. El apéndice 4 muestra los cálculos realizados.

El reactor deberá contar con empaque que permita el contacto constante entre las dos fases de reacción.

V.3.B Resultados.

Los resultados obtenidos son en realidad interesantes. Los cálculos del apéndice 4 muestran que puede emplearse un reactor tubular con un tiempo de residencia de 0.1 horas alcanzando una conversión de ácido nítrico de 99.5% y una temperatura de 130°C, si se alimenta la mezcla reaccionante a 92°C. Estos cálculos suponen que el grado de "agitación", o mejor dicho, la turbulencia en el reactor son semejantes a la de los reactores de tanque, lo que asegura una gran área de contacto entre ambas fases.

Evidentemente pueden analizarse muchas otras opciones de sistemas de reactor tubular. Esto representaría de por sí material suficiente para realizar un trabajo de mucha mayor magnitud que el presente.

Es necesario aclarar que el uso de un reactor tubular deberá ser experimentado ampliamente antes de intentar su uso, ya que los internos del mismo y los sistemas de seguridad, deben ser diseñados para evitar sobreconcentraciones y sobrecalentamientos locales y debe contar con sistemas de desalajo sencillos y eficientes.

Es importante mencionar que la principal causa por la cual un reactor tubular no es utilizado en un proceso de este tipo, es la naturaleza inherente de la reacción.

Como se menciona en el capítulo anterior, se encontró experimentalmente que los orgánicos son prácticamente insolubles en la fase acuosa a lo largo del rango de reacción y viceversa. Esto implica que la reacción de nitración de benceno es un proceso que se lleva a cabo en la frontera de las fases o interfase. Es evidente por lo tanto, que cuando el área de transferencia de masa entre las fases es pequeña, es dicha transferencia, y no las ecuaciones de cinética de reacción, la que define la velocidad de nitración. Por el contrario, si se cuenta con una gran área interfacial, la

velocidad de transferencia de masa es mayor que la rapidez de reacción, y es esta última la que controla el proceso.

El problema de la utilización de un reactor tubular reside en que para lograr un área interfacial lo suficientemente grande, se requiere provocar una enorme turbulencia en el conducto, y esto requiere a su vez un flujo volumétrico proporcionalmente alto. En conclusión, para lograr el tiempo de residencia requerido en el reactor, éste deberá tener una longitud muy grande, y proporcionalmente su costo puede resultar prohibitivo.

Adicionalmente, el reactor tubular requiere de sistemas de control especializados, con el fin de evitar sobreconcentraciones locales o cargas térmicas elevadas en zonas del tubo que pudieran causar inflamación o explosión. Como ya se vio anteriormente, el reactor de tanque continuo agitado opera a una temperatura constante y tiene la característica de autocontrolarse en base al balance de materia y energía para operar siempre en un mismo punto, esto hace preferente su utilización en procesos peligrosos como éste.

V.3.C Conclusiones.

El análisis realizado sobre la factibilidad de implementación de un reactor tubular se realizó solo tomando en cuenta la cinética y ecuaciones de energía involucradas, y de ninguna forma es un análisis completo del mismo. Completar este análisis a nivel técnico involucraría estudiar la economía de ambas opciones, así como realizar un análisis exhaustivo de la reacción interfacial. Sería importante analizar también el costo de los materiales utilizados y de los aditamentos necesarios para lograr una homogeneización de las fases de reacción.

Por otra parte, la idea de utilizar un mezclador en línea en vez de tanques para la mezcla ácida y el benceno de alimentación, permitiría continuar la reacción en un reactor de este tipo, eliminando los reactores en cascada, haciendo menor el costo de instalación de la planta.

Sin embargo, dada la naturaleza explosiva de los compuestos orgánicos utilizados, y el carácter corrosivo de la mezcla sulfonítrica a altas temperaturas, el control de la reacción es una parte primordial para la operación correcta y segura del proceso, y en este sentido, como ya se explicó anteriormente se prefiere una cascada de tanques continuos.

VI. ANÁLISIS ECONÓMICO.

VI.1 OBJETIVOS Y PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS ECONÓMICO.

El presente análisis económico tiene como objetivo principal el realizar una comparación tangible entre los costos de instalación, operación y de alguna forma, mantenimiento entre el proceso tradicional de nitración adiabática y el proceso propuesto en las secciones anteriores de este trabajo.

El propósito de este análisis no es de ninguna forma estudiar la factibilidad de instalación de una planta productora de nitrobenzeno.

Con el fin de realizar la comparación entre los procesos se realizó el diseño de los equipos modificados en los procesos, como son los enfriadores de ácido sulfúrico y los tanques mezcladores, que son eliminados del proceso tradicional; los tanques separadores y las torres de destilación, que se ven modificados por el exceso de benceno utilizado; y los precalentadores de benceno y mezclador en línea, que se agregan al proceso nuevo.

El diseño de estos equipos no es de ningún modo riguroso, sino simplemente el dimensionamiento básico necesario para realizar una estimación de costo.

Se cuantificaron además los servicios auxiliares involucrados en ambos procesos con el fin de estimar de alguna forma el costo de operación de cada proceso.

Aunque estos factores no son los únicos involucrados en la economía de una planta productiva son suficientes para realizar una comparación muy valiosa entre los dos procesos.

El apéndice 5 muestra el diseño de los equipos involucrados en las modificaciones de los procesos así como su estimación de costo.

VI.2 RESULTADOS Y CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS ECONÓMICO

VI.2.A Resultados.

En seguida se muestra una comparación entre los equipos y servicios utilizados en el proceso tradicional y los utilizados en el proceso de alta presión y temperatura propuesto en este trabajo, así como los resultados globales de la diferencia de costos fijos y costos de operación de las plantas.

El siguiente estimado de costos pertenece a la compañía SRI International como parte de la serie Process Economics Review, y evalúa el costo de instalación y operación del proceso tradicional para la nitración del benceno. Las cantidades están actualizadas a diciembre de 1992.

CAPITAL TOTAL DE INVERSIÓN.

PROCESO TRADICIONAL DE NITRACIÓN DE BENCENO.

BASES 150,000 TONELADAS ANUALES

DÓLARES AMERICANOS/DICIEMBRE DE 1992

Equipo	Costo Total	Sección de Nitración	Sección de Recuperación
Reactores	348,000.00	348,000.00	0.00
Columnas	404,600.00	319,400.00	85,200.00
Tanques/Recipientes	907,000.00	807,400.00	99,600.00
Intercambiadores	921,500.00	881,220.00	40,300.00
Separadores	84,500.00	84,500.00	0.00
Equipo Misceláneo	29,000.00	29,000.00	0.00
Bombas	183,800.00	133,800.00	50,000.00
Total	2'878,400.00	2'603,300.00	275,100.00

Nota: El sistema de vacío se considera fuera de límites de batería.

El estimado de la inversión para el proceso nuevo, se realizó tomando como base la tabla anterior, restando a cada concepto los equipos eliminados del proceso tradicional y adicionando los que los sustituyen en el proceso nuevo. Los resultados son los siguientes.

CAPITAL TOTAL DE INVERSIÓN.

PROCESO DE ALTA PRESIÓN.

BASES 150,000 TONELADAS ANUALES

DÓLARES AMERICANOS/DICIEMBRE DE 1992

Equipo	Costo Total	Sección de Nitración	Sección de Recuperación
Reactores	348,000.00	348,000.00	0.00
Columnas	412,500.00	319,400.00	93,100.00
Tanques/Recipientes	775,000.00	675,400.00	99,600.00
Intercambiadores	560,550.00	520,250.00	40,300.00
Separadores	87,200.00	87,200.00	0.00
Equipo Misceláneo	35,200.00	35,200.00	0.00
Bombas	183,800.00	133,800.00	50,000.00
Total	2'402,250.00	2'119,250.00	283,000.00

Las tablas anteriores muestran un ahorro del 15% en los costos de instalación de la planta del proceso nuevo comparado con el proceso tradicional.

COMPARACIÓN DE COSTOS DE OPERACIÓN.

DÓLARES AMERICANOS 12-92 POR AÑO.

Concepto	Proceso Tradicional	Proceso Nuevo	Diferencia
Agua de Enfriamiento	46,000.00	18,390.00	27,610.00
Vapor	449,000.00	253,670.00	195,330.00
Electricidad	83,000.00	83,000.00	0.00
Mantenimiento	143,630.00	120,113.00	23,517.00
Operación	20,400.00	20,400.00	0.00
Seguros	57,452.00	48,045.00	9,407.00
Depreciación (10%)	287,260.00	240,225.00	47,035.00
Total	1'086,742.00	783,842.50	302,900.00

Nota: No se incluye materia prima que es equivalente para ambos procesos.

VI.3.B Conclusiones.

La comparación presentada en la sección anterior hace evidente un ahorro considerable al aplicar las modificaciones propuestas en este trabajo.

Por una parte, los costos de equipo de la planta se reducen en más de un 15%, lo que implica un ahorro en mantenimiento, seguros, y otros aspectos que dependen del capital fijo.

Los costos de operación se reducen en casi un 30%.

Estos ahorros, por si solos, justifican una investigación más a fondo del proceso propuesto en este trabajo.

VII. CONCLUSIONES.

Durante el desarrollo de este trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Conclusiones Generales del trabajo.

- La optimización de un proceso productivo es una disciplina integral que implica la utilización de una gran cantidad de herramientas proporcionadas por la Ingeniería Química de forma simultánea. Mejorar un proceso, involucra realizar un análisis extensivo de las variables que afectan al mismo, con el fin de escoger aquellas que pueden ser cambiadas obteniendo un proceso más eficiente en términos de ahorro de energía, inversión inicial y efecto sobre el medio ambiente.
- La nitración del benceno, y en general la de cualquier compuesto aromático de características semejantes a éste, puede ser sometido a una optimización global, obteniendo como resultado un proceso más eficiente en términos de aprovechamiento de la propia energía generada por la reacción y en cuanto a la inversión inicial y operación de la planta.
- La simulación de las operaciones unitarias de la planta de proceso proporciona la información necesaria completa para proceder a realizar una optimización integral y ordenada.
- Dentro de un proceso, es indispensable analizar el comportamiento del reactor químico y la variación de la operación del mismo con respecto a las variables modificadas por la optimización del funcionamiento de las operaciones unitarias. Esto, que denominamos análisis de sensibilidad de parámetros del sistema de

reacción, es lo que a la larga decide la factibilidad de implementación de las modificaciones a las secciones previas y posteriores a los reactores.

2. Conclusiones particulares de las secciones de adecuación y purificación.

- Las modificaciones realizadas fueron cambios sencillos al proceso que involucran la instalación de dos equipos adicionales y la remoción de cambiadores de calor y mezcladores. Mediante estos cambios se evita la operación al vacío, se eliminan enfriadores de ácido sulfúrico de construcción especial y se aprovecha mejor el calor generado por la reacción para la reconcentración del ácido.
- La sección de purificación del producto no se ve afectada en forma significativa aunque el exceso de reactivo aromático se duplica con respecto al proceso tradicional. El coeficiente de separación del producto con respecto al reactivo es, por lo menos para el caso del benceno, excelente, requiriéndose un reflujo muy pequeño y una cantidad mínima de etapas de separación.

3. Conclusiones particulares del sistema de reacción.

- La reacción de un compuesto aromático para producir su derivado mononitrado depende enormemente de la composición de la mezcla ácida utilizada en el procedimiento. Esto debe vigilarse cuidadosamente y experimentarse a nivel laboratorio con el fin de encontrar un óptimo para cada compuesto en particular.
- La reacción no es sensible a variaciones pequeñas en el exceso del compuesto aromático.

- La reacción es altamente sensible a la temperatura de alimentación y al calor específico de la mezcla, por lo que se utilizan compuestos en exceso, como el ácido sulfúrico, para funcionar como acumuladores de calor recuperable en etapas posteriores del proceso.
- La reacción se lleva a cabo en dos fases, por lo que una agitación eficiente es indispensable para el buen funcionamiento de los reactores.

4. Trabajos futuros.

Estos son algunos de los temas que considero importante analizar y estudiar a fondo en un futuro:

- El estudio detallado de la implementación de un reactor tubular que sirva también como mezclador de ácidos, utilizando la energía motriz de una bomba como medio primario de agitación. Esto permitiría un ahorro sustancial en tanques de reacción y facilitaría la operación de la planta.
- La realización de un procedimiento similar de optimización para la producción de sustituyentes nitrados a partir de otros compuestos aromáticos, como el tolueno por ejemplo, ya que este trabajo demuestra la posibilidad de ahorro en costos de instalación y operación.
- El estudio extensivo de la cinética de la nitración, especialmente las reacciones subsecuentes de producción de polinitrados, ya que actualmente solo se cuenta

con reglas empíricas que hacen un estudio a nivel laboratorio indispensable para el diseño de reactores de nitración.

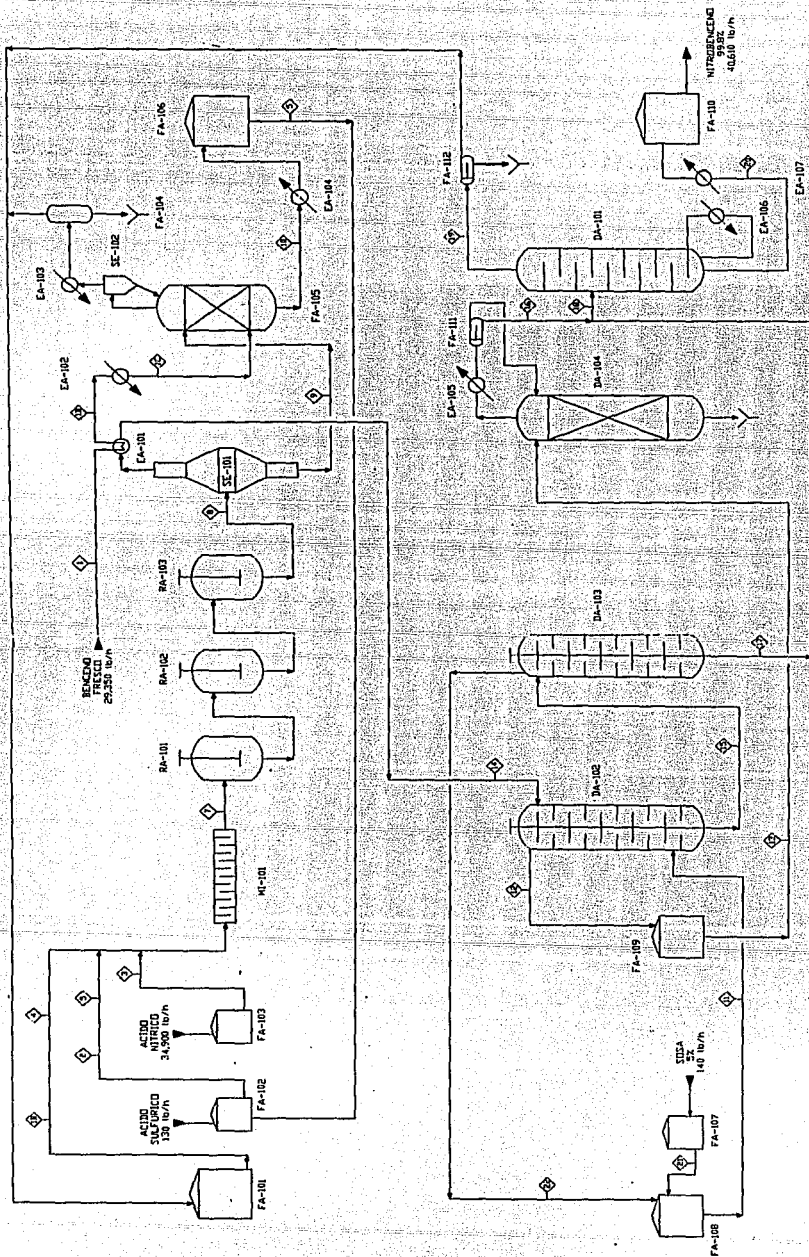
- El análisis de factibilidad para utilizar otros compuestos menos agresivos que el ácido sulfúrico como acumuladores de calor. Una idea dentro de este contexto sería la utilización de un gran exceso de benceno sustituyendo al agua, de esta forma se utiliza solo ácido sulfúrico concentrado, mucho menos agresivo que el diluido.

APÉNDICES.

APÉNDICE 1.

DIAGRAMAS DE FLUJO DE PROCESO.

NITRACION ADIABATICA DEL BENCENO.
 PROCESO MODIFICADO.



APÉNDICE 2.

DATOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE.

En este apéndice se presentan los datos experimentales obtenidos a partir de las mezclas realizadas en el laboratorio con el fin de obtener la solubilidad relativa de cada componente en las fases orgánica y acuosa a diferentes temperaturas, así como el calor de mezclado y dilución de los ácidos.

Los valores que se presentan para cada condición de mezcla corresponden al resultado del promedio aritmético de ocho corridas experimentales.

I. MEZCLA INICIAL DE REACCIÓN. CÁLCULO DE CALOR DE MEZCLA.

Se preparó una mezcla utilizando los compuestos en las proporciones indicadas en los mezcladores propuestos para ambos procesos y de forma adiabática, en un matraz enchaquetado, se midió el cambio de temperatura debido al calor de mezclado de los compuestos y de dilución de los ácidos.

La mezcla que describe el proceso tradicional consistió en 100 ml constituidos por 8% de ácido nítrico, 62% de ácido sulfúrico y 30% de agua en volumen, que corresponde a lo requerido para formar la mezcla sulfonítrica. La temperatura ambiente, y por lo tanto de alimentación fue de 20°C (70°F), la temperatura ascendió hasta los 85°C (185°F)

La mezcla no fue conducida hasta la composición final a partir de los compuestos puros, sino que se utilizaron ácido sulfúrico al 70% y al 90% como lo indica la descripción del proceso, así como ácido nítrico al 60%, y fueron diluidos con agua destilada hasta alcanzar la especificación de alimentación.

Por otra parte al realizar el mismo experimento para el proceso nuevo, a partir de las mismas bases descritas para el proceso tradicional, alcanzándose una composición de 61.5% de ácido sulfúrico, 5.5% de ácido nítrico, 28% de agua y 5% de benceno en volumen.

Las alimentaciones fueron adecuadas a lo que el proceso indica. La temperatura inicial de los componentes fue la ambiente, 20°C, excepto para el ácido sulfúrico que simuló al regenerado, que fue de 100°C. La temperatura final de la mezcla fue 81.25°C (178.25°F).

2. MEZCLA EFLUENTE DEL REACTOR. CÁLCULO DE SOLUBILIDAD.

Con el fin de obtener los datos necesarios para simular los separadores de fases que se encuentran al final del sistema de reacción de ambos procesos se realizaron mezclas con las mismas especificaciones de los efluentes de la reacción, se sometieron a agitación vigorosa a temperaturas desde la ambiente hasta la que permitió la ebullición del benceno a presión atmosférica (81°C), se dejaron separar y se tomaron muestras de ambas fases. La detección de ácidos en la fase orgánica se realizó por medio de titulaciones con sosa diluida, las detecciones de orgánicos en la fase ácida se realizó por medio de cromatografía de flama.

Los resultados son los siguientes:

Proceso Tradicional.

Temperatura: 20°C Componentes:	Composiciones: (% en Peso)		
	Inicial:	Final Fase Orgánica	Final Fase Acuosa
C6H6	1.3%	11.6%	No Detectado
C5HNO2	9.9%	88.1%	0.005%
HNO3	0.055%	0.0%	0.095%
H2SO4	58.7%	0.15%	66.1%
H2O	30.0%	0.1%	33.8%
Otros.	0.005%	0.005%	No Detectado

Temperatura: 80°C		Composiciones: (% en Peso)		
Componentes:	Inicial:	Final Fase Orgánica	Final Fase Acuosa	
C6H6	1.3%	11.5%	0.05%	
C5HNO2	9.9%	88.1%	0.15%	
HNO3	0.055%	0.0%	0.095%	
H2SO4	58.7%	0.2%	66.0%	
H2O	30.0%	0.15%	33.75%	
Otros.	0.005%	0.005%	No Detectado	

Al realizar los experimentos correspondientes al proceso nuevo, que utiliza básicamente la misma mezcla sulfonitrica y un exceso 10% mayor de benceno respecto a la estequiometría con el ácido nítrico, se notó que las composiciones porcentuales de los ácidos en la fase orgánica y de los orgánicos en la fase acuosa se mantienen idénticas que en el proceso tradicional. Esto se atribuye a que existe una saturación del compuesto cuando este alcanza una proporción determinada con respecto al total.

Como puede observarse existe una variación importante con la temperatura, sin embargo, las cantidades absolutas son muy pequeñas.

APÉNDICE 3.

GRÁFICAS Y DATOS BIBLIOGRÁFICOS.

COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL.

En este apéndice se presentan datos experimentales obtenidos por Lewis y Suen para la nitración del benceno graficados contra la ecuación de cinética propuesta en este trabajo, con el fin de verificar su validez en diferentes puntos de temperatura y composición.

De igual forma se utilizaron datos de conversión contra temperatura expuestos en la patente del proceso de nitración adiabática de benceno de American Cyanamid (Anderson et al. USA Patent No. 4'091,042) para corroborar la ecuación de rapidez de reacción a condiciones semejantes a las propuestas en el proceso.

La siguiente gráfica representa la superposición de la ecuación de rapidez de reacción para alcanzar una conversión de benceno del 64% con respecto a su masa inicial, tabulada como ordenada contra el volumen que ocupa la fase acuosa en el sistema de reacción, y de los datos experimentales medidos a dichas condiciones.

La mezcla sulfonitrica se encuentra compuesta de la siguiente forma:

8.55% de ácido nítrico, 70.21% de ácido sulfúrico y 21.24% de agua en peso.

Se utiliza un exceso de benceno del 10% con respecto al ácido nítrico.

FIGURA 1

Mezcla Sulfonítrica
Coeficiente de Actividad

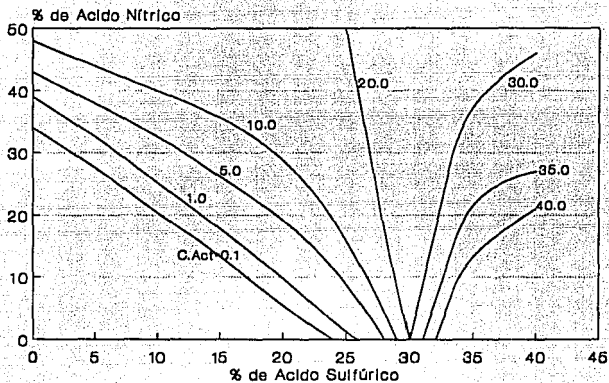
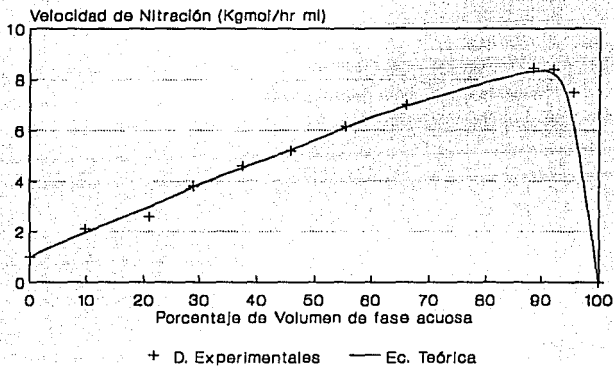


FIGURA 2

Rapidez de Nitración de Benceno Dos Fases a 25 C



La siguiente figura muestra la comparación entre las temperaturas finales propuestas por Anderson et al. en la patente del proceso tradicional de American Cyanamid contra las obtenidas con la ecuación utilizada en este trabajo, llegando a un 99.5% de conversión de ácido nítrico a partir de mezclas sulfonítricas diferentes y con un exceso de benceno del 10%

Composición de la mezcla ácida (% en peso)			Temperaturas (°C)	
H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ O	Patente	Ecuación
62.5	5.2	32.3	136	133
66.5	3.0	30.5	145	147.5
58.6	7.4	34.0	145	146
67.02	5.95	27.03	133	133
65.18	5.79	29.03	134	134

APÉNDICE 4.

DATOS Y GRÁFICAS DE LOS SISTEMAS DE REACCIÓN.

ANÁLISIS DEL REACTOR TUBULAR.

En este apéndice se presentan las gráficas obtenidas a partir del balance de materia y energía de los reactores de tanque continuo agitado, con el fin de corroborar la factibilidad de su operación. Así mismo se realiza el análisis del reactor tubular.

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente se realizaron los cálculos para obtener la temperatura necesaria para cumplir con el balance de energía y materia simultáneamente y así obtener los puntos de operación factibles para cada sistema de reacción.

Las tablas que se presentan a continuación expresan, respectivamente, la composición de la mezcla ácida utilizada, la concentración y la constante de rapidez de reacción para diferentes tiempos de residencia en función de las ecuaciones que rigen el balance de materia y, por último, en función del balance de energía. A partir de dichas tablas se construyó una gráfica para cada caso.

CASO 1**COMPOSICIÓN TÍPICA DE LA MEZCLA ÁCIDA.****10% DE EXCESO DE BENCENO.****COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA ÁCIDA**

	% en Peso	Peso Molecular	Fracción Mol
H₂SO₄	62.5	98.0734	0.25362
HNO₃	5.2	63.0128	0.03284
H₂O	32.3	18.0152	0.71354

PRIMER REACTOR.

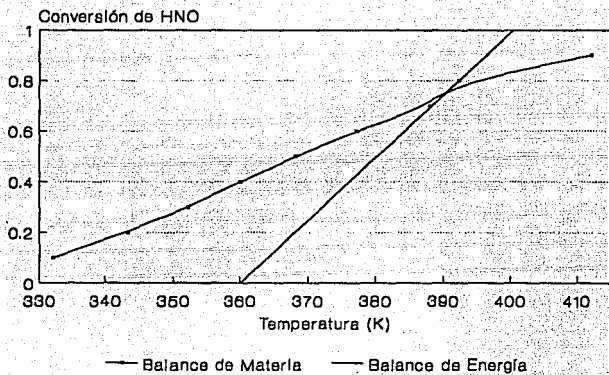
TIEMPO DE RESIDENCIA 0.1 HR.

CONVERSIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO: 80%

X (Conversión)	x (F. Mol HNO ₃)	Temperatura (Ec. Arrhenius) °K	Incremento de Temperatura (B. de Energía) °K
0.1	0.029556	331.950	4.75592
0.2	0.026272	343.335	9.51184
0.3	0.022988	352.021	14.26776
0.4	0.019704	360.022	19.02368
0.5	0.016420	368.184	23.7796
0.6	0.013136	377.189	28.53552
0.7	0.009852	387.955	33.29144
0.8	0.006568	392.270	38.04736

Primer Reactor

Tiempo de Residencia 0.1 h.



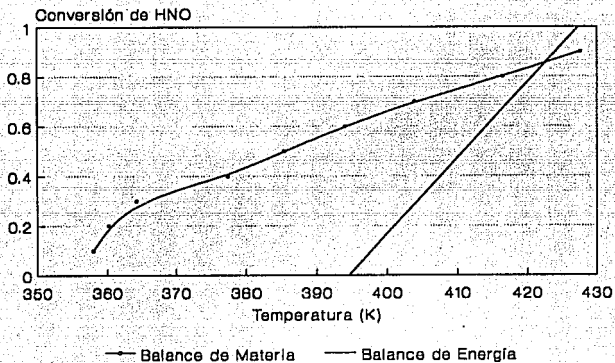
SEGUNDO REACTOR.

TIEMPO DE RESIDENCIA 0.1 HR.

CONVERSIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO: 80% CON RESPECTO A LA ALIMENTACIÓN.

X	x	Temperatura (Ec. Arrhenius)	Incremento de Temperatura (B. de Energía)
(Conversión)	(F. Mol HNO ₃)	°K	°K
0.1	0.0059112	357.993	4.75592
0.2	0.0052544	360.157	9.51184
0.3	0.0045976	364.215	14.26776
0.4	0.0039408	377.349	19.02368
0.5	0.003284	385.399	23.7796
0.6	0.0026272	393.998	28.53552
0.7	0.0019704	403.895	33.29144
0.8	0.001313	416.505	38.04736

Segundo Reactor Tiempo de Residencia 0.1 h.

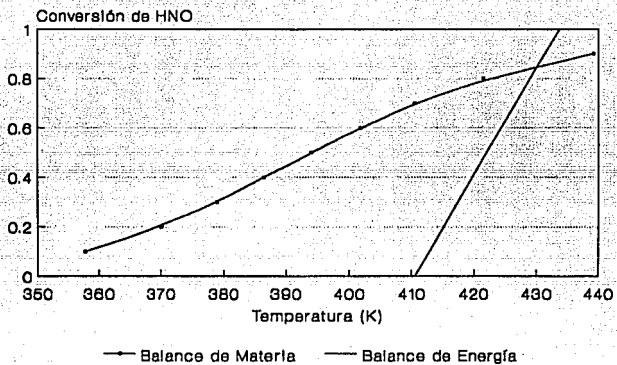


TERCER REACTOR.**TIEMPO DE RESIDENCIA 0.1 HR.****CONVERSIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO: 90% CON RESPECTO A LA ALIMENTACIÓN.**

X (Conversión)	x (F. Mol HNO ₃)	Temperatura (Ec. Arrhenius) °K	Incremento de Temperatura (B. de Energía) °K
0.1	0.0011817	357.840	4.75592
0.2	0.0010504	370.100	9.51184
0.3	0.0009191	378.919	14.26776
0.4	0.0007878	386.590	19.02368
0.5	0.0006565	393.997	23.7796
0.6	0.0005252	401.723	28.53552
0.7	0.0003939	410.480	33.29144
0.8	0.0002626	424.594	38.04736
0.9	0.0001313	439.194	42.80328

Tercer Reactor

Tiempo de Residencia 0.1 h.



CASO 2**COMPOSICIÓN TÍPICA DE LA MEZCLA ÁCIDA.****20% DE EXCESO DE BENCENO.****COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA ÁCIDA**

	% en Peso	Peso Molecular	Fracción Mol
H_2SO_4	62.5	98.0734	0.25362
HNO_3	5.2	63.0128	0.03284
H_2O	32.3	18.0152	0.71354

PRIMER REACTOR.

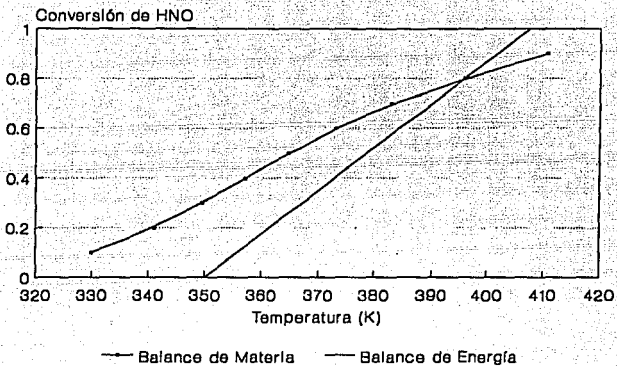
TIEMPO DE RESIDENCIA 0.1 HR.

CONVERSIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO: 80%

X (Conversión)	x (F. Mol HNO ₃)	Temperatura (Ec. Arrhenius) °K	Incremento de Temperatura (B. de Energía) °K
0.1	0.029556	329.995	4.75592
0.2	0.026272	341.108	9.51184
0.3	0.022988	349.506	14.26776
0.4	0.019704	357.165	19.02368
0.5	0.016420	364.880	23.7796
0.6	0.013136	373.280	28.53552
0.7	0.009852	383.151	33.29144
0.8	0.006568	395.960	38.04736

Primer Reactor

Tiempo de Residencia 0.1 h.



SEGUNDO REACTOR.

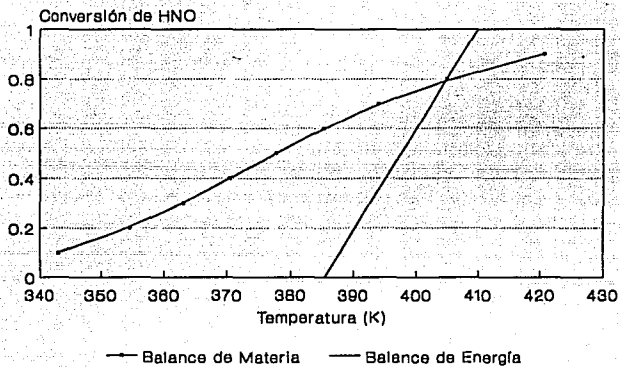
TIEMPO DE RESIDENCIA 0.1 HR.

CONVERSIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO: 80% CON RESPECTO A LA ALIMENTACIÓN.

X (Conversión)	x (F. Mol HNO ₃)	Temperatura (Ec. Arrhenius) °K	Incremento de Temperatura (B. de Energia) °K
0.1	0.0059112	343.109	4.75592
0.2	0.0052544	354.630	9.51184
0.3	0.0045976	363.061	14.26776
0.4	0.0039408	370.504	19.02368
0.5	0.003284	377.760	23.7796
0.6	0.0026272	385.405	28.53552
0.7	0.0019704	394.093	33.29144
0.8	0.001313	405.070	38.04736

Segundo Reactor

Tiempo de Residencia 0.1 h.



TERCER REACTOR.

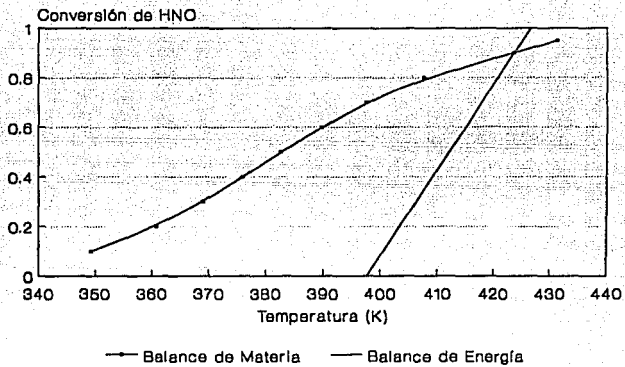
TIEMPO DE RESIDENCIA 0.1 HR.

CONVERSIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO: 90% CON RESPECTO A LA ALIMENTACIÓN.

X (Conversión)	x (F. Mol HNO ₃)	Temperatura (Ec. Arrhenius) °K	Incremento de Temperatura (B. de Energia) °K
0.1	0.0011817	349.354	4.75592
0.2	0.0010504	360.803	9.51184
0.3	0.0009191	368.950	14.26776
0.4	0.0007878	375.980	19.02368
0.5	0.0006565	382.722	23.7796
0.6	0.0005252	389.720	28.53552
0.7	0.0003939	397.640	33.29144
0.8	0.0002626	407.710	38.04736
0.9	0.0001313	423.720	42.80328

Tercer Reactor

Tiempo de Residencia 0.1 h.



CASO 3**COMPOSICIÓN DESHIDRATADA DE LA MEZCLA ÁCIDA.****20% DE EXCESO DE BENCENO.****COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA ÁCIDA**

	% en Peso	Peso Molecular	Fracción Mol
H₂SO₄	65.0	98.0734	0.49568
HNO₃	32.0	63.0128	0.37978
H₂O	3.0	18.0152	0.12454

PRIMER REACTOR.

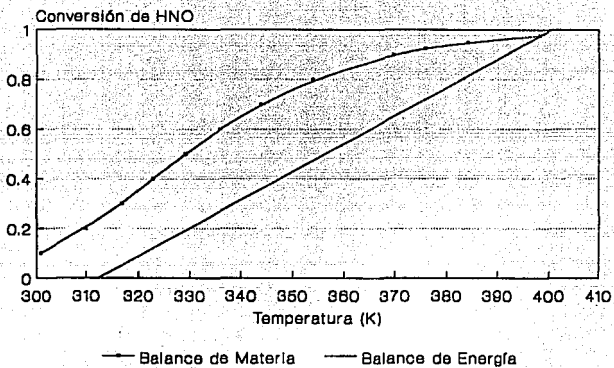
TIEMPO DE RESIDENCIA 0.1 HR.

CONVERSIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO: 99.5%

X (Conversión)	x (F. Mol HNO ₃)	Temperatura (Ec. Arrhenius) °K	Incremento de Temperatura (B. de Energia) °K
0.1	0.341802	300.804	8.2482
0.2	0.303824	309.892	16.4965
0.3	0.265846	316.724	24.7447
0.4	0.227868	322.928	32.9929
0.5	0.18989	329.139	41.2412
0.6	0.151912	335.871	49.4894
0.7	0.113934	343.734	57.7361
0.8	0.07595	353.882	65.9858
0.9	0.03798	369.681	74.2325
0.925	0.028484	375.842	78.3566
0.95	0.018989	384.274	80.4186
0.975	0.009495	398.267	82.4807

Primer Reactor

Tiempo de Residencia 0.1 h.



CASO 4

COMPOSICIÓN BAJA EN SULFÚRICO DE LA MEZCLA ÁCIDA.
20% DE EXCESO DE BENCENO.

COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA ÁCIDA

	% en Peso	Peso Molecular	Fracción Mol
H_2SO_4	30.14	98.0734	0.08088
HNO_3	9.6853	63.0128	0.04044
H_2O	60.1653	18.0152	0.87867

PRIMER REACTOR.

TIEMPO DE RESIDENCIA 0.1 HR.

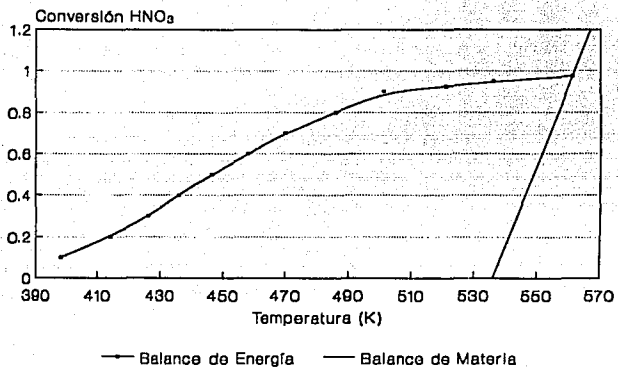
CONVERSIÓN DE ÁCIDO NÍTRICO: 99.5%

X (Conversión)	x (F. Mol HNO ₃)	Temperatura (Ec. Arrhenius) °K	Incremento de Temperatura (B. de Energia) °K
0.1	0.036396	398.29	2.41
0.2	0.032352	414.18	4.83
0.3	0.028308	425.93	7.24
0.4	0.024264	436.40	9.66
0.5	0.02022	446.68	10.08
0.6	0.016176	457.60	14.49
0.7	0.012132	470.12	16.91
0.8	0.008088	486.12	19.32
0.9	0.004044	501.45	21.74
0.925	0.003033	521.72	22.34
0.95	0.002022	536.26	22.94
0.975	0.001011	561.87	23.55

Como puede observarse en la tabla superior, el utilizar la cantidad justa requerida de Ácido Sulfúrico para llevar a cabo la reacción, hace que esta se vuelva sumamente lenta, y que se requieran temperaturas muy por arriba de los puntos de autoinflamación de los compuestos orgánicos para lograr conversiones aceptables.

Reactor de Nitración

Mezcla con bajo contenido de Sulfúrico.



CASO 5.

REACTOR TUBULAR

20% DE EXCESO DE BENCENO. MEZCLA ÁCIDA TÍPICA.

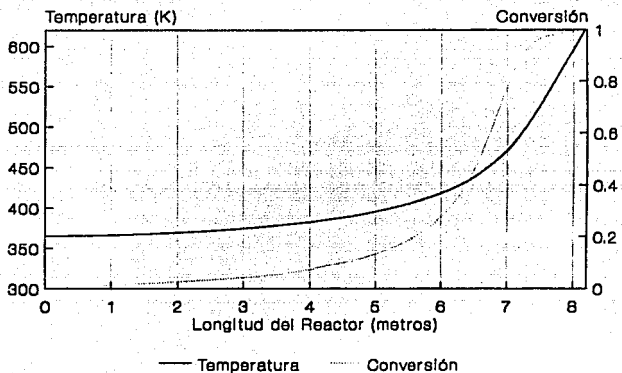
El cálculo del reactor tubular se llevó a cabo utilizando el método de *Runge-Kutta*⁷ con el fin de obtener el perfil de concentraciones con respecto a la longitud del reactor, así como el cambio de temperatura en cada etapa, considerando que la transferencia de calor hacia el exterior es nula.

La gráfica y tabla siguientes muestran los cálculos realizados.

⁷"Chemical Engineering Kinetics" J.M. Smith. McGraw-Hill, 1988.

Reactor Tubular

Perfiles de Concentración y Temperatura



Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
	365.15	4.07901E-05	0	0.03284	0.039408	3.424158904	0.005193562	0.01	0
0.000969973	365.15	4.07895E-05	4.07901E-05	0.03283866	0.039406393	3.424386208	0.005193484	0.01	0.01
0.001939932	365.15	4.07916E-05	8.15797E-05	0.032837321	0.039404785	3.424840854	0.005193749	0.01	0.02
0.00290994	365.16	4.07964E-05	0.000122371	0.032835981	0.039403178	3.425522938	0.00519436	0.01	0.03
0.003880062	365.16	4.08039E-05	0.000163168	0.032834642	0.03940157	3.42643261	0.005195315	0.01	0.04
0.004850363	365.16	4.08141E-05	0.000203972	0.032833302	0.039399962	3.427570079	0.005196616	0.01	0.05
0.005820907	365.17	4.08271E-05	0.000244786	0.032831961	0.039398353	3.428935612	0.005198262	0.01	0.06
0.006791758	365.18	4.08427E-05	0.000285613	0.03283062	0.039396745	3.43052953	0.005200253	0.01	0.07
0.00776298	365.18	4.08611E-05	0.000326455	0.032829279	0.039395135	3.432352213	0.005202591	0.01	0.08
0.00873464	365.19	4.08821E-05	0.000367317	0.032827937	0.039393525	3.434404099	0.005205276	0.01	0.09
0.009706801	365.20	4.0906E-05	0.000408199	0.032826595	0.039391914	3.436685683	0.005208308	0.01	0.1
0.010679528	365.21	4.09325E-05	0.000449105	0.032825251	0.039390302	3.439197517	0.005211688	0.01	0.11
0.011652887	365.23	4.09618E-05	0.000490037	0.032823907	0.039388689	3.441940213	0.005215417	0.01	0.12
0.012626942	365.24	4.09938E-05	0.000530999	0.032822562	0.039387074	3.44491444	0.005219496	0.01	0.13
0.013601758	365.25	4.10286E-05	0.000571993	0.032821216	0.039385459	3.448120926	0.005223925	0.01	0.14

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
0.014577402	365.27	4.10662E-05	0.000613021	0.032819868	0.039383842	3.451560459	0.005228707	0.01	0.15
0.015553939	365.28	4.11065E-05	0.000654088	0.03281852	0.039382224	3.455233885	0.005233842	0.01	0.16
0.016531435	365.30	4.11496E-05	0.000695194	0.03281717	0.039380604	3.459142113	0.005239331	0.01	0.17
0.017509957	365.32	4.11955E-05	0.000736344	0.032815818	0.039378982	3.463286109	0.005245175	0.01	0.18
0.018489569	365.33	4.12442E-05	0.000777539	0.032814466	0.039377359	3.467666903	0.005251377	0.01	0.19
0.01947034	365.35	4.12957E-05	0.000818783	0.032813111	0.039375733	3.472285583	0.005257937	0.01	0.2
0.020452337	365.37	4.13501E-05	0.000860079	0.032811755	0.039374106	3.477143303	0.005264858	0.01	0.21
0.021435625	365.40	4.14073E-05	0.000901429	0.032810397	0.039372476	3.482241278	0.005272141	0.01	0.22
0.022420274	365.42	4.14674E-05	0.000942836	0.032809037	0.039370845	3.487580784	0.005279787	0.01	0.23
0.023406351	365.44	4.15303E-05	0.000984304	0.032807675	0.039369211	3.493163165	0.005287799	0.01	0.24
0.024393925	365.47	4.15961E-05	0.001025834	0.032806312	0.039367574	3.498989827	0.005296179	0.01	0.25
0.025383063	365.49	4.16648E-05	0.00106743	0.032804946	0.039365935	3.505062242	0.005304928	0.01	0.26
0.026373836	365.52	4.17365E-05	0.001109095	0.032803577	0.039364293	3.511381949	0.00531405	0.01	0.27
0.027366312	365.55	4.1811E-05	0.001150831	0.032802207	0.039362648	3.517950552	0.005323546	0.01	0.28
0.028360561	365.57	4.18886E-05	0.001192642	0.032800834	0.039361	3.524769725	0.005333419	0.01	0.29

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
0.029356655	365.60	4.19691E-05	0.001234531	0.032799458	0.03935935	3.531841211	0.00534367	0.01	0.3
0.030354663	365.63	4.20526E-05	0.0012765	0.03279808	0.039357696	3.539166819	0.005354304	0.01	0.31
0.031354657	365.66	4.21391E-05	0.001318553	0.032796699	0.039356038	3.546748433	0.005365322	0.01	0.32
0.032356709	365.70	4.22287E-05	0.001360692	0.032795315	0.039354378	3.554588006	0.005376728	0.01	0.33
0.033360891	365.73	4.23214E-05	0.001402921	0.032793928	0.039352714	3.562687564	0.005388523	0.01	0.34
0.034367276	365.76	4.24171E-05	0.001445242	0.032792538	0.039351046	3.571049208	0.005400712	0.01	0.35
0.035375938	365.80	4.25159E-05	0.001487659	0.032791145	0.039349374	3.579675112	0.005413298	0.01	0.36
0.03638695	365.84	4.26179E-05	0.001530175	0.032789749	0.039347699	3.588567529	0.005426283	0.01	0.37
0.037400387	365.87	4.27231E-05	0.001572793	0.032788349	0.039346019	3.597728785	0.005439672	0.01	0.38
0.038416325	365.91	4.28314E-05	0.001615516	0.032786946	0.039344336	3.607161289	0.005453467	0.01	0.39
0.039434839	365.95	4.2943E-05	0.001658347	0.03278554	0.039342648	3.616867528	0.005467672	0.01	0.4
0.040456006	365.99	4.30578E-05	0.00170129	0.03278413	0.039340956	3.626850069	0.005482291	0.01	0.41
0.041479904	366.03	4.31759E-05	0.001744348	0.032782716	0.039339259	3.637111564	0.005497328	0.01	0.42
0.04250661	366.08	4.32973E-05	0.001787524	0.032781298	0.039337557	3.647654748	0.005512786	0.01	0.43
0.043536203	366.12	4.34221E-05	0.001830821	0.032779876	0.039335851	3.658482441	0.005528671	0.01	0.44

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
0.045604369	366.21	4.36818E-05	0.001917794	0.03277702	0.039332424	3.681003081	0.005561735	0.01	0.46
0.046643104	366.26	4.38168E-05	0.001961476	0.032775585	0.039330702	3.692702112	0.005578923	0.01	0.47
0.047685049	366.30	4.39552E-05	0.002005292	0.032774146	0.039328975	3.704697828	0.005596554	0.01	0.48
0.048730287	366.35	4.40972E-05	0.002049248	0.032772703	0.039327243	3.716993502	0.005614634	0.01	0.49
0.049778901	366.40	4.42428E-05	0.002093345	0.032771255	0.039325505	3.729592506	0.005633168	0.01	0.5
0.050830977	366.45	4.4392E-05	0.002137588	0.032769802	0.039323762	3.742498309	0.005652159	0.01	0.51
0.052945857	366.56	4.47012E-05	0.002226524	0.032766881	0.039320257	3.769244691	0.005691539	0.01	0.53
0.054008834	366.61	4.48615E-05	0.002271226	0.032765413	0.039318496	3.783092717	0.005711937	0.01	0.54
0.055075622	366.67	4.50254E-05	0.002316087	0.03276394	0.039316728	3.797262442	0.005732816	0.01	0.55
0.056146308	366.72	4.51932E-05	0.002361112	0.032762461	0.039314953	3.811757857	0.005754181	0.01	0.56
0.057220985	366.78	4.53649E-05	0.002406306	0.032760977	0.039313172	3.826583065	0.005776037	0.01	0.57
0.058299744	366.84	4.55405E-05	0.002451671	0.032759487	0.039311385	3.841742283	0.005798392	0.01	0.58
0.059382678	366.90	4.572E-05	0.002497211	0.032757992	0.03930959	3.857239845	0.005821251	0.01	0.59
0.060469882	366.96	4.59035E-05	0.002542931	0.03275649	0.039307788	3.873080203	0.005844621	0.01	0.6
0.06156145	367.02	4.60912E-05	0.002588835	0.032754983	0.039305979	3.889267931	0.005868509	0.01	0.61

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
0.062657479	367.08	4.62829E-05	0.002634926	0.032753469	0.039304163	3.905807728	0.005892921	0.01	0.62
0.063758068	367.15	4.64788E-05	0.002681209	0.032751949	0.039302339	3.922704422	0.005917865	0.01	0.63
0.064863315	367.21	4.66789E-05	0.002727687	0.032750423	0.039300507	3.939962968	0.005943347	0.01	0.64
0.065973321	367.28	4.68834E-05	0.002774366	0.03274889	0.039298668	3.95758846	0.005969376	0.01	0.65
0.067088189	367.34	4.70922E-05	0.00282125	0.03274735	0.03929682	3.975586124	0.005995959	0.01	0.66
0.068208022	367.41	4.73053E-05	0.002868342	0.032745804	0.039294964	3.993961329	0.006023103	0.01	0.67
0.069332924	367.48	4.7523E-05	0.002915647	0.03274425	0.0392931	4.012719587	0.006050818	0.01	0.68
0.071598364	367.62	4.7972E-05	0.003010915	0.032741122	0.039289346	4.051408054	0.006107989	0.01	0.7
0.07273912	367.70	4.82035E-05	0.003058887	0.032739546	0.039287455	4.071350038	0.006137463	0.01	0.71
0.073885381	367.77	4.84398E-05	0.003107091	0.032737963	0.039285556	4.091698637	0.006167542	0.01	0.72
0.075037259	367.85	4.86808E-05	0.003155531	0.032736372	0.039283647	4.112460137	0.006198234	0.01	0.73
0.076194869	367.92	4.89268E-05	0.003204212	0.032734774	0.039281728	4.133640994	0.006229549	0.01	0.74
0.077358328	368.00	4.91777E-05	0.003253138	0.032733167	0.0392798	4.155247834	0.006261496	0.01	0.75
0.078527753	368.08	4.94336E-05	0.003302316	0.032731552	0.039277862	4.177287459	0.006294087	0.01	0.76
0.079703266	368.16	4.96947E-05	0.00335175	0.032729929	0.039275914	4.199766852	0.006327329	0.01	0.77

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
0.080884986	368.24	4.9961E-05	0.003401444	0.032728297	0.039273956	4.222693182	0.006361236	0.01	0.78
0.08207304	368.32	5.02326E-05	0.003451405	0.032726656	0.039271987	4.246073809	0.006395816	0.01	0.79
0.083267551	368.40	5.05096E-05	0.003501638	0.032725006	0.039270007	4.269916288	0.006431081	0.01	0.8
0.084468649	368.49	5.0792E-05	0.003552148	0.032723347	0.039268017	4.294228374	0.006467043	0.01	0.81
0.085676463	368.57	5.108E-05	0.00360294	0.032721679	0.039266015	4.319018032	0.006503713	0.01	0.82
0.086891126	368.66	5.13737E-05	0.00365402	0.032720002	0.039264002	4.344293437	0.006541102	0.01	0.83
0.089341538	368.84	5.19784E-05	0.003757066	0.032716618	0.039259942	4.396335286	0.006618091	0.01	0.85
0.090577563	368.93	5.22896E-05	0.003809045	0.032714911	0.039257893	4.423119198	0.006657716	0.01	0.86
0.091820988	369.02	5.26068E-05	0.003861334	0.032713194	0.039255833	4.450423805	0.006698112	0.01	0.87
0.093071958	369.11	5.29303E-05	0.003913941	0.032711466	0.039253759	4.478258437	0.006739293	0.01	0.88
0.094330619	369.21	5.326E-05	0.003966872	0.032709728	0.039251674	4.506632677	0.006781272	0.01	0.89
0.09559712	369.30	5.35961E-05	0.004020132	0.032707979	0.039249575	4.535556366	0.006824065	0.01	0.9
0.096871614	369.40	5.39387E-05	0.004073728	0.032706219	0.039247463	4.565039611	0.006867685	0.01	0.91
0.098154254	369.50	5.42879E-05	0.004127666	0.032704447	0.039245337	4.595092794	0.006912149	0.01	0.92
0.099445198	369.60	5.46438E-05	0.004181954	0.032702665	0.039243198	4.625726577	0.006957471	0.01	0.93

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
0.102052644	369.80	0.000553765	0.004291605	0.032699064	0.039238876	4.68878006	0.007050755	0.1	1.04
0.115220955	369.92	0.000557417	0.00484537	0.032680878	0.039217054	4.724955315	0.007097253	0.1	1.14
0.128476107	370.05	0.000561582	0.005402787	0.032662572	0.039195087	4.765594525	0.007150279	0.1	1.24
0.141830293	370.19	0.000566272	0.005964368	0.03264413	0.039172956	4.810830727	0.007210003	0.1	1.34
0.155296022	370.34	0.000571504	0.006530641	0.032625534	0.039150641	4.860814054	0.007276615	0.1	1.44
0.168886159	370.51	0.000577294	0.007102145	0.032606766	0.039128119	4.915712784	0.007350334	0.1	1.54
0.182613977	370.69	0.000583661	0.007679439	0.032587807	0.039105369	4.975714526	0.007431404	0.1	1.64
0.196493205	370.89	0.000590627	0.0082631	0.03256864	0.039082368	5.041027572	0.007520097	0.1	1.74
0.210538081	371.10	0.000598216	0.008853727	0.032549244	0.039059092	5.111882425	0.007616717	0.1	1.84
0.224763407	371.33	0.000606453	0.009451942	0.032529598	0.039035518	5.188533525	0.007721598	0.1	1.94
0.239184614	371.56	0.000615368	0.010058395	0.032509682	0.039011619	5.27126119	0.007835111	0.1	2.04
0.253817822	371.82	0.000624993	0.010673763	0.032489474	0.038987368	5.360373809	0.007957664	0.1	2.14
0.268679916	372.09	0.000635364	0.011298757	0.032468949	0.038962739	5.456210297	0.008089705	0.1	2.24
0.283788618	372.37	0.000646519	0.011934121	0.032448083	0.0389377	5.559142878	0.008231729	0.1	2.34
0.29916257	372.67	0.0006585	0.012580639	0.032426852	0.038912222	5.669580194	0.008384277	0.1	2.44

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
0.314821427	372.98	0.000671354	0.013239139	0.032405227	0.038886272	5.78797083	0.008547943	0.1	2.54
0.330785953	373.32	0.000685133	0.013910493	0.032383179	0.038859815	5.914807268	0.008723379	0.1	2.64
0.347078131	373.66	0.000699892	0.014595625	0.03236068	0.038832816	6.050630364	0.0089113	0.1	2.74
0.363721279	374.03	0.000715693	0.015295517	0.032337695	0.038805234	6.196034397	0.009112491	0.1	2.84
0.38074018	374.41	0.000732605	0.01601121	0.032314192	0.03877703	6.35167279	0.009327814	0.1	2.94
0.398161229	374.81	0.0007507	0.016743815	0.032290133	0.03874816	6.518264583	0.009558215	0.1	3.04
0.416012586	375.22	0.000770062	0.017494516	0.03226548	0.038718576	6.696601789	0.009804736	0.1	3.14
0.434324356	375.66	0.00079078	0.018264578	0.032240191	0.03868823	6.88755776	0.01006852	0.1	3.24
0.45312878	376.11	0.000812952	0.019055358	0.032214222	0.038657066	7.092096713	0.010350828	0.1	3.34
0.472460457	376.58	0.000836689	0.01986831	0.032187525	0.03862503	7.311284615	0.010653051	0.1	3.44
0.492356579	377.07	0.00086211	0.020704998	0.032160048	0.038592057	7.546301633	0.010976723	0.1	3.54
0.53400556	378.12	0.000918553	0.022456457	0.03210253	0.038523036	8.069202538	0.011695379	0.1	3.74
0.555848381	378.68	0.000949886	0.02337501	0.032072365	0.038486838	8.360157393	0.012094323	0.1	3.84
0.578436288	379.25	0.000983529	0.024324896	0.03204117	0.038449405	8.673124112	0.012522685	0.1	3.94
0.601824223	379.86	0.001019685	0.025308425	0.032008871	0.038410646	9.010116912	0.012983037	0.1	4.04

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
0.65124452	381.13	0.001100462	0.027386689	0.031940621	0.038328745	9.765474869	0.014011519	0.1	4.24
0.67741307	381.81	0.001145616	0.028487152	0.031904482	0.038285378	10.18921467	0.014586438	0.1	4.34
0.704655365	382.52	0.001194357	0.029632768	0.03186686	0.038240232	10.64781725	0.015207026	0.1	4.44
0.733056697	383.25	0.00124704	0.030827125	0.031827637	0.038193165	11.14490781	0.015877804	0.1	4.54
0.762710804	384.01	0.001304065	0.032074165	0.031786684	0.038144021	11.68459518	0.016603868	0.1	4.64
0.793720943	384.81	0.001365884	0.033378229	0.031743859	0.038092631	12.27154977	0.017390978	0.1	4.74
0.826201124	385.63	0.00143301	0.034744114	0.031699003	0.038038804	12.91109642	0.018245656	0.1	4.84
0.86027754	386.49	0.001506026	0.036177124	0.031651943	0.037982332	13.60932545	0.019175315	0.1	4.94
0.896090229	387.39	0.001585593	0.03768315	0.031602485	0.037922982	14.37322611	0.020188399	0.1	5.04
0.933795001	388.32	0.001672471	0.039268743	0.031550414	0.037860497	15.21084762	0.021294562	0.1	5.14
0.973565691	389.30	0.001767528	0.040941214	0.031495491	0.037794589	16.13149449	0.02250487	0.1	5.24
1.015596809	390.31	0.001871766	0.042708742	0.031437445	0.037724934	17.14596458	0.023832059	0.1	5.34
1.060106644	391.37	0.001986337	0.044580508	0.031375976	0.037651171	18.26684083	0.02529083	0.1	5.44
1.107340947	392.48	0.002112582	0.046566845	0.031310745	0.037572894	19.50885075	0.026898226	0.1	5.54
1.157577295	393.64	0.002252056	0.048679427	0.031241368	0.037489641	20.88931213	0.028674072	0.1	5.64

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
1.26835781	396.12	0.002578288	0.053338063	0.031088378	0.037306054	24.15128922	0.032827786	0.1	5.84
1.329668475	397.45	0.002769697	0.055916352	0.031003707	0.037204448	26.08614818	0.035264876	0.1	5.94
1.395530758	398.84	0.002983786	0.058686048	0.03091275	0.0370953	28.26815232	0.03799075	0.1	6.04
1.466484008	400.31	0.003224106	0.061669835	0.030814763	0.036977715	30.73948363	0.041050587	0.1	6.14
1.543151949	401.85	0.003494901	0.064893941	0.030708883	0.03685066	33.55148932	0.044498461	0.1	6.24
1.626259296	403.48	0.003801284	0.068388842	0.03059411	0.036712933	36.76712476	0.048399456	0.1	6.34
1.716652318	405.19	0.004149445	0.072190126	0.030469276	0.036563132	40.46417616	0.052832375	0.1	6.44
1.815324461	407.01	0.004546924	0.076339571	0.030333008	0.03639961	44.73955523	0.057893231	0.1	6.54
1.923448488	408.93	0.005002969	0.080886495	0.030183688	0.036220425	49.71508599	0.063699781	0.1	6.64
2.042417092	410.97	0.005529003	0.085889464	0.03001939	0.036023268	55.54539449	0.070397451	0.1	6.74
2.173894569	413.15	0.006139233	0.091418467	0.029837818	0.035805381	62.42880303	0.078167148	0.1	6.84
2.319883085	415.47	0.006851471	0.0975577	0.029636205	0.035563446	70.62258049	0.087235633	0.1	6.94
2.482808316	417.95	0.007688215	0.104409171	0.029411203	0.035293443	80.46460903	0.097889392	0.1	7.04
2.66563099	420.62	0.008678125	0.112097386	0.029158722	0.034990466	92.40466428	0.110493317	0.1	7.14
2.871993328	423.49	0.009858005	0.12077551	0.028873732	0.034648479	107.0503676	0.125516021	0.1	7.24

Delta T (°K)	Temperatura (°K)	Delta X	Conversión	Xa (HNO ₃)	Xb (C ₆ H ₆)	k	r	Delta Z (m)	z (m)
3.10641275	426.60	0.011275511	0.130633516	0.028549995	0.034259994	125.2359831	0.143564269	0.1	7.34
3.683504283	433.65	0.015091699	0.154901861	0.027753023	0.033303627	177.3873001	0.192153484	0.1	7.54
4.042378857	437.70	0.017680079	0.16999356	0.027257411	0.032708894	215.4368313	0.225109761	0.1	7.64
4.46280407	442.16	0.020900912	0.187673639	0.026676798	0.032012157	265.8904916	0.266118673	0.1	7.74
4.95981939	447.12	0.024942724	0.208574551	0.025990412	0.031188494	334.2893454	0.31758063	0.1	7.84
5.552947399	452.67	0.030050561	0.233517275	0.025171293	0.030205551	429.3846433	0.382615623	0.1	7.94
7.136243088	466.07	0.04473895	0.300099375	0.022984737	0.027581684	766.6756977	0.569634008	0.1	8.14
8.200117432	474.28	0.054994341	0.344838325	0.021515509	0.025818611	1075.522994	0.700209693	0.1	8.24
9.507860855	483.78	0.067356463	0.399832666	0.019709495	0.023651394	1569.75991	0.85760912	0.1	8.34
11.1095706	494.89	0.08107076	0.467189128	0.017497509	0.020997011	2397.268952	1.032224981	0.1	8.44
13.03740085	507.93	0.093546865	0.548259889	0.014835145	0.017802174	3848.137654	1.19107568	0.1	8.54
15.26190789	523.19	0.099328898	0.641806754	0.011763066	0.014115679	6498.894701	1.264694806	0.1	8.64
17.62390934	540.82	0.091583219	0.741135652	0.008501105	0.010201326	11472.81756	1.166073755	0.1	8.74
19.80172165	560.62	0.069403767	0.83271887	0.005493512	0.006592215	20820.33965	0.883676213	0.1	8.84
21.45211548	582.07	0.043288285	0.902122638	0.003214293	0.003857151	37931.89449	0.55116356	0.1	8.94

APÉNDICE 5.

DISEÑO DE LOS EQUIPOS PRINCIPALES.

ESTIMACIÓN DE COSTOS

En esta sección se presentan los resultados del diseño del equipo principal de la planta así como la estimación de costo de cada uno de ellos.

DISEÑO DE LAS UNIDADES DE INTERCAMBIO TÉRMICO.

Se realizaron los cálculos de diseño de los intercambiadores de calor que existen en el proceso tradicional y se eliminan en el proceso nuevo y viceversa. Esto tiene por objeto evaluar la reducción tanto en servicios auxiliares como en costo de instalación.

El cálculo se realizó utilizando un programa denominado CHEMCALC Versión 5.0, el cual utiliza métodos rigurosos de cálculo de los coeficientes de transferencia de calor por secciones. Este programa efectúa también un estimado de costo de manufactura del equipo, que puede ser llevado a costo presente suministrándole los índices de precios de este tipo de unidades para 1988 (fecha para la que realiza el cálculo) y el actual. El estimado de costo se basa en los materiales de construcción y en la complejidad del intercambiador.

De esta forma se realizaron los diseños para los intercambiadores "Calentador del tanque reconcentración", "Enfriador del tanque de mezcla ácida", "Enfriador de fase acuosa del tanque de separación" y "Enfriador de mezcla orgánica" del mismo tanque, para el proceso tradicional; y "Precalentadores de Benceno", para el proceso nuevo.

Los diseños anteriormente mencionados se detallan a continuación.

CALENTADOR DEL TANQUE RECONCENTRADOR

Fluido	Lado de la Coraza	Lado de los Tubos
	Vapor de Calentamiento	Recirc. Fondos del Tanque
Flujo Másico	60	12,045
Temperatura de Entrada (°F)	445	180
Temperatura de Salida (°F)	445	187
Densidad (lb/cuft) (V/L)	0.7326/51.75	90.5914
Viscosidad (cP) (V/L)	0.042/0.294	4.74
Calor Especifico (BTU/lb°F)	1.071	0.545
Conductividad Térmica	0.3671	0.2728
Presión de Operación (psia)	400	50
Carga Térmica (BTU/h)	46,034	46,034

Caracterización del Intercambiador

Carga Térmica (BTU/h)	46,034	Caída de Presión (S)(psi)	0.0
Área (ft²)	21	Caída de Presión (T)	3.41
Exceso de Área (%)	6	Uc (BTU/h°F ft²)	8.0
Diámetro de Tubos (in)	0.75	Hio de servicio	320
Número de Cuerpos en:		Ho de Servicio	8.2
Serie:	4	Ud de Servicio	8.0
Paralelo:	1	Factor de Ensuciamiento:	
Número de Tubos	28	Coraza (S)	0.0001
Pasos por los tubos	4	Tubos (T)	0.001
Pasos por la coraza	1	Número de mamparas	5

Diseño Mecánico

Presión de Diseño:		Espesor Coraza (in)	0.27
Coraza: (psia)	500.0	Espesor Tubos	0.134
Tubos:	100.0	Espesor Mamparas	0.12
Temperatura de Diseño:		BWG	10
Coraza: (°F)	500	Posición:	Horizontal
Tubos:	500	Peso (lb)	264
Número de Reynolds:		Materiales:	
Coraza:	-----	Coraza:	AcInox 316s
Tubos:	11,506	Tubos:	Tántalo
Pitch (in)	1	Canal:	Tántalo
Arreglo	Triangular	Cabezales:	Tántalo

Costo Total (Diciembre de 1992) 5,784.00 Dólares Americanos

ENFRIADOR DE MEZCLA ÁCIDA

	Lado de la Coraza	Lado de los Tubos
Fluido	Agua de Enfriamiento	Mezcla Ácida
Flujo Másico	141,059	196,484
Temperatura de Entrada (°F)	90	131
Temperatura de Salida (°F)	115	100
Densidad (lb/cuft)	62.1006	85.9228
Viscosidad (cP)	1.6529	19.2126
Calor Específico (BTU/lb°F)	1.001	0.579
Conductividad Térmica	0.3671	0.2505
Presión de Operación (psia)	30	60
Carga Térmica (BTU/h)	3'530,256	3'530,256

Caracterización del Intercambiador

Carga Térmica (BTU/h)	3'530,256	Caida de Presión (S)(psi)	2.191
Área (ft²)	38,428	Caida de Presión (T)	2.642
Exceso de Área (%)	6	Uc (BTU/h²F ft²)	7.7
Diámetro de Tubos (in)	0.75	Hio de servicio	8.4
Número de Cuerpos en:		Ho de Servicio	81.6
Serie:	4	Ud de Servicio	7.7
Paralelo:	1	Factor de Ensuciamiento:	
Número de Tubos	3,058	Coraza (S)	0.001
Pasos por los tubos	2	Tubos (T)	0.001
Pasos por la coraza	1	Número de mamparas	12

Diseño Mecánico

Presión de Diseño:		Espesor Coraza (in)	0.43
Coraza: (psia)	50.0	Espesor Tubos	0.134
Tubos:	100.0	Espesor Mamparas	0.37
Temperatura de Diseño:		BWG	10
Coraza: (°F)	200	Posición:	Horizontal
Tubos:	200	Peso (lb)	45,290
Número de Reynolds:		Materiales:	
Coraza:	32250	Coraza:	AcInox 316s
Tubos:	12200	Tubos:	Tántalo
Pitch (in)	1	Canal:	Tántalo
Arreglo	Triangular	Cabezales:	AcInox 316s

Costo Total (Diciembre de 1992) 256,702.00 Dólares Americanos

Capital Fijo 3,273.90

ENFRIADOR ORGÁNICOS SEPARADOR DE FASES

Fluido	Lado de la Coraza	Lado de los Tubos
	Agua de Enfriamiento	Orgánicos Separador
Flujo Másico	42,852	14,060
Temperatura de Entrada (°F)	90	287
Temperatura de Salida (°F)	115	120
Densidad (lb/cuft)	62.1006	68.8864
Viscosidad (cP)	1.6529	1.7062
Calor Especifico (BTU/lb°F)	1.001	0.456
Conductividad Térmica	0.3671	0.0787
Presión de Operación (psia)	60	50
Carga Térmica (BTU/h)	1'072,468	1'072,468

Caracterización del Intercambiador

Carga Térmica (BTU/h)	1'072,468	Caida de Presión (S)(psi)	5.645
Área (ft²)	188	Caida de Presión (T)	2.766
Exceso de Área (%)	0	Uc (BTU/h°F ft²)	97.3
Diámetro de Tubos (in)	0.75	Hio de servicio	106.8
Número de Cuerpos en:		Ho de Servicio	444.8
Serie:	1	Ud de Servicio	81.4
Paralelo:	1	Factor de Ensuciamiento:	
Número de Tubos	80	Coraza (S)	0.001
Pasos por los tubos	8	Tubos (T)	0.001
Pasos por la coraza	1	Número de mamparas	35

Diseño Mecánico

Presión de Diseño:		Espesor Coraza (in)	0.33
Coraza: (psia)	100	Espesor Tubos	0.083
Tubos:	100	Espesor Mamparas	0.12
Temperatura de Diseño:		BWG	14
Coraza: (°F)	150	Posición:	Horizontal
Tubos:	300	Peso (lb)	1,521
Número de Reynolds:		Materiales:	
Coraza:	18,375	Coraza:	AcInox 316s
Tubos:	21,560	Tubos:	AcInox 316s
Pitch (in)	1	Canal:	AcInox 316s
Arreglo	Triangular	Cabezales:	AcInox 316s

Costo Total (Diciembre de 1992) 17,286.00 Dólares Americanos

Capital Fijo 126.82

ENFRIADOR FASE ACUOSA SEPARADOR DE FASES

	Lado de la Coraza	Lado de los Tubos
Fluido	Agua de Enfriamiento	Fase Acuosa Separador
Flujo Másico	633,252	343,979
Temperatura de Entrada (°F)	90	194
Temperatura de Salida (°F)	115	110
Densidad (lb/cuft)	62.1006	91.332
Viscosidad (cP)	1.6529	5.8995
Calor Especifico (BTU/lb°F)	1.001	0.548
Conductividad Térmica	0.3671	0.2678
Presión de Operación (psia)	60	20
Carga Térmica (BTU/h)	15'848,280	15'848,280

Caracterización del Intercambiador

Carga Térmica (BTU/h)	15'848,280	Caída de Presión (S)(psi)	8.454
Área (ft²)	11,722	Caída de Presión (T)	6.375
Exceso de Área (%)	5	Uc (BTU/h°F ft²)	48.7
Diámetro de Tubos (in)	0.75	Hio de servicio	37.9
Número de Cuerpos en:		Ho de Servicio	242.9
Serie:	1	Ud de Servicio	31.7
Paralelo:	1	Factor de Ensuciamiento:	
Número de Tubos	796	Coraza (S)	0.001
Pasos por los tubos	1	Tubos (T)	0.010
Pasos por la coraza	1	Número de mamparas	5

Diseño Mecánico

Presión de Diseño:		Espesor Coraza (in)	0.37
Coraza: (psia)	100	Espesor Tubos	0.134
Tubos:	100	Espesor Mamparas	0.62
Temperatura de Diseño:		BWG	10
Coraza: (°F)	200	Posición:	Horizontal
Tubos:	200	Peso (lb)	11,575
Número de Reynolds:		Materiales:	
Coraza:	13,562	Coraza:	AcInox 316s
Tubos:	5,428	Tubos:	Tántalo
Pitch (in)	1	Canal:	Tántalo
Arreglo	Triangular	Cabezales:	Tántalo

Costo Total (Diciembre de 1992) 94,677.00 Dólares Americanos

Capital Fijo 5,036.70

PRECALENTADOR DE BENCENO I

Fluido	Lado de la Coraza	Lado de los Tubos
	Benceno Fresco	Orgánicos Separador
Flujo Másico	31,120	51,682
Temperatura de Entrada (°F)	70	325
Temperatura de Salida (°F)	315	193.98
Densidad (lb/cuft)	50.0371	63.4882
Viscosidad (cP)	0.6614	1.1917
Calor Especifico (BTU/lb°F)	0.415	0.467
Conductividad Térmica	0.0749	0.0747
Presión de Operación (psia)	100	100
Carga Térmica (BTU/h)	3'165,014	3'165,014

Caracterización del Intercambiador

Carga Térmica (BTU/h)	3'165,014	Caida de Presión (S)(psi)	5.176
Área (ft²)	1,055	Caida de Presión (T)	8.55
Exceso de Área (%)	7	Uc (BTU/h°F ft²)	84.2
Diámetro de Tubos (in)	0.75	Hio de servicio	174.9
Número de Cuerpos en:		Ho de Servicio	163.4
Serie:	4	Ud de Servicio	82.8
Paralelo:	1	Factor de Ensuciamiento:	
Número de Tubos	112	Coraza (S)	0.0001
Pasos por los tubos	4	Tubos (T)	0.0001
Pasos por la coraza	1	Número de mamparas	32

Diseño Mecánico

Presión de Diseño:		Espesor Coraza (in)	0.33
Coraza: (psia)	200	Espesor Tubos	0.065
Tubos:	200	Espesor Mamparas	0.12
Temperatura de Diseño:		BWG	16
Coraza: (°F)	350	Posición:	Horizontal
Tubos:	350	Peso (lb)	1,668
Número de Reynolds:		Materiales:	
Coraza:	27,353	Coraza:	Ac. al Carbón
Tubos:	38,168	Tubos:	Ac. al Carbón
Pitch (in)	1	Canal:	Ac. al Carbón
Arreglo	Triangular	Cabezales:	Ac. al Carbón

Costo Total (Diciembre de 1992) 9,110.00 Dólares Americanos

Capital Fijo 141.19

PRECALENTADOR DE BENCENO II

	Lado de la Coraza	Lado de los Tubos
Fluido	Benceno de Prec. I	Vapor de Media
Flujo Másico	31,120	1,366
Temperatura de Entrada (°F)	315	445
Temperatura de Salida (°F)	380	445
Densidad (lb/cuft)	46.28	51.75(l)/0.7326(v)
Viscosidad (cP)	0.359	0.294(l)/0.042(v)
Calor Especifico (BTU/lb°F)	0.514	1.071(l)/0.469(v)
Conductividad Térmica	0.0599	0.374(l)/0.024(v)
Presión de Operación (psia)	200	400
Carga Térmica (BTU/h)	1'041,267	1'041,267

Caracterización del Intercambiador

Carga Térmica (BTU/h)	1'041,267	Caida de Presión (S)(psi)	9.255
Área (ft²)	54	Caida de Presión (T)	0.085
Exceso de Área (%)	0	Uc (BTU/h°F ft²)	340.6
Diámetro de Tubos (in)	0.75	Hío de servicio	800.9
Número de Cuerpos en:		Ho de Servicio	292.7
Serie:	1	Ud de Servicio	202.6
Paralelo:	1	Factor de Ensuciamiento:	
Número de Tubos	40	Coraza (S)	0.001
Pasos por los tubos	2	Tubos (T)	0.0001
Pasos por la coraza	1	Número de mamparas	41

Diseño Mecánico

Presión de Diseño:		Espesor Coraza (in)	0.27
Coraza: (psia)	500	Espesor Tubos	0.083
Tubos:	500	Espesor Mamparas	0.12
Temperatura de Diseño:		BWG	14
Coraza: (°F)	500	Posición:	Horizontal
Tubos:	500	Peso (lb)	501
Número de Reynolds:		Materiales:	
Coraza:	184,013	Coraza:	Ac. al Carbón
Tubos:	42,394	Tubos:	Ac. al Carbón
Pitch (in)	1	Canal:	Ac. al Carbón
Arreglo	Triangular	Cabezales:	Ac. al Carbón

Costo Total (Diciembre de 1992) 4,401.00 Dólares Americanos

Capital Fijo 17.33

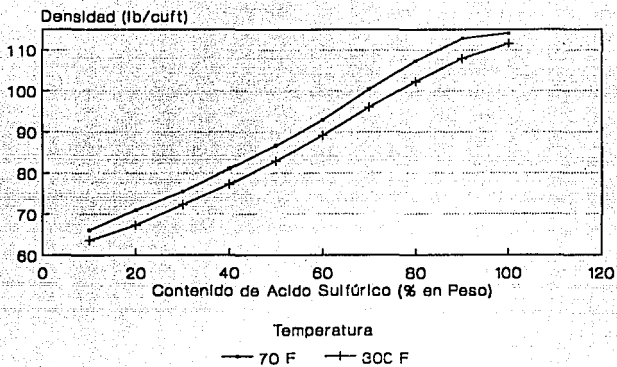
DISEÑO DE LOS TANQUES SEPARADORES.

En esta sección se presenta el diseño y la estimación económica de los tanques separadores de las fases orgánica y acuosa efluentes del sistema de reacción. El diseño se realizó experimentalmente, midiendo en el laboratorio el tiempo de separación completa de las fases contra el contenido de benceno. De esta forma se obtuvo el tiempo de residencia de los separadores en función de la composición. La escalación económica se realizó utilizando la figura 14.56 del Peters & Timerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*.

A continuación se presentan dos figuras que expresan la densidad de cada una de las fases, orgánica y acuosa, en función de la composición de las mismas.

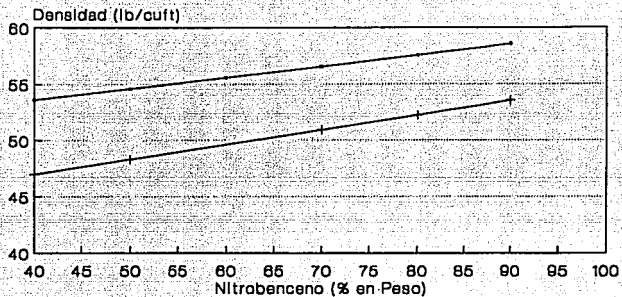
Fase Acuosa

Densidad vs. Composición



Fase Orgánica

Densidad vs Composición



Temperatura

—○— 70 F —×— 300 F

La tabla siguiente presenta el tiempo de residencia necesario en los separadores contra la densidad de la fase orgánica, que es la que se ve modificada en el proceso nuevo. La tabla se encuentra acotada con respecto al exceso de benceno sobre el ácido nítrico inicial para fines de un mejor entendimiento, sin embargo los cálculos se realizaron en base a las figuras anteriores.

Exceso de Benceno con respecto al Ácido Nítrico (%)	Tiempo de residencia (min)	Volumen del tanque separador (gal)	Costo Aproximado (USD Dic. 1992)
5	2.75	2,560	80,000
10	3	2,800	84,500
15	3.65	3,400	85,600
20	4.75	4,500	87,200
30	5.95	5,550	88,000
40	7.40	6,900	96,000
50	8.50	7,900	100,000

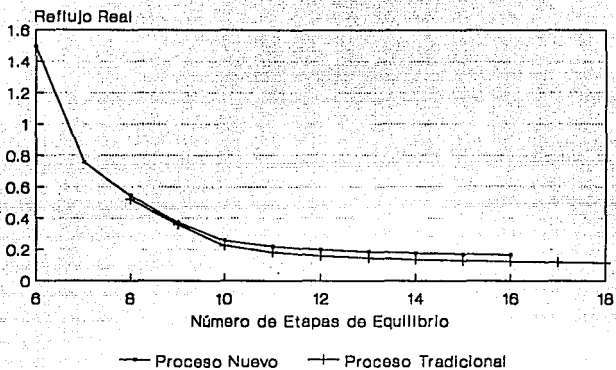
Como puede verificarse en la tabla anterior, el tanque en el proceso tradicional tiene un volumen de 2,800 galones, mientras que en el proceso nuevo aumenta hasta 4,500. Sin embargo, la distribución de costos para este tipo de equipos sigue una tendencia logarítmica, y su costo se eleva tan solo unos 3,000 dólares americanos, lo que no implica un aumento significativo en el costo total de instalación.

DISEÑO DE LAS COLUMNAS RECUPERADORAS DE BENCENO.

Se diseñaron las columnas de separación de benceno-nitrobenceno procurando una recuperación del primero del 99.5% por domos y una recuperación del segundo de 99.91% por fondos (en peso).

A continuación se presentan las gráficas de reflujo contra número de etapas de separación y las tablas que especifican el diseño final de cada columna. El estimado de costo se realizó utilizando los datos propuestos por Peters & Timmerhaus, *Plant Design and economics for Chemical Engineers*, en las páginas 371 a 375.

Columnas de Destilación. Reflujo Real



Como puede observarse en la gráfica anterior, la separación es prácticamente equivalente para los dos casos analizados. A continuación se presentan los diseños finales simulados por el ASPEN 8.5-4 y encontrados como óptimos.

PROCESO TRADICIONAL.

DATOS DE ENTRADA		RESULTADOS	
Clave Pesado	$C_6H_5NO_2$	Temperatura Domos (°F)	290.8
Clave Ligero	C_6H_6	Temperatura Fondos (°F)	545.4
Recuperación Pesado	0.0005	Reflujo Óptimo	0.1476
Recuperación Ligero	0.9995	Reflujo Mínimo	0.0738
Presión Domos (psia)	70	Número mínimo de Etapas	4.8
Caída Presión/Etapa (psi)	1	Número de Etapas	13
Tipo de Condensador	Total	Etapa de Alimentación	6
Estimado de Costos		D/F	0.10234
Costo de Instalación (Dólares Dic. 1992)	85,200	Carga Condensador (BTU/hr)	-547,327
Costo de Operación Anual (Dólares Dic. 1992)	10,996.25	Carga Rehervidor (BTU/hr)	7170,270
Agua de Enfriamiento:	1,004.90		
Vapor de Calentamiento:	9,991.35		

PROCESO NUEVO.

DATOS DE ENTRADA		RESULTADOS	
Clave Pesado	$C_6H_5NO_2$	Temperatura Domos (°F)	288.87
Clave Ligero	C_6H_6	Temperatura Fondos (°F)	545.01
Recuperación Pesado	0.0005	Reflujo Óptimo	0.23
Recuperación Ligero	0.9995	Reflujo Mínimo	0.1155
Presión Domos (psia)	70	Número mínimo de Etapas	4.9
Caída Presión/Etapa (psi)	1	Número de Etapas	13
Tipo de Condensador	Total	Etapas de Alimentación	6
Estimado de Costos		D/F	0.17674
Costo de Instalación	93,100	Carga Condensador	-1'102,360
(Dólares Dic. 1992)		(BTU/hr)	
Costo de Operación Anual	13,026.00	Carga Rehervidor	7'899,940
(Dólares Dic. 1992)		(BTU/hr)	
Agua de Enfriamiento:	2,023.90		
Vapor de Calentamiento:	11,002.10		

Como puede notarse en las tablas anteriores, en el proceso nuevo la separación resulta más cara que en el proceso tradicional. Esto debido al mayor exceso de benceno utilizado que repercute directamente en la purificación del nitrobenceno.

DISEÑO DE LOS TANQUES MEZCLADORES.

El proceso tradicional cuenta con dos tanque mezcladores que son eliminados para el proceso nuevo. Uno de ellos es un tanque de acero vitreado con agitación y enfriamiento que tiene como propósito el acondicionamiento de la mezcla sulfonitrica. El otro tanque, mucho más común, tiene como objeto mezclar el benceno fresco con el recuperado de la columna de destilación.

Las tablas que se presentan en seguida muestran el diseño final de dichos tanques, así como su estimación de costos.

TANQUE MEZCLADOR DE ÁCIDOS

Presión de Operación (psia)	100
Temperatura de Operación (°F)	120
Tipo	Domo Esférico/Agitado
Volumen (gal)	20,000
Material de Construcción	Acero Vitreado
Ancho de Pared (in)	1/2
Costo Aproximado (USD 12-92)	120,000

TANQUE MEZCLADOR DE BENCENO

Presión de Operación (psia)	100
Temperatura de Operación (°F)	120
Tipo	Cono
Volumen (gal)	20,000
Material de Construcción	Acero al Carbón
Ancho de Pared (in)	3/16
Costo Aproximado (USD 12-92)	12,000

DISEÑO DEL MEZCLADOR EN LINEA.

El mezclador en línea sustituye, en el proceso nuevo, a los tanques mezcladores, funcionando como mezclador e iniciador de la reacción. Este mezclador asemejaría a un reactor tubular empacado, o bien con mamparas, que utilizaría la energía motriz de una bomba para homogeneizar las fases de reacción.

El mezclador deberá tener las dimensiones que se expresan en la tabla siguiente con el fin de permitir un número de Reynolds que implique régimen altamente turbulento ($>20,000$) y asegurar que la relación de longitud-diámetro del mismo sea estable, asemejándose al diseño hidráulico de un intercambiador de calor. La estimación de costos de este equipo se llevo a cabo simulando un cambiador de calor sin el haz de tubos, es decir una coraza con mamparas fijas.

MEZCLADOR EN LINEA

Presión de Operación (psia)	112
Temperatura de Operación (°F)	120
Diámetro (in)	36
Longitud (ft)	30.
Número de Mamparas	12
Material de Construcción	Acero Vitreado
Ancho de Pared (in)	1/2
Flujo (lb/h)	343,459
Velocidad (ft/s)	13.0
No. de Reynolds	35,898
Caída de Presión (psi)	12.8
Costo Aproximado (USD 12-92)	6,200
Tubería:	5,000
Mamparas:	1,200

BIBLIOGRAFÍA.

1. Miller, R.C., Noyce, D.S., Vermeulen, T.
"The Kinetics of Aromatic Nitration"
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 56, No. 6, Pp. 44-53.
Junio, 1964.
2. Lewis, W.K., Suen, T.J.
"Rate of Nitration of Benzene"
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 32, No. 8., Pp. 1095-1101.
Agosto, 1940.
3. Alexandersoon et al.
United States Patent No. 4'021,498
Assignee American Cyanamid Company.
Mayo 3, 1977.
4. Hougen, O.A., Watson, K.M.
"Chemical Process Principles Part III".
John Wiley and Sons Inc.
New York, 1947.
Capitulo XXII, "Homogeneous Reaction in separate phases". Pp. 1053-1061.

5. **Smith J.M.**
"Chemical Engineering kinetics"
McGraw-Hill International Editions.
3a. Edición. Singapur, 1981.
Capítulos II, III, IV, V.

6. **Walas, S.M.**
"Phase Equilibria in Chemical Engineering"
Butterworth Publishers.
Estados Unidos de América, 1985.
Capítulos, I, III, IV, VII, Apéndices.

7. **Austin, G.T.**
"Shreve's Chemical Process Industries"
McGraw-Hill Book Company.
5a. Edición. Estados Unidos de América, 1985.
Capítulo IXL, "Cyclic Intermediates and Dyes".

8. **Morrison, R.T., Boyd, R.N.**
"Química Orgánica".
Sistemas Técnicos de Edición S.A.
2a. Edición en Español, México, 1983.
Capítulo XV, "Sustitución aromática electrofílica."

9. Chohey, N.P., Hicks, T.G.
"Manual de Cálculos de Ingeniería Química".
McGraw Hill
1a. Edición en Español, México 1988.
10. Edgar, T.F., Himmelblau, D.M.
"Optimization of Chemical Processes"
McGraw-Hill International Editions.
Singapur, 1988.
Capítulos, X, XI, XII, XIII.
11. Luyben, W.L.
"Process Modeling, simulation and control for Chemical Engineers."
McGraw-Hill International Editions.
2a. Edición. Singapur, 1990.
Capítulos, IV, V.
12. McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P.
"Unit Operations in Chemical Engineering."
Mc-Graw-Hill International Editions.
4a. Edición. Singapur, 1985.
Capítulo 4, "Mass Transfer and its applications".

13. **Timmerhaus, K.D., Peters, M.S.**
"Plant Design and Economics for chemical engineers".
McGraw-Hill International Editions.
4a. Edición. Singapur, 1991.
Capítulos, VI, XII.
14. **Perry, R.H., Green, D.**
"Perry's Chemical Engineers' Handbook"
McGraw-Hill International Editions.
6a. Edición. Japón, 1984.
Capítulos, III, XIV.
15. **Levenspiel, O.**
"The Chemical Reactor Omnibook"
OFU Books.
Estados Unidos de América 1989.
Capítulos, III, IV, V.