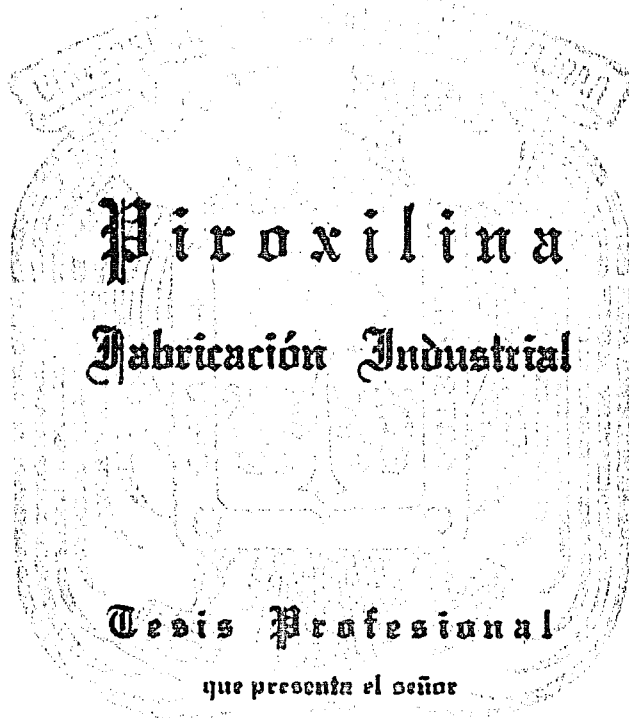


108

Universidad Autónoma de Guadalajara

Incorporada a la Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias Químicas



Pirroxilina

Fabricación Industrial

Tesis Profesional

que presenta el señor

Victor Nakakama Burgueño

para obtener el título de

Ingeniero Químico

Guadalajara, Jal., Novebre. de 1952



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Universidad Autónoma de Guadalajara

Incorporada a la Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias Químicas

Niroxilina
Fabricación Industrial

Tesis Profesional

que presenta el señor

Victor Nakakawa BURGUEÑO

para obtener el título de

Ingeniero Químico

Guadalajara, Jal., Nohbre. de 1952

A mis queridos padres,

a cuyos abnegados esfuerzos debo mi formación

A Febe, Esty y Gary

A mis tíos,

Matilde, Carolina, Enrique y Jorge

A mis maestros, compañeros y amigos

Índice:

CAPITULO I —INTRODUCCION.

CAPITULO II —MATERIAS PRIMAS. LOCALIZACION DE LA PLANTA.

CAPITULO III —PROCESOS DE NITRACION. SELECCION DEL AGENTE NITRANTE.

CAPITULO IV —FISICO-QUIMICA DEL PROCESO. INFLUENCIA DE VARIOS FACTORES.

CAPITULO V —CARTA DE FLUJO. CONTROL DE LABORATORIO.

CAPITULO VI —BALANCE DE MATERIALES. CALCULO DE EQUIPO.

CAPITULO VII —ESTUDIO ECONOMICO.

CAPITULO VIII—CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

Introducción

El presente trabajo tiene por objeto presentar las diversas operaciones a seguir en la fabricación del nitrato de celulosa, así como la naturaleza y propiedades de las materias primas empleadas. Sería un párrafo interminable el que numerara las diversas y útiles aplicaciones del nitrato de celulosa a la industria. Sin embargo y para mencionar sólo algunas, citaré la fabricación de plásticos, celuloide, explosivos, lacas y barnices, etc. Es a estos últimos productos a los que se aplica como primera materia la sustancia cuya fabricación me propongo desarrollar, es decir, la variedad de la nitrocelulosa conocida como piroxilina, con una proporción de N de 11.8 — 12.2%.

Dado el asombroso desarrollo que en nuestro país han alcanzado las industrias relativas a la celulosa, acompaño en esta obra la idea de contribuir con mi insignificante ayuda, al estudio de un producto de tan diversas aplicaciones.

CAPITULO II

Materias Primas. Localización de la Planta

El conocimiento de la nitrocelulosa se remonta a los años de 1832 a 1836 en que fué descubierta por Braconot en Francia. Siguió luego un período de profundas investigaciones que culminó con la selección del H_2SO_4 , que obrando como catalizador de la reacción y añadido al HNO_3 , fuera la base para la fabricación del algodón pólvora, descubrimiento hecho por C. F. Schönbein en Alemania en 1846.

Las primeras materias usadas en la manufactura de la piroxilina son: celulosa, HNO_3 , H_2SO_4 , y agua.

La celulosa, del latín CELLA (célula), pertenece al numeroso grupo de los hidratos de carbono. Es una de las materias más ampliamente distribuidas en la naturaleza ya que constituye los tejidos de sostén de casi todas las plantas.

Consideraremos 2 aspectos en el estudio de esta sustancia, a) composición química, y b) aspecto físico.

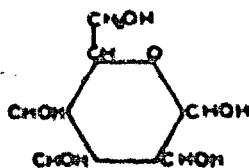
Vista por el químico orgánico, la celulosa es un polímero natural, perteneciente a los hidratos de carbono, de los cuales está entre los polisacáridos.

Los hidratos de carbono, llamados así por tener la proporción de hidrógeno y oxígeno necesaria para formar agua, se clasifican en: MONOSACARIDOS, carbohidratos que ya no dan por hidrólisis compuestos más simples; DISACARIDOS, que por hidrólisis producen 2 moléculas de monosacáridos; y POLISACARIDOS, polímeros complejos de los anteriores. Los cuerpos pertenecientes a este grupo, son amorfos, a diferencia de los mono y disacáridos que poseen estructura cristalina, tienden a formar soluciones coloidales y son relativamente inertes a los agentes químicos.

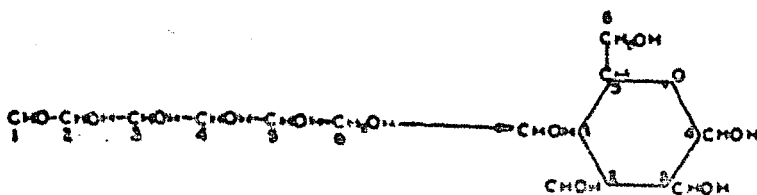
CONSTITUCION DE LA CELÚLOSA

La composición del tipo más puro que se conoce, obtenida del algodón crudo, es la siguiente: carbono, 44.2%—44.4%, hidrógeno, 6.2—6.3%, oxígeno, 49.4—49.5%, en peso. Estos porcentajes conducen a la fórmula general de la polisacáridos: $(C_6H_{10}O_5)_n$. Actualmente, casi

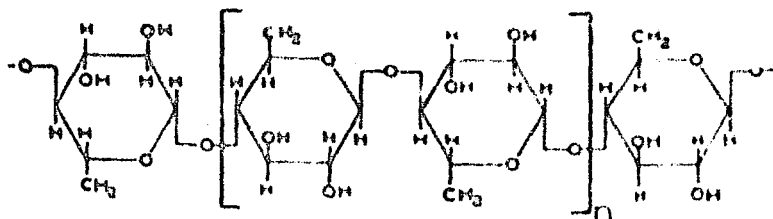
todos los investigadores coinciden en dar a la celulosa la estructura de un polímero formado por unidades de anhidridos internos de la glucosa. La siguiente es la forma cíclica atribuida a la glucosa:



Que como se vé, proviene de la forma lineal por una transposición del H oxhidrílico del carbono 5, al grupo reductor aldehídico del carbono 1, quedando así la molécula de celulosa desprovista del carácter fuertemente reductor que poseen los azúcares. Debemos notar que esta reacción es el ejemplo más importante de tautomerismo de cadena a anillo:



Cuando esta unidad anhidrido se une a otras moléculas, resulta la estructura de la celulosa:



En que n es probablemente no menor de 200.

Las siguientes observaciones se desprenden de la fórmula: las unidades que constituyen la celulosa corresponden a la variedad b de la

glucosa, todos los residuos glucosados poseen 3 OH libres o reaccionantes, excepto el último que tiene 4, estando éste en el carbono 4.

ASPECTO FISICO

Puede presentarse en 3 formas: FIBROSA, como en el algodón, la madera y el lino, y CELULAR como en los tejidos de las plantas. En el curso de este trabajo usaremos las fibras purificadas del algodón, que para propósitos de cálculo pueden considerarse como 100% celulosa. Esta selección obedece al hecho de que la purificación a partir de las borras de 1a. (fibra corta separada de la semilla antes de extraerle el aceite), es relativamente económica.

La A.O.A.C. (Asociación Americana de Químicos de la Agricultura) define el algodón como sigue: las fibras de las diferentes variedades cultivadas del "Gossipium Herbaceum", familia de las Malváceas, libres de impurezas adherentes, "linters" o fibras cortas, y materia grasa.

Cada fibra del algodón representa una sola célula compuesta de: una pared o capa primaria delgada, una capa secundaria más gruesa y el lumen o parte central. Las 2 primeras capas consisten casi exclusivamente de celulosa, en adición la pared primaria contiene pectinas y ceras equivalentes a un máximo de 0.5 a 1% sobre el peso de fibra cruda, y el lumen tiene pequeñas cantidades de sustancias nitrogenadas. Finalmente esbozará a grandes rasgos, la serie de operaciones que se seguirían en la purificación de las borras de 1a:

Se pasa el material por un separador mecánico de impurezas, con cribas de diferentes calibres, y de aquí se extrae mediante un ventilador a un ciclón separador, de donde la borra cae por gravedad a un digestor provisto de serpentines con vapor. Se añade una solución de sosa al 1% y se calienta por un periodo determinado, llevándose luego a tanques de lavado y blanqueo con Cl o hipocloritos, y por último a un secador de alimentación continua, pasando antes por un molino de rodillos que suelta las fibras.

PROPIEDADES DE LA CELULOSA

a) ACCION DE LOS ACIDOS MINERALES:

Los ácidos concentrados o diluidos, provocan la hidrólisis de la

celulosa, dando como último producto, glucosa. La hidrólisis va acompañada de aumento en volumen de la fibra, (swelling) y de disolución total. Cuando el tratamiento no es muy prolongado no hay disolución sino un debilitamiento en la resistencia a la tensión de la fibra, originado por la presencia de la **HIDROCELULOSA**, o celulosa hidratada, cuya viscosidad es mucho menor que la del compuesto original debido al desdoblamiento hidrolítico de la molécula.

Sin embargo, la reacción más importante de la celulosa con los ácidos es la esterificación, ya que los grupos OH son por naturaleza afines a los hidrogeniones de los ácidos, produciéndose en la reacción agua y el ester correspondiente.

b) ACCION DEL OXIGENO.

Los grupos alcohólicos de la celulosa son susceptibles de oxidación y los productos modificados por la acción de este elemento, se llaman oxixelulosas, que pueden ser del tipo reductor o aldehídico, o del tipo no reductor o ácido, según el grado al que haya llegado la oxidación. En general, la presencia de estas formas modificadas es indeseable en la nitración, pues presentan características diferentes de resistencia a la tensión así como solubilidad en los solventes orgánicos, que el producto nitrado sin oxixelulosas.

c) ACCION DEL CALOR Y DE LOS ALCALIS.

En general, la celulosa puede considerarse como más o menos resistente al calor, dependiendo el grado de resistencia del tiempo de exposición, polimerización del material celulósico y presencia o ausencia de impurezas.

El comportamiento físico peculiar de la fibra celulósica al ponerla en contacto con soluciones alcalinas, fué descubierto por Jhon Mercer. Las propiedades más importantes de la fibra mercerizada, son su mayor resistencia a la tensión así como mejor afinidad por los colorantes y en general por todos los reactivos.

LOCALIZACION DE LA PLANTA

Debido a la naturaleza explosiva de la nitrocelulosa, es conve-

niente situar
del límite de
mas se hará
nes comercia
viene dar ac

Com

fábrica pue
mencionado
cia de agua

Final

del product
de las riber

niente situar la fábrica en zonas suburbanas, de preferencia bien lejos del límite de la ciudad. Ya que casi todo el movimiento de materias primas se hará por ferrocarril y el producto elaborado, así como las relaciones comerciales, técnicas, etc., exigen comunicación por carretera, conviene dar acceso a la planta por los dos medios.

Como en Guadalajara no existe una Zona Industrial definida, la fábrica puede situarse en cualquier punto que reúna los requisitos antes mencionados, debiendo añadir que el terreno debe contar con abundancia de agua, pues la fabricación requiere grandes cantidades de ella.

Finalmente, debido a la naturaleza higroscópica de la celulosa y del producto, conviene instalar la planta en ambiente seco, es decir, lejos de las riberas de lagos o ríos.

CAPITULO III

Procesos de Nitración. Selección del Agente Nitrante

Ya que la operación más importante en la manufactura de la piroxilina es la NITRACION DE LA CELULOSA, discutiremos más ampliamente este proceso.

La nitración es la reacción en la que un grupo NO_2 se une a un átomo de carbono, desplazando generalmente un hidrógeno y formando H_2O , y siempre con desprendimiento de calor. Así:



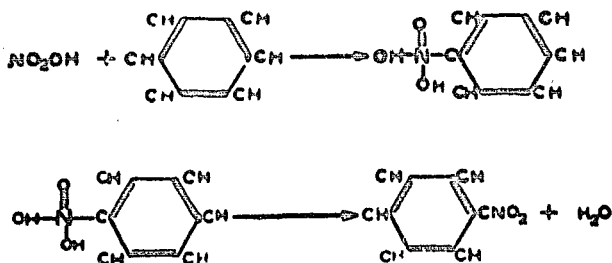
Algunas veces se sustituye no un hidrógeno de la sustancia por nitrar, sino otro grupo, como en el caso del ácido fenol-disulfónico, en que el radical $-\text{SO}_3\text{H}$ es sustituido por el NO_2- resultando así ácido picrico o trinitrofenol.

Los principales derivados nitrados son: nitroparafinas, ESTERES NITRICOS, ALIFATICOS, compuestos aromáticos nitrados y derivados nitrados de aminas.

NITRACION DE DIVERSOS COMPUESTOS

a) Compuestos aromáticos:

La primera fase de la reacción parece ser una aldolización. Por ejemplo, en la nitración del benceno se obtiene primero un compuesto intermedio de adición que luego se descompone:



b) Olefinas:

Estos hidrocarburos muestran una gran afinidad por el grupo NO_2 ,—, siendo sus enlaces etilénicos fácilmente saturados por el tetróxido de nitrógeno, así como por el ácido nitrosulfúrico:



Con el ácido nitrosulfúrico (que tiene por fórmula HOSO_2NO_2) forman también un compuesto de adición con un grupo SO_3H y un NO_2 ,— en cada uno de los extremos, y posteriormente el grupo sulfúrico es desplazado por los grupos nítricos más fuertes, formándose un ester nitroso-nítrico y ácido pítrosulfúrico.

c) Parafinas:

La nitración puede hacerse de 2 maneras: en la fase líquida y en la fase vapor. La primera se usa cuando se quieren obtener derivados polinitrados: el ácido nítrico y los alcanos son mutuamente insolubles, mientras que los derivados nitrados son bastante solubles en el ácido, por lo que el compuesto que se vaya formando quedará expuesto a una mayor nitración, pero también al peligro de una oxidación. Esta dificultad se evita al mezclar ambos reactantes en la fase vapor, pero como la reacción es casi instantánea, prácticamente no se forman derivados polinitrados.

Así pues, el ácido nítrico puede nitrar y oxidar los compuestos orgánicos, dependiendo estas funciones de la concentración del ácido, temperatura de reacción y presencia de óxidos de nitrógeno. De estas generalizaciones puede concluirse que el factor límite al acelerar una nitración, es la sensibilidad del compuesto orgánico a la oxidación.

MECANISMO DEL PROCESO DE NITRACION

A medida que la reacción avanza, el HNO_3 se va diluyendo debido al agua formada en la reacción. En efecto:

Supongamos que se inicia una nitración con 2 mols de HNO_3 de 90%, para obtener un derivado MONO-nitrado. Al final de la reacción quedará en el producto un mol de HNO_3 , pues la otra se ha combinado.

La concentración del ácido al final de la reacción será:

Peso de ácido nítrico final

Peso total de líquido que acompaña al producto

El peso de HNO₃ final es: 1 mol = 63.

El peso total de líquido que acompaña al producto = Peso inicial
— Peso de 1 mol de HNO₃ + Peso de 1 mol de H₂O formada

$$= \frac{2 \times 63}{0.90} - 63 + 18 = 95$$

Y la concentración final de HNO₃ será: $\frac{63 \times 100}{95} = 66.3\%$

Si se continúa la nitración con el ácido de 66.3% y se añaden TRES (en vez de 2) mols del ácido, la concentración de HNO₃ al final será:

$$\frac{2 \times 63 \times 100}{0.663 - 63 + 18} = 52.5\%$$

Lo que nos da una idea del efecto diluyente tan grande del agua formada en la reacción.

Las investigaciones del espectro de absorción a la luz ultravioleta, indican claramente que el ácido nítrico diluido y los nitratos alcalinos tienen una estructura semejante entre sí y diferente a la del ácido concentrado y los ésteres nítricos, teniendo éstos últimos el mismo espectro de absorción o sea igual estructura para los ésteres nítricos y el ácido concentrado, y también igual (aunque diferente de la anterior) para el ácido nítrico diluido y las sales alcalinas.

Ahora bien, las sales alcalinas, y por tanto el ácido diluido, son ionizables, mientras que los ésteres nítricos y el ácido concentrado, no. Por consiguiente debe suponerse una fórmula, para las sales alcalinas y

el ácido diluido, que permita la disociación, y para los esteres y el ácido concentrado una que la prohíba. Hantzsch establece las siguientes:

$N(O_3)^- \cdot H^+$
Ácido verdadero disociado

O_3-N-OH
Pseudo-ácido concentrado

Debido al $OH-$ presente en el pseudo-ácido, se efectúa fácilmente la esterificación, por la afinidad del mismo para los hidrogeniones, mientras que el ácido verdadero no efectúa nitración alguna. Esta es la razón por la que el proceso tiende a hacerse con ácidos más o menos concentrados, debiendo añadir que el ácido nítrico concentrado es menos potente como oxidante que el diluido.

En la nitración de la celulosa, se obtiene una concentración alta de ácido, con una proporción muy elevada de ácido a celulosa.

AGENTES NITRANTES:

Una vez entendido el mecanismo de la nitración, pasaré a discutir los principales agentes nitrantes para seleccionar el más adecuado a la celulosa.

ACIDO NITRICO: Hemos visto que es más eficiente el ácido concentrado que el diluido. Al usar este agente con la celulosa, se ha comprobado que al llegar a un grado determinado de sustitución de los grupos OH por los NO_2- se vuelve insoluble el producto en el reactivo ácido. Mientras no se alcance este grado de sustitución, la nitrocelulosa se disuelve, y como la velocidad de reacción depende de la concentración del ácido, es obvio que deberá usarse concentrado en cuanto sea posible, para alcanzar rápidamente el grado de sustitución necesario.

Por lo que debido a su alto precio, el uso del HNO_3 , sólo es antieconómico.

NITRATOS ALCALINOS CON ACIDO SULFURICO CONCENTRADO:

El agente nitrante es una mezcla de un nitrato alcalino, ácido

sulfúrico y bisulfato de sodio. El proceso se basa en la preparación del HNO₃, por la reacción:

$\text{NO,Na} + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$. Que requiere temperaturas muy elevadas a las que el nítrico se descompone según el equilibrio: $2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. A su vez, el pentóxido de N se disocia: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2$; por lo que necesita añadirse agua al proceso para evitar la descomposición del HNO₃. Esta adición determina un exceso de H₂SO₄, y por tanto la economía de la operación consistirá en disminuir la temperatura a la que se libera el HNO₃, con lo que se reduce también la disociación del pentóxido de N. Esto se consigue con NO,Na que se descompone a una temperatura menor que el NO,K.

La dificultad del proceso estriba en que no se obtiene un ácido puro, y la producción del mismo introduce dificultades mecánicas.

NITRATOS ORGANICOS: Son poderosos agentes de nitración de los compuestos aromáticos. Los más usados son el nitrato de acetilo y el nitrato de benzoilo. CH₃.CO.O.NO₂ y C₆H₅.CO.O.NO₂. El primero tiene el inconveniente de reaccionar con violencia explosiva, y en general su precio es elevado.

NITRATOS METALICOS: Los nitratos de Cu, Fe y Al, disueltos en acético son substitutos satisfactorios del nítrico, para los hidrocarburos aromáticos, fenoles y aminas. Sin embargo su precio y el peligro de la formación secundaria de nitrato de acetilo, los hace inadecuados para nuestro propósito.

TETROXIDO DE NITROGENO: Cuando se usa sólo es un reactivo muy débil, excepto con las olefinas con las que reacciona inmediatamente. En presencia de un agente deshidratante, como el sulfúrico concentrado, el N₂O₄ es un buen agente de nitración. En el caso de la celulosa, su uso queda descartado frente a las grandes ventajas que presentan las mezclas de ácidos.

MEZCLAS DE ACIDOS: La dilución del agente nitrante, que tanto retarda la velocidad de reacción, se evita mezclando el H₂O₂ con

un deshidratante. Los deshidratantes más importantes son: el ácido sulfúrico, que forma la "mezcla nitrosulfúrica", el ácido acético y el anhídrido fosfórico.

De todos ellos, la mezcla nitrosulfúrica reúne dos condiciones muy importantes como son: economía en precio y mayor facilidad de control en el proceso. La composición de la mezcla se expresa en función del "valor deshidratante", que es la relación entre el H_2SO_4 inicial del ácido y el agua total, incluyendo la formada en la reacción. Esto se hace con objeto de diferenciar las combinaciones que teniendo la misma acidez total muestran distinta eficiencia de nitración.

La razón principal al usar mezclas de ácidos y específicamente mezcla nitrosulfúrica, es la gran economía de operación al usar el "ácido gastado", es decir, el que habiendo reaccionado una vez, se alimenta a una nueva carga de material después de haberse "renovado" a la concentración necesaria.

PROPIEDADES DE LA MEZCLA NITROSULFURICA:

La capacidad térmica es mayor, y el calor íntegro de dilución menor, que en los ácidos solos concentrados, por lo que resulta más fácil disipar el calor total de reacción, obteniéndose así un mejor control de la temperatura, ya que la mezcla absorbe rápidamente el calor y lo transfiere al sistema de enfriamiento del nitrador.

El calor específico varía de 1.3 a 1.5 y la gravedad específica de 1.40 a 1.72, el calor de dilución, en función del contenido de sulfúrico, es de 497 cal/mol.

Finalmente, la mezcla nitrosulfúrica, posee la propiedad de tener una concentración de $[H]^+$ muy baja aunque la acidez total sea alta, lo que permite el uso de aparatos de hierro, ya que el acero no es atacado en forma apreciable por ácidos de baja concentración de $[H]^+$

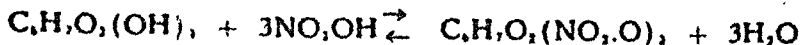
Por lo tanto, será esta mezcla la que usaremos para nitrar la celulosa.

CAPITULO IV

Físico-Química del Proceso. Influencia de Varios Factores

NITRACION DE LA CELULOSA:

La reacción de formación de la nitrocelulosa, es, considerando uno solo de los anhidridos internos glucosados:



Con un desprendimiento de 542 cal. por gramo de nitro-celulosa. Teóricamente pueden sustituirse 3 grupos OH por los correspondientes NO_2 — en cada unidad glucosada, lo que da un contenido máximo de 14.14% de nitrógeno.

Dependiendo de la concentración de la mezcla ácida, temperatura, agitación, etc., pueden obtenerse varias clases de nitrocelulosas, que se clasifican por el contenido de nitrógeno y la solubilidad en mezclas al 1:2 en volumen, de alcohol-éter. La piroxilina tiene de 11.8 a 12.2% de nitrógeno, y es totalmente soluble en alcohol-éter.

a) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE LA MEZCLA ACIDA:

De todos los factores que intervienen en el proceso, el agua presente en el ácido nitrante tiene una importancia esencial en cuanto al grado de sustitución del nitrato obtenido. Si se hace una relación entre el % de agua en la mezcla ácida, y el grado de sustitución del producto obtenido, expresado como c.c. de NO liberados por gramo, resulta la gráfica de la figura 1 (Heuser, p. 176), que muestra que al aumentar el contenido de agua, es decir, al disminuir la concentración del ácido, el grado de sustitución decrece lentamente hasta llegar a un 16 ó 17% de agua, y de ahí en adelante con mucha rapidez.

Esta gráfica nos permite hacer una selección preliminar de la acidez total en el ácido mixto, que deberá ser de 84% mínimo, para asegurar una reacción más o menos rápida.

FUNCION DEL ACIDO SULFURICO EN LA MEZCLA ACIDA:

En el capítulo anterior dijimos que el H_2SO_4 obra como una deshidratante. En efecto, de las mediciones de presión vapor del HNO_3 para mezclas de diferentes composiciones de H_2SO_4 , se obtuvo la curva I, figura 2 (Heuser, p. 178).

Al principio, el sulfúrico se apodera del agua del ácido nítrico, que está en forma de hidratos, hasta el punto en que todo el HNO_3 queda precisamente en esta forma, desarrollando la máxima presión vapor, de ahí en adelante, el HNO_3 es deshidratado a N_2O_5 , cuya presión vapor es menor, por lo que la curva tiende a bajar hacia las abcisas. Ahora bien, la curva II, que muestra el % de nitrógeno contra la concentración de la mezcla ácida, tiene un máximo en la misma dirección que la gráfica de presión. En otras palabras: el máximo contenido de nitrógeno en la nitrocelulosa, coincide con la máxima presión vapor del ácido nítrico en la mezcla nitrosulfúrica.

La concentración más adecuada de la mezcla ácida para obtener un 12% de nitrógeno en el producto, la obtuve pues de esta gráfica, siendo de 24% de HNO_3 , y 76% H_2SO_4 , curva II, figura 2. Como la acidez total era de 84% mínimo, la composición de la mezcla, en base húmeda será:

$$HNO_3: 0.24 \times 84 = 20.16\%$$

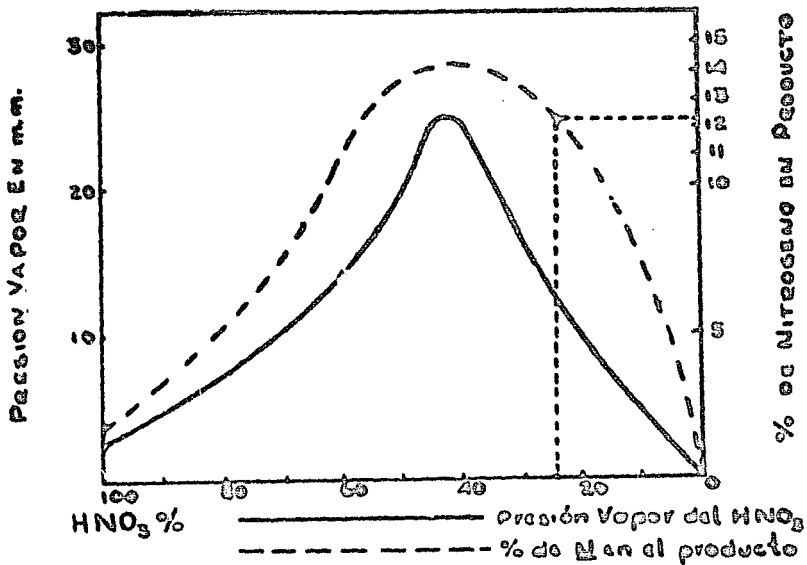
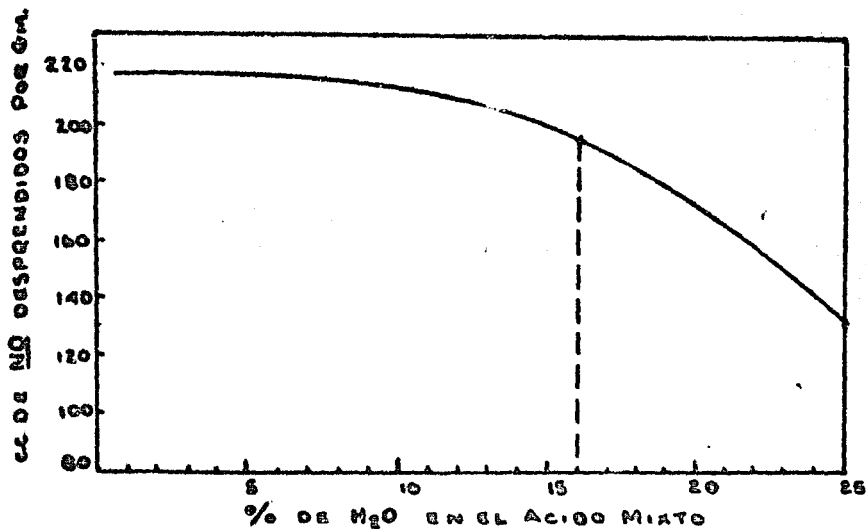
$$H_2SO_4: 0.76 \times 84 = 63.84\%$$

$$H_2O: = 16.00\%$$

Estos resultados casi coinciden con los datos prácticos de operación de la "Hercules Powder Co.", la fábrica más importante de piroxilina en los Estados Unidos, que me fueron amablemente proporcionados por el señor Willard de C. Crater, siendo éstos los siguientes: nítrico, 20%; sulfúrico, 62 a 64% y agua 18-16%. De estos datos y de los obtenidos por el uso de las gráficas, seleccionaré un ácido mixto de: 20% nítrico, 64% sulfúrico y 16% de agua.

Puesto que la nitración de la celulosa es una reacción en equilibrio, como lo demuestra la "denitración" que sufre la piroxilina si se deja largo tiempo en contacto del agua, debido al desplazamiento de la

GRAFICA 1



GRAFICA 2

reacción de derecha a izquierda, el contenido final de nitrógeno en el producto lo determina principalmente la composición del ácido.

Desde el punto de vista físico, el sulfúrico tiene la propiedad de ser absorbido fácilmente por las fibras, con el consiguiente "hinchamiento" (swelling), que permite una mejor DIFUSION del agente nitrante, siendo esta operación un factor muy importante en la velocidad de reacción.

Finalmente, el sulfúrico participa en mayor o menor escala en la esterificación, existiendo la hipótesis, que se ha comprobado en la práctica, de que forma sulfatos de celulosa, como reacción primaria, y que son sustituidos luego por grupos NO_2 .

b) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA:

Tanto la velocidad de reacción como el grado de nitración de la nitrocelulosa obtenida, son proporcionales al aumento en la temperatura de reacción, como lo demuestra el hecho de que una diferencia de sólo 15°C ., disminuye el tiempo de reacción 30 minutos. (Heuser). Sin embargo, es conveniente operar a una temperatura más bien baja, pues el nítrico ejerce su acción oxidante a medida que la temperatura aumenta, con la consiguiente formación de impurezas como oxixelulosa, sobrenitrada, etc., debiendo notar que esta acción oxidante es favorecida por el H_2SO_4 al producirse ácido nitrosil-sulfúrico, que se convierte en un poderoso agente oxidante cuando disminuye el valor deshidratante de la mezcla ácida.

Por lo tanto, es de la mayor importancia conservar la temperatura suficientemente baja para prevenir esta acción del nítrico. En la práctica, se ha observado que la nitración a 35 y 40°C ., da muy buen resultado, con el menor rendimiento de productos inestables de oxidación, y mayor velocidad de reacción. (Comunicación del señor Crater).

c) INFLUENCIA DE LA AGITACION:

Como el proceso de nitración es exotérmico, el nitrador debe ir provisto con suficientes medios de agitación, así como de áreas de enfriamiento para disipar el calor de reacción y el de hidratación del sulfúrico presente. Una buena agitación asegura 2 cosas: 1o.) Se aumenta la velocidad de reacción pues la difusión del ácido en la celulosa es

mayor. 2o.) Se evita el sobrecalentamiento local en los puntos en que hacen primer contacto el ácido y la celulosa, y como consecuencia de esto, la temperatura se mantiene uniforme en toda la carga.

ESTABILIDAD DE LA PIROXILINA:

Como el sulfúrico participa en la esterificación, al dejar el producto almacenado, se libera H_2SO_4 por hidrólisis parcial de la nitrocelulosa. El primero, a su vez, desdobra el nitrato, dejando ácido nítrico libre, que al ejercer su acción oxidante, da lugar a la descomposición del producto. El proceso, una vez iniciado, parece ser autocatalítico. En la reacción se obtienen nitrocelulosas de muy bajo grado de nitración, NO , H_2O , y CO como productos finales.

La operación en la cual se eliminan las impurezas que descomponen el producto, se llama ESTABILIZACIÓN. La estabilidad de la piroxilina puede variarse con la concentración de la mezcla ácida, expresada como a-b en la composición $2 HNO_3 + aH_2SO_4 + bH_2O$, y se reporta comercialmente en función del nitrógeno desprendido en un tiempo dado, a $135^\circ C$. A otras temperaturas, t, la pérdida se obtiene por la fórmula empírica: $N_t = 0.41 + 0.1(a-b) \times t^{0.44}$ (t) ¹²⁵

En resumen, podemos agrupar las siguientes conclusiones sacadas de la práctica: (Worden, Tomo III).

a) El producto, al salir del nitrador, contiene cantidades considerables de ácidos libres y ésteres del sulfúrico, que si no se eliminan, reaccionan con la nitrocelulosa dando productos inestables.

b) Estas impurezas se eliminan por lavados y ebullición en medio ácido.

c) Las fibras de nitrocelulosa son coloreadas por los iones férricos aún en pequeñísimas cantidades, y por esto los aparatos usados en la estabilización deben ser de metales o materiales resistentes a la corrosión por los ácidos débiles presentes, si se quiere obtener un producto incoloro.

d) La inestabilidad de la nitrocelulosa trae además un descenso en la viscosidad, que es muy perjudicial, pues las películas o "films" de

una laca preparada con piroxilina inestable, tienden a chorrearse y formar costras.

e) La viscosidad se disminuye por un aumento en la relación sulfúrico-nítrico, que tiende a la formación de una mayor cantidad de ésteres sulfúricos y ácido libre; por una disminución en la relación de ácido a celulosa; por un aumento del tiempo de nitración; y finalmente por un aumento de la temperatura de reacción. Todas estas causas, excepto la primera, tienden a evitarse por la inestabilidad que dan a la nitrocelulosa. Sin embargo, la modificación de los demás factores consigue la obtención de una piroxilina de estabilidad bastante buena, pero de viscosidad muy elevada, por lo que debe someterse a un tratamiento posterior para reducirla. Este consiste en la DIGESTION a presión con agua a una temperatura de 160 °C.

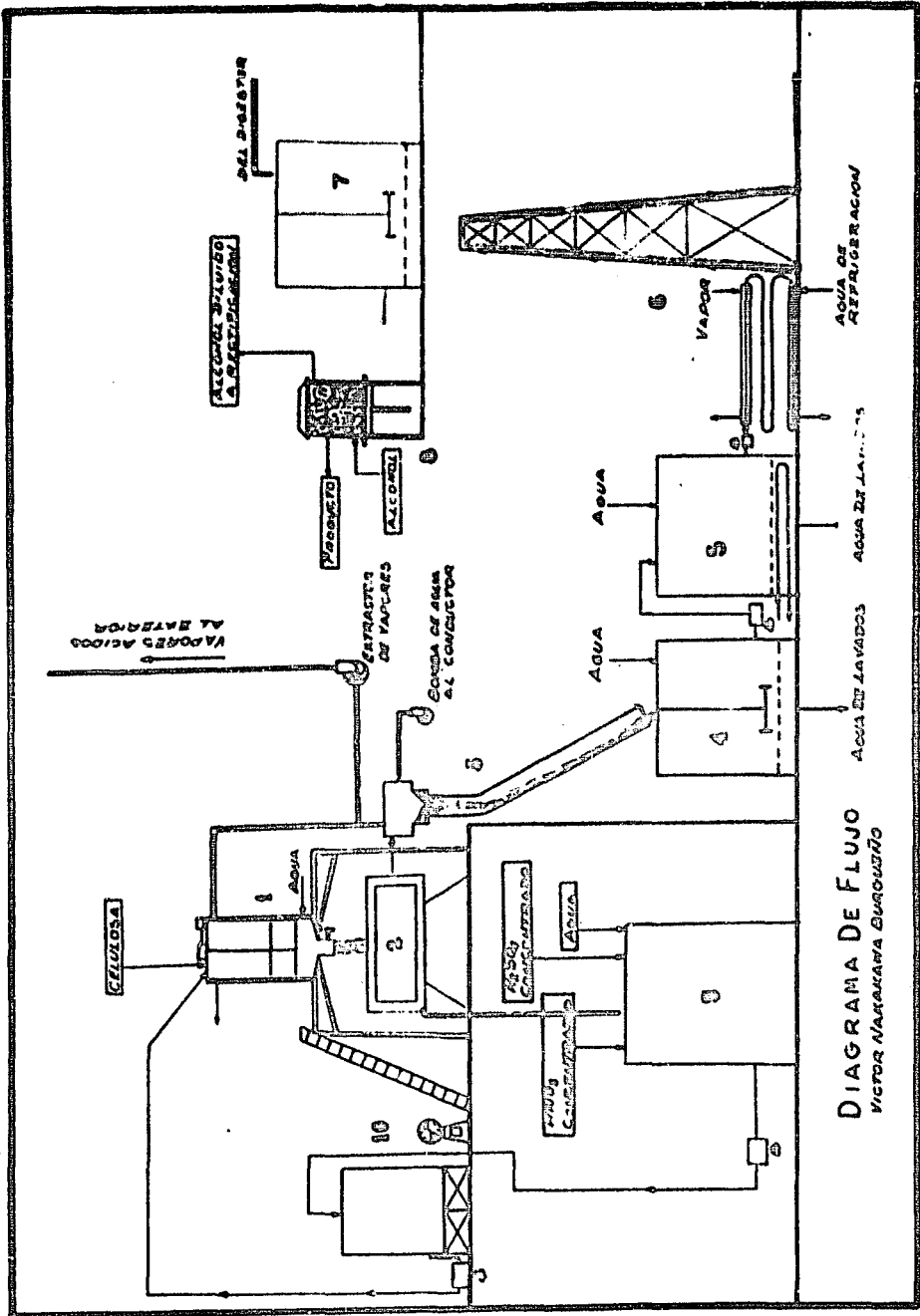
f) LA RELACION DE ACIDO A CELULOSA

Debido al efecto indeseable del agua de reacción, debe evitarse una relación baja de ácido: celulosa, porque se añade menor cantidad de H_2SO_4 . Además, se obtiene una penetración incompleta de la fibra, que produce una nitración irregular. Por otra parte, para forzar la reacción siempre en el sentido de la formación de nitrocelulosa, es necesario añadir un exceso de ácidos.

Empíricamente se ha observado que cuando la relación es de 25:1 las irregularidades en el producto son notables, pero casi desaparecen aumentando el ácido hasta la proporción 40:1 (Heuser). Esta es una relación muy conveniente y será la que usaremos en la nitración de la celulosa.

CAPITULO V

Carta de Flujo. Control de Laboratorio



Explicación: (ver carta de flujo)

La fabricación comprende tres fases: nitración, purificación y deshidratación.

a) Nitración: la cantidad de celulosa y ácido necesarias se ponen en el nitrador, (1), conservando la temperatura de 35 a 40 C mediante agua de refrigeración. Los vapores ácidos desprendidos se extraen con un extractor.

b) Purificación: inmediatamente después de salir del nitrador la piroxilina pasa a la centrifuga (2) donde debe separarse la mayor parte del "ácido gastado". El transporte de la centrifuga a los tanques de lavado (4) se hace mediante un conductor hidráulico (3). En los tanques de lavado se hacen 10 cambios de agua, de ahí se bombea a las cubas de ebullición (5), donde se verifican 10 cambios más de agua, para lo cual todos los tanques van provistos de un falso fondo perforado. La duración del ciclo de lavado será de 60 min. y del de ebullición, 10 hrs. El ácido diluido separado en la centrifuga pasa por gravedad a un tanque de "fortificación", (9), en donde es renovado por adición de ácidos concentrados, bombeándose después a un tanque-báscula (10), para ser usado de nuevo.

Para terminar la purificación, se bombea la nitrocelulosa al digestor (6) donde se reduce la viscosidad por calentamiento y presión, efectuándose una reducción en la longitud de las cadenas de anhídridos glucosados. Las impurezas adicionales desprendidas en el digestor, son lavadas en un tanque lavador con falso fondo (7).

c) Deshidratación: debido a la naturaleza explosiva de la piroxilina, esta operación se hará por prensado y bombeo de alcohol (8), que se rectificará después en una columna de rectificación.

CONTROL DE LABORATORIO

Esta es una fase muy importante en la fabricación. Las determinaciones que llevará a cabo el químico analista son: riqueza de las mezclas ácidas nitrante y gastada, contenido en celulosa en la carga al nitrador, humedad de la misma, rendimiento por análisis, que se encontrará determinando la humedad del producto al salir de los lavadores; y por último, contenido de nitrógeno en el producto.

La concentración de las mezclas ácidas se puede determinar como sigue: una porción alicuota de la muestra se calienta para expulsar todo el ácido nítrico, teniendo cuidado de no perder ácido por ebullición tumultuosa, cuando los vapores no den reacción ácida al tornasol se suspende el calentamiento, se deja enfriar y se titula el ácido remanente que se reporta como sulfúrico. Por una diferencia entre la acidez total y el ácido sulfúrico, calculados como (H),⁺ se saca el peso de (H)⁺ correspondiente al ácido nítrico.

El % de nitrógeno en el producto, se determina con sulfato ferroso-amónico estandarizado, por digestión con sulfúrico concentrado y titulación con KMnO_4 .

El contenido celulósico del algodón se determina por el método de Cross y Bevan, como sigue: 5 gms. de fibra, secada a 100 °C, se hierven 30 min. con solución de NaOH al 1%, se filtra y lava en filtro de gamuza, y se pone en un frasco al que se hace llegar una corriente de cloro bien lavado, con lo que la fibra toma un color amarillo oro. Después de 30 ó 60 min. de exposición, queda la celulosa casi blanca, se lava y vuelve a hervir por 5 min. con solución al 0.1% de NaOH. Finalmente se filtra y vuelve a lavar abundantemente con agua, desecando el residuo a 105 °C por 4 horas.

El peso del residuo desecado se reporta como celulosa.

Para tener una base de que partir para el cálculo de equipo así como el balance de materiales, se hizo una nitración en el Laboratorio, usando las siguientes proporciones:

Celulosa 10 grms.

Acidos mixtos 400 .. , de 16% nítrico y 64% sulfúrico.

La reacción la hice en una vasija de barro sumergida en otra con agua a 35 °C.

El ácido gastado fué filtrado con lana de vidrio, y analizado de la manera antes dicha, dando una composición de:

Acido nítrico	18 %
.. sulfúrico	63 ..
Agua (por diferencia)	19 ..

El producto nitrado, después de lavarlo perfectamente, lo desequé en estufa a 60°C. por 8 horas, obteniendo un peso constante de 16.5 grms. de nitrocelulosa, o sea un rendimiento de 165%. El rendimiento teórico para producir trinitrato, es de 184%, calculado de la reacción teórica en el Cap. IV.

La renovación del ácido gastado en el proceso, se hará por adición directa de los ácidos concentrados, en un tanque provisto de agitador. Las cantidades que se añaden de cada uno de los ácidos cuya riqueza es conocida, se sacan por la fórmula:

$$N = \frac{B (a - x) + S (s - x)}{x}$$

$$S = \frac{B (b - y) + N (n - y)}{y}$$

En donde:

N = peso de ácido nítrico fortificante.

B = peso de ácido gastado

S = peso de ácido sulfúrico fortificante

a = % de sulfúrico en el ácido gastado

b = % de nítrico

x = % de sulfúrico en el ácido renovado

y = % de nítrico

n = concentración del ácido nítrico fortificante

s = sulfúrico ..

CAPITULO VI

Balance de Materiales. Cálculo de Equipo

CALCULO DE EQUIPO

La capacidad de la planta se hará tomando como base el consumo anual de piroxilina, que es de 400 tons. aproximadamente, y toda importada de E.E. U.U. El balance se obtuvo de pruebas en el Laboratorio, y de datos suministrados por los fabricantes de equipo para nitración.

APARATO	ENTRADA	SALIDA
Nitrador	Celulosa... 35 lb.	Piroxilina 58.2 lb.
	Acidos mixtos 1400 lb.	Acido gastado 1376.8 lb.
Centrifuga	Piroxilina... 58.2 lb.	Piroxilina 58.2 lb.
	Acido gastado 1376.8 lb.	Acido retenido (35% sobre el peso total de piroxilina y ácidos) 31.4 lb.
		Acido a fortificación 1310.4 lb.
	Agua añadida por carga..... 560 glls.	Piroxilina 58.2 lb.
		Agua retenida 31 glls.
Tanque de lavados	Piroxilina... 58.2 lb.	Agua drenada 529 glls.
	Acido retenido 31.4 lb.	Mezcla ácida drenada con el agua 30 lb.
		Acidos retenidos 1.4 lbs.
Estabilizador	Piroxilina... 58.2 lb.	Piroxilina 58.2 lb.
	Agua retenida 31 glls.	Agua retenida (25.1) 1455 lbs.
	Agua añadida por carga..... 500 glls.	Agua drenada 326 glls.
	Acidos retenidos 1.4 lbs.	
Digestor	Entran y salen 58.2 lbs. de piroxilina con una proporción de 25:1 de agua, 1455 lbs. Total = 1513.2	

APARATO	ENTRADA	SALIDA
Tanque de drene	Piroxilina .. 58.2 lb.	Piroxilina 58.2 lb
	Agua 1455 lb.	Agua retenida (3:) 174.6 lb.
	Piroxilina 58.2 lb.	Antes de bombear alcohol:
	Agua retenida 174.6 lb.	Piroxilina 58.2 lb.
Prensa de deshidratación	Alcohol bombeado (2:1) 116.4 lb.	Agua retenida (el 50%) 58.2 lb.
		Después de bombear alcohol:
		Piroxilina 58.2 lb.
		Alcohol 29.7 lb. (el 33% del producto)
		Humedad 2.1 lb. (el 2% del producto)

.. De lo anterior vemos que se obtienen 90 lbs. de piroxilina con un 35% de materia volátil, por cada 35 lbs. de celulosa cargada al nitrador. Por especificaciones de los fabricantes, el ciclo completo de nitración, incluyendo carga, descarga y tiempo de reacción, dura 48 minutos. Con esta base, la producción anual de producto, en 300 días de trabajo, será:

$$\frac{90 \times 24 \times 300}{48/60} = 810,000 \text{ lbs. ó } 367,416 \text{ kgms., que corresponden}$$

a 523,800 lbs. en BASE SECA.

MATERIAS PRIMAS NECESARIAS POR LIBRA DE PIROXILINA, BASE SECA:

Acido a fortificación: 1310.4 lbs.

Sulfúrico en el ácido anterior: $1310.4 \times 0.63 = 825.5 \text{ lbs.}$

(De la nitración en el laboratorio)

Nitrógeno en el mismo ácido: $1310.4 \times 0.18 = 235.87$ lbs.

Sulfúrico por libra seca de piroxilina:

$$\frac{1400 \times 0.64 - 825.5}{58.2} = 1.21 \text{ lbs.}$$

Nitrógeno por libra seca de piroxilina:

$$\frac{1400 \times 20 - 235.87}{58.2} = 0.76 \text{ lbs.}$$

Alcohol Industrial:

$$\frac{29.7 \times 0.576}{58.2} = 0.294 \text{ litros}$$

$$\text{Celulosa: } \frac{35}{58.2} = 0.601 \text{ lbs.}$$

CALCULO DEL EQUIPO

NITRADOR:

a) Dimensiones.—

Las condiciones de operación del nitrador son:

Temperatura de reacción: 35°C , o sea 95°F

Temperatura del agua de enfriamiento: supondremos la del ambiente, 25°C , o sea 77°F

Calor específico de la celulosa: 0.32 Gr. Sp. 0.65

.. .. mezcla ácida: 1.6 Gr. Sp. 1.48

.. de formación de la piroxilina: 542 cal/grm.

Del balance de materiales:

Acidos	1400 lbs. = 15.2 ft ³
Celulosa	35 lbs. = $\frac{0.86 \text{ ft}^3}{16.06 \text{ ''}}$
Con un margen de 30%	4.82 ''
Volumen asignado	$\frac{\quad}{20.88 \text{ ft}^3}$

Seleccionaremos un tanque de 30'' de diámetro por 52'' de alto, hecho de lámina de acero inoxidable No. 316. La capacidad del mismo es de 21.25 ft³

b) Area de enfriamiento.

Por la ventaja de no presentar dificultades en la agitación, así como facilidad de limpieza y no acumulación de material en las paredes, es conveniente una chaqueta de 2'' con mamparas espirales en que la temperatura de reacción se regulará mediante la velocidad del agua. Sección transversal del nitrador: 4.91 ft²

$$\text{Altura de la carga} = \frac{16.06}{4.91} = 3.27 \text{ ft}$$

$$\text{Area de transmisión calórica efectiva} = \frac{3.27 \times 3.1416 \times 30}{12} = 25.68 \text{ ft}^2$$

$$\text{Calor de reacción} = 542 \times 1.8 \times 35 \times 1.84 = 62,825 \text{ BTU}$$

Nota: se usó el rendimiento teórico de formación (1.84), para dar un margen de seguridad.

Calor de hidratación del sulfúrico: 497 cal/mol (Hougen & Watson)

$$\text{y como hay } \frac{1400 \times 0.64}{98} = 91.42 \text{ lb. mols, el calor total de hidratación será } 91.42 \times 1.8 \times 497 = 8,200 \text{ BTU}$$

Calor total transmitido = 62,825 + 8,200 = 71,025 BTU por carga.

Cada carga dura 45 min. en reacción y por tanto:

$$q = \frac{71025}{0.75} = 94,700 \frac{\text{BTU}}{\text{hr}}$$

c) Velocidad del agua en la chaqueta.

La temperatura a que subirá la reacción es:

$$t_2 = \frac{71,025}{1400 \times 1.6 + 35 \times 0.32} + 77 = 108 \text{ } ^\circ\text{F}$$

sacada de la fórmula $q = (wc + w_1 c_1) (t_2 - t_1)$

La temperatura de salida del agua se calcula de la ecuación:

$$\Delta t_m = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{2.3 \log \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} \quad (1) \quad \text{en donde } \begin{array}{l} \Delta t_1 = 108 - 77 = 31 \\ \Delta t_2 = 95 - x \end{array}$$

En la ecuación $q = U \times A \times \Delta t_m$

q : calor transmitido por hora = 94,700 BTU

U : coeficiente Overall de transmisión, del catálogo de la "Hercules Powder Co".

$$= 60 \frac{\text{BTU}}{\text{hr} \times \text{ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}}$$

A : área de enfriamiento = 25.68 ft².

Por tanto $\Delta t_m = 61 \text{ } ^\circ\text{F}$.

Sustituyendo los valores de Δt_m , Δt_1 , y Δt_2 en la ecuación (1)

y resolviendo para x obtendremos para la salida del agua: 81.3 °F, y por tanto el agua subirá de 77° F a 81.3° F: 4.3° F.

Las libras de agua necesarias son:

$$W = \frac{q}{c \Delta t} = \frac{94700}{1 \times 4.3} = 22.000 \text{ lbs/hr. } \text{ ó } 44 \text{ glls/min.}$$

Para esta cantidad es conveniente una bomba centrífuga que haga circular 45 glls/min. por la chaqueta, y requiere un motor de 1 HP contra una carga de 20 ft. (Vilbrandt, T-17).

d) Potencia.

Los agitadores usados en la nitración son de paletas, y la potencia teórica se obtiene de la fórmula:

$$\text{HP} = a. L^{1.7} N^{2.05} d^{0.05} m^{0.15}, \text{ en donde}$$

a = constante dependiente del tipo de agitador, para paletas se puede tomar 0.00046.

L = longitud de la paleta en pies, dejando 3" de espacio, a cada lado de la paleta, se obtiene una longitud de 24" = 2'.

N = velocidad del agitador en r.p.m., una muy conveniente para nuestro caso es 75 r.p.m. que corresponde a 1.25 r.p.s.

d = densidad del ácido en lbs/ft³, 93

m = viscosidad en lbs/ft-sec = 672

Sustituyendo estos valores tendremos:

$$\text{Potencia teórica} = 1.95 \text{ HP.}$$

Para mejorar la agitación, conviene poner dos paletas en la flecha a 20" de separación, y como la eficiencia mecánica es de un 50% es preferible instalar un motor de 5 HP, que irá en la parte superior del nitrador apoyado en dos viguetas de 6", soldadas a la pared del mismo. La descarga del producto se hace por el fondo mediante una válvula de disco controlada desde fuera.

La agitación de 75 r.p.m. se puede obtener con un reductor "Sta-

phens Adamson" acoplado al motor y con una reducción final de 25:1 para un motor de 1740 r.p.m.

La extracción de los vapores ácidos se hará con un extractor. La "Standard Electric Mfg. Co." nos da las siguientes especificaciones para un extractor:

Entrada: 5 1/2" — Salida: 3 1/2" Capacidad: 195 c. f. m. a 1 atmósfera — Motor de 1/6 HP y 1740 r.p.m. Para el desprendimiento de vapores que hay en la reacción, este extractor es suficiente.

CENTRIFUGA:

Con objeto de efectuar una buena separación de ácidos y sólidos, la "Tolhurst Centrifuge Co.", recomienda usar una velocidad no inferior a 1150 r.p.m. El tipo más adecuado de centrifuga es de canasta, haciendo la descarga de nitrocelulosa a mano al conveyor hidráulico, los ácidos separados se colectan en el tanque de fortificación. El material de construcción del aparato es acero inoxidable. No. 304 y manejará 12 cargas/hora.

Volumen de c/carga = 16.06 ft³

Más 50% adicional = 8.03 ..

24.09 ..

Dando un diámetro para la canasta de 42", obtendremos una altura de 30", y como en esta capacidad el equipo de la Tolhurst es de 42" x 36", se escogerá una de este tipo, que necesita un motor de 40 HP.

CONDUCTOR HIDRAULICO:

Consiste en un conducto circular de 12", hecho de acero inoxidable y provisto de un alimentador de barro para evitar corrosiones. A la salida del alimentador y antes del tubo conductor van unas boquillas de 1" que producen un chorro continuo de agua a presión, mediante una bomba (ver detalle).

El gasto del agua de arrastre es de 350 lts/min. o sea 92.5 glls..

para lo cual debe instalarse una bomba centrífuga de 100 glls/min. con motor de 1 HP para una carga máxima de 10 ft. (que es admisible).

Las dimensiones prácticas del conductor (Worden), son:

Tolva del alimentador: 10" x 10" x 7".

Tubo de entrada del agua: 2".

Diámetro del conductor: 12".

Largo total: 8'.

TANQUE DE LAVADO:

Del balance de material, volumen por carga = 560 glls. Este tanque va a hacer 10 cambios de agua, por lo que dando un margen de 50%

$$V = 560 + 280 = 840 \text{ glls.}$$

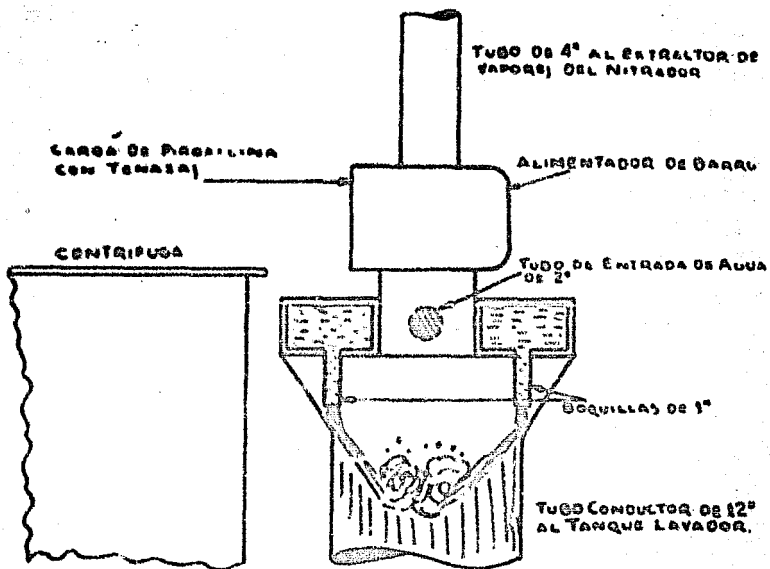
Selección: tanque de 1000 glls. con un diámetro de 5' — 6" y altura 3.61'.

Debido al gran volumen de agua necesario en los lavados, es conveniente instalar un tanque elevado con capacidad de 25,000 ltrs., 6,600 glls., que son alrededor de 12 cargas, y que surte también al estabilizador.

Agitador:

Para evitar lo más posible la sedimentación y pérdida de piroxilina por las cribas, al eliminar las aguas de lavado, hay que instalar un agitador radial de turbina, que produce un flujo normal a las paredes del tanque. Una velocidad muy conveniente para el agitador es 600 r.p.m. que se consigue mediante un reductor "Saco" acoplado al motor que será de 3 HP, e instalado en la misma forma del nitrador (catálogo general de la "Struthers Wells Corp.")

El falso fondo para drenar el agua de lavado, es una lámina de 3/16" soldada a las paredes del tanque a 6" del fondo y con perforaciones de 1/8" con un paso de 1/4", pues de pruebas en el Laboratorio se vio que estas medidas son convenientes. La descarga de la piroxilina en agua al estabilizador se hace por un tubo de 2" a 4" del falso fondo.



DETALLE DEL CONDUCTOR HIDRAULICO

Bomba de Descarga:

Como se trata de agua con sólidos en suspensión, es muy conveniente una bomba de engranes, que pueda descargar todo el contenido del lavador en 15', es decir $1000 \times 4 = 4000$ glls/hr. En las condiciones del fluido, la pérdida por fricción es de 17 ft. por 100 ft. de tubo (Perry, Sec. 20). Asumiendo una línea de 11 ft., 3 codos y una válvula de compuerta, que dan una longitud equivalente de 9 ft., la longitud total será de 20 ft; la altura total será de 6 ft., (por las dimensiones del tanque de estabilización), y el consumo de potencia en HP. es 0.16. Tomando en cuenta la eficiencia de la bomba, deberá instalarse un motor de 1/2 HP.

TANQUE DE ESTABILIZACION:

Hace 10 cambios de agua, 6 calientes y 4 fríos, durante el ciclo completo 10 horas. Con objeto de hacer continuo el proceso de lavado y estabilización, conviene instalar dos tanques de ebullición, de manera que cada uno reciba la carga del lavador durante 5 horas, dejando el tiempo restante para calentar el contenido del tanque hasta 95°C, que es la temperatura más conveniente (Worden). Así, durante el periodo de calentamiento de un tanque, el producto del lavador pasará al segundo tanque de estabilización.

Del balance de materiales, entran al estabilizador 58 lbs. de piroxilina, más una adición de 500 glls. de agua. Dando un margen de 50% al volumen tendremos: $V = 750$ glls. Por tanto, $D = 5.0$ ft. y $H = 5.1$ ft.

Para evitar la adsorción de iones férricos por la nitrocelulosa (debido a corrosiones), conviene hacer los tanques de madera barnizada.

Area de calentamiento:

Se utilizarán serpentines de vapor.

$$Q = Wc (t_2 - t_1).$$

Q, calor transmitido.

$$W, \text{ libras de agua calentadas} = 500 \times 8.33 = 4,165$$

c. calor específico = 1

t₂, temperatura de calentamiento = 95° C. 203° F.

t₁, temperatura de entrada al tanque = 25° C. 77° F.

Sustituyendo, Q = 525.000 BTU/carga.

BTU/carga x cargas/hora = BTU/hora, y como son 5 cargas en 5 horas, tendremos una carga/hora, y por tanto:

q = 525.000 BTU/hora.

El área de calentamiento se obtiene de la fórmula:

$$A = \frac{q}{U \Delta t_m}$$

U, coeficiente overall que puede tomarse como 300 BTU/hr. ft²F.
(Del Manual No. 837 de la "Pfaudler Co.")

$$\Delta t_m = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{2.3 \log \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}}$$

Δt_1 , diferencia entre la carga al entrar el vapor que lo supondremos seco y saturado a 100 psi., 328° F = 328 — 77 = 251.

Δt_2 , diferencia entre la carga calentada y el vapor = 328 — 203 = 125

Sustituyendo en la fórmula tendremos: $\Delta t_m = 181°$ F; y por lo tanto

$$A = \frac{525000}{300 \times 181} = 9.7 \text{ ft}^2$$

Suponiendo un diámetro de 2" para los serpentines, 6.622 ft² de área por ft. lineal, se necesitarán:

$$\frac{9.7}{0.622} = 15.5 \text{ ft. de tubo.}$$

Consumo de Vapor en los Serpentines:

Calor latente del vapor a 100 psi = 889 BTU/lb.

Calor transmitido 525.000 BTU/hr.

$$\text{Vapor necesario} = \frac{525000}{889} = 591 \text{ lbs./hr.}$$

DIGESTOR:

El aparato consiste esencialmente en un intercambiador de calor con chaqueta de vapor, a la entrada, y chaqueta de enfriamiento a la salida provisto de una torre de contra-presión, formada por el mismo tubo de descarga elevado a una altura suficiente para provocar una presión interna de unas 80 lbs/in². Esta presión es necesaria para permitir un calentamiento de la mezcla nitrocelulosa-agua, hasta unos 160° C. Con objeto de dar tiempo suficiente para que se verifique la reducción en viscosidad de la nitrocelulosa, el digestor va provisto de un espacio intermedio bien aislado con asbesto, que se recomienda sea de una longitud mínima de 2.000 ft. (Milliken, Pat. 1'911,201). Además, para evitar coloraciones perjudiciales del hierro a la nitrocelulosa, debe hacerse el intercambiador de cromo-acero.

De la patente mencionada, por M. G. Milliken, inventor del aparato, se obtuvieron los siguientes datos:

Relación nitrocelulosa: agua en el estabilizador: 1 a 25

Altura de la torre de contra-presión: 168 ft.

Diámetro del digestor: 3.5"

Velocidad de entrada de la mezcla nitrocelulosa-agua: 2 ft/sec.

Temperatura a que se calienta la mezcla: 160° C, 320° F.

Cálculo de la Longitud de Tubo con Chaqueta de Calentamiento:

Del balance de materiales:

Piroxilina que sale del estabilizador: 58.2 lbs.

Agua que lleva al entrar al digestor: 1.155 lbs. (25:1).

El calor específico de la mezcla se supondrá igual al del agua.

La carga del digestor va a ser continua e igual a la producción del nitrador, que es de 58.2 en 48 min. Por lo tanto:

Carga al digestor: $1.455 \times 58.2 = 1,513.2$ lbs. en 48', o sea:

$$\frac{1,513.2 \times 60}{48} = 1891.50 \text{ lbs./hr.}$$

Temperatura de entrada: tomaremos las peores condiciones, o sea cuando la carga esté fría a 80° F.

Temperatura de salida de la parte enchaquetada: 320° F

$$q = 1891.5(320 - 80) = 453,000 \text{ BTU/hr.}$$

$$\Delta t_1 = 328 - 80 = 248 \quad \Delta t_2 = 328 - 320 = 8 \quad \Delta t_m = 70$$

$$A = \frac{q}{U \times \Delta t_m} = \frac{453,000}{300 \times 70} = 21.6 \text{ ft}^2$$

El coeficiente overall está tomado del Manual No. 837 de la "Pfaudler Co.", para vapor de agua saturado, condensándose y transmitiendo calor a agua.

Puesto que por cada pie cuadrado de área exterior se tienen 0.954 ft. lineales de tubo de 3.5", la longitud total de la parte enchaquetada será: $21.6 \times 0.954 = 20.6$ ft., dando un ligero margen, se pondrán 22 ft.

Cálculo de la longitud de tubo con chaqueta de enfriamiento:

El enfriamiento en el extremo de descarga tiene por objeto evitar el congestionamiento y peligro de explosión debido a los gases calientes que son desprendidos durante la digestión, como NO, NO₂, SO₂, etc.

Para la circulación del agua en la chaqueta se usará una bomba análoga a la del nitrador, que proporciona 45 glls/min., a una temperatura que podemos suponer la del ambiente: 60° F, por ser agua de pozo. El enfriamiento del producto se hará hasta un mínimo de 100° F.

La carga del digestor va a ser continua e igual a la producción del nitrador, que es de 58.2 en 48 min. Por lo tanto:

Carga al digestor: $1,455 + 58.2 = 1,513.2$ lbs. en 48', o sea:

$$\frac{1,513.2 \times 60}{48} = 1891.50 \text{ lbs./hr.}$$

Temperatura de entrada: tomaremos las peores condiciones, o sea cuando la carga esté fría a 80° F.

Temperatura de salida de la parte enchaquetada: 320° F

$$q = 1891.5(320 - 80) = 453,000 \text{ BTU/hr.}$$

$$\Delta t_1 = 328 - 80 = 248 \quad \Delta t_2 = 328 - 320 = 8 \quad \Delta t_m = 70$$

$$A = \frac{q}{U \times \Delta t_m} = \frac{453000}{300 \times 70} = 21.6 \text{ ft}^2$$

El coeficiente overall está tomado del Manual No. 837 de la "Pfaudler Co.", para vapor de agua saturado, condensándose y transmitiendo calor a agua.

Puesto que por cada pie cuadrado de área exterior se tienen 0.954 ft. lineales de tubo de 3.5", la longitud total de la parte enchaquetada será: $21.6 \times 0.954 = 20.6$ ft., dando un ligero margen, se pondrán 22 ft.

Cálculo de la longitud de tubo con chaqueta de enfriamiento:

El enfriamiento en el extremo de descarga tiene por objeto evitar el congestionamiento y peligro de explosión debido a los gases calientes que son desprendidos durante la digestión, como NO, NO₂, SO₂, etc.

Para la circulación del agua en la chaqueta se usará una bomba análoga a la del nitrador, que proporciona 45 glls/min., a una temperatura que podemos suponer la del ambiente: 60° F, por ser agua de pozo. El enfriamiento del producto se hará hasta un mínimo de 100° F.

En la misma forma se calculan las pérdidas en las vueltas del aparato, que son uniones curvadas en semicírculo, y que tienen una longitud equivalente de 21 ft. (Vilbrandt, fig.28), habiendo un total de 77 vueltas que dan una longitud equivalente de 1,610 ft. La pérdida en ellas es de 6.8 ft. de solución, por lo que el total es: $Ft = 9.4 + 6.8 = 16.2$ ft. de solución.

Y la carga de la bomba será: $W = 168 + 16.2 = 184.2$ ft. de

solución. La potencia teórica $P = \frac{W \times Q}{550}$ en HP. Q son las lbs./seg.

de solución: 0.53. Susstituyendo en la fórmula anterior, se obtiene P = 0.13 HP.

La eficiencia de la bomba es alrededor de un 50%, y para contar con suficiente potencia en caso de emergencia por un atascamiento en el aparato, se pondrá un motor de 1 HP.

TANQUE DE LAVADOS:

Es igual al 1er. lavador, por lo que tendrá las mismas dimensiones y agitación.

PRESA HIDRAULICA DE DESHIDRATACION

Las especificaciones siguientes fueron proporcionadas por la casa "Watson Stillman Co", fabricantes de un tipo de prensa muy adecuado a nuestro caso.

Fluido empleado en la prensa: aceite 20 glls./min., con una bomba de 3 HP.

Carrera total del pistón: 24"

Presión de trabajo: 3000 lbs/in²

En operación, se carga a mano el recipiente de la prensa con 50 lbs. de piroxilina húmeda, se hace circular aceite por el depósito correspondiente, y se mantiene así por 3 min., después de lo cual se bombea alcohol por la parte inferior del depósito, en una proporción de 2 lbs. por libra de piroxilina, para lo cual el depósito lleva unos tubos en la parte inferior y superior de entrada y salida del alcohol.

ba de engranes, por tratarse de una suspensión de sólidos en agua. Las propiedades del fluido bombeado se tomarán como las del agua a 212 F, pues tiene sólo 4% de nitrocelulosa.

De la ecuación de Bernoulli: $W = F + x_1$

W : trabajo externo dado por la bomba en ft. de solución.

F : suma de todas las pérdidas en presión debidas al rozamiento, en ft. de solución.

x_1 : altura en ft. a que se elevará la solución = 168

Las pérdidas por fricción en las partes rectas del digestor se calculan mediante la ecuación de Fanning:

$$F = \frac{2f (V^2) (L)}{g.D}$$

f : factor de fricción de Fanning, planteado contra el número de Rey-

nolds, $\frac{DV_r}{m}$

V : velocidad del fluido en ft/seg = 2

g : aceleración de la gravedad = 32.17 ft/seg²

L : longitud recta de tubo = 2.061 ft.

D : diámetro interno del tubo en ft. = 0.295

r : densidad del fluido a 200° F = 60 lbs./ft³

m : viscosidad del fluido a 200° F = 0.305 centipises

$$\frac{DV_r}{m} = 169,200$$

De este valor del No. de Reynolds, se saca para f un valor de 0.005. Por tanto:

$$F_1 = 2 \times 0.005 \frac{(2^2) (2.061)}{32.2 \times 0.295} = 9.4 \text{ ft. de solución}$$

La "Watson Stillman" especifica una humedad final no mayor de 30 y 2% respectivamente, antes y después de bombear el alcohol, dejando un 30% en el producto.

Balance de la prensa (basado en los datos anteriores):

Alcohol bombeado: 100 lbs.

Antes de bombear el alcohol:

Píroxilina: 35 lbs.

Agua: 15 lbs. (el 30% sobre el peso total)

Después de bombear el alcohol:

Píroxilina: 35 lbs.

Agua: 1.03 lbs. (el 2% sobre el peso total)

Total: 53.83 lbs. de producto con 33% de alcohol y 2% de humedad.

Alcohol que va a rectificación: 100 — 17.8 = 82.2 lbs.

Más el agua que se lleva: 15 — 1.03 = 13.97 lbs.

Total de alcohol diluido: 96.17 lbs.

Alcohol por rectificarse: $\frac{13.97 \times 100}{96.17} = 14.5\%$ de agua

CONSUMO DE POTENCIA EN LOS MOTORES:

A continuación se especifica el consumo aproximado en kw-hr., de cada uno de los motores:

Equipo	Horas de trabajo al día	Kw-hrs.
Nitrador	5 HP. 18	67.14
Centrifuga	40 HP. 2	59.70
Conductor Hidráulico	1 HP. 4	3.00
Bomba de la chaqueta	1 HP. 24	18.00
Motor extractor	1/6 HP. 18	2.24
Primer lavador	3 HP. 18	40.40
Segundo Lavador	3 HP. 12	17.80
Digestor	1 HP. 18	13.40
Bomba de agua general	40 HP. 24	715.00
		<u>936.8</u>
Más un 10% adicional por las bombas de ácidos		<u>93.67</u>
Total Diario		1,030.35

La "Watson Stillman" especifica una humedad final no mayor de 30 y 2% respectivamente, antes y después de bombear el alcohol, dejando un 30% en el producto.

Balance de la prensa (basado en los datos anteriores):

Alcohol bombeado: 100 lbs.

Antes de bombear el alcohol:

Piroxilina: 35 lbs.

Agua: 15 lbs. (el 30% sobre el peso total)

Después de bombear el alcohol:

Piroxilina: 35 lbs.

Agua: 1.03 lbs. (el 2% sobre el peso total)

Total: 53.83 lbs. de producto con 33% de alcohol y 2% de humedad.

Alcohol que va a rectificación: 100 — 17.8 = 82.2 lbs.

Más el agua que se lleva: 15 — 1.03 = 13.97 lbs.

Total de alcohol diluido: 96.17 lbs.

Alcohol por rectificarse: $\frac{13.97 \times 100}{96.17} = 14.5\%$ de agua

CONSUMO DE POTENCIA EN LOS MOTORES:

A continuación se especifica el consumo aproximado en kw-hr., de cada uno de los motores:

Equipo	Horas de trabajo al día	Kw-hrs.
Nitrador	5 HP. . . 18	67.14
Centrifuga	40 HP. . . 2	59.70
Conductor Hidráulico	1 HP. . . 4	3.00
Bomba de la chaqueta	1 HP. . . 24	18.00
Motor extractor	1/6 HP. . . 18	2.24
Primer lavador	3 HP. . . 18	40.40
Segundo Lavador	3 HP. . . 12	17.80
Digestor	1 HP. . . 18	13.40
Bomba de agua general	40 HP. . . 24	715.00
		<u>936.8</u>
Más un 10% adicional por las bombas de ácidos		93.67
Total Diario		<u>1,030.35</u>

Base: 300 días de trabajo al año.

A) COSTOS DE MAQUINARIA Y EQUIPO.

1 Nitrador con motor de 5 HP. y extractor de vapores ácidos de 1/6 HP. con accesorios	\$	16,000.00
1 Bomba centrífuga de 45 gpm., con motor de 1 HP.	1,800.00
1 Centrifuga "Tolhurst" de acero inoxidable con motor de 40 HP.	115,000.00
1 Conductor hidráulico de 12" con bomba de 1 HP.	3,965.00
1 Tanque lavador de 1000 glls., de acero inoxidable con agitador y motor de 3 HP.	12,100.00
2 Tanques de estabilización de 750 glls. de madera barnizada, con serpentines	5,400.00
1 Digestor de acero cromado, con bomba de engranes y torre de 168 ft.	90,788.00
1 Prensa de deshidratación con bomba de 20 glls/min. y bomba "duplex" de vapor	35,000.00
1 Caldera de 25 HP. con aditamentos	27,000.00
1 Báscula-tanque de 4,000 kgs. de acero inoxidable	11,000.00
1 Bomba de pozo profundo con motor de 40 HP. y torre para tanque de 25,000 litros	37,000.00
4 Bombas para ácidos de 200 gpm.	6,000.00
1 Báscula Howe de 50,000 kgs. con barra imprime-peso	22,000.00
1 Tanque de 21 600 glls. de acero inoxidable	54,200.00
1 Tanque de 21.600 glls. de hierro anticorrosivo recubierto de plomo	75,000.00
1 Tanque lavador de 1000 glls. con agitador de 3 HP.	5,760.00
	\$	518,013.00
10% de Dirección e instalación	51,801.30
	\$	569,814.30

B) Costos de TERRENO Y EDIFICIO.

900 metros cuadrados de terreno a \$25.00	\$	22,500.00
300 metros cuadrados de construcción a \$150.00	45,000.00
		<hr/>
	\$	67,500.00

C) COSTO ANUAL DE MATERIAS PRIMAS.

633,798 lbs. de sulfúrico a \$0.90	\$	570,418.20
398,088 lbs. de nítrico a \$2.25	895,698.00
153,997 litros de alcohol industrial a \$2.50	384,992.50
315,000 lbs. de celulosa a \$2.50	787,500.00
		<hr/>
	\$	2'638,608.70

D) COSTO ANUAL DE TRABAJO Y SUPERVISION

Gerente	\$2,500.00 al mes	\$	30,000.00
Jefe de producción y mantenimiento..	..1,500.00	18,000.00
Jefes de turno (3)3,600.00	43,200.00
Contador 800.00	9,600.00
Químico analista 800.00	9,600.00
Secretaria 300.00	3,600.00
Almacenista 500.00	6,000.00
Mecánico electricista	\$ 500.00 al mes	\$	6,000.00
Operadores del nitrador (3) 1,125.00	13,500.00
Operadores del centrifuga (3) 900.00	10,800.00
Operadores del lavador (3) 750.00	9,000.00
Operadores del prensa (3) 750.00	9,000.00
Portero 180.00	2,160.00
		<hr/>	
		\$	170,460.00

B) Costos de TERRENO Y EDIFICIO.

900 metros cuadrados de terreno a \$25.00	\$	22,500.00
300 metros cuadrados de construcción a \$150.00	45,000.00
		<hr/>
	\$	67,500.00

C) COSTO ANUAL DE MATERIAS PRIMAS.

633,798 lbs. de sulfúrico a \$0.90	\$	570,418.20
398,088 lbs. de nítrico a \$2.25	895,698.00
153,997 litros de alcohol industrial a \$2.50	384,992.50
315,000 lbs. de celulosa a \$2.50	787,500.00
		<hr/>
	\$	2'638,608.70

D) COSTO ANUAL DE TRABAJO Y SUPERVISION

Gerente	\$2,500.00 al mes	\$	30,000.00
Jefe de producción y mantenimiento..	..1,500.00	18,000.00
Jefes de turno (3)3,600.00	43,200.00
Contador 800.00	9,600.00
Químico analista 800.00	9,600.00
Secretaria 300.00	3,600.00
Almacenista 500.00	6,000.00
Mecánico electricista	\$ 500.00 al mes	\$	6,000.00
Operadores del nitrador (3) 1,125.00	13,500.00
Operadores del centrifuga (3) 900.00	10,800.00
Operadores del lavador (3) 750.00	9,000.00
Operadores del prensa (3) 750.00	9,000.00
Portero 180.00	2,160.00
			<hr/>
		\$	170,460.00

GASTOS DEPENDIENTES DEL CAPITAL INVERTIDO:

Impuestos sobre ingresos mercantiles, 18/1000 sobre ventas	\$	66,481.55
Impuestos al Estado, 2% del capital	32,591.40
Impuestos varios, 1% del capital	16,295.70

Amortización y depreciación = a

$$a = \frac{C \times i (1 - i)}{(1 - i)^{n-1}}$$

C = Capital: \$1'629,568.00

i = Interés: 8% anual

n = Tiempo de amortización: 10 años

Sustituyendo en la fórmula, a = \$ 254,004.85 \$ 254,004.85

\$ 369,373.50

TOTAL DE GASTOS ANUALES: C) + D) + E) + De-

pendientes del Capital
 \$ | 3'346,134.15 |

UTILIDAD NETA ANUAL
 \$ | 236,171.85 |

CAPITULO VIII

Conclusiones

Como se habrá visto en el transcurso de este trabajo, las posibilidades de éxito, tanto técnico como comercial, son satisfactorias, siendo de mucha necesidad la instalación de una fábrica que elabore nitrocelulosa de baja viscosidad, aplicable a la industria de barnices y pinturas, pues acutalmente **TODA LA NECESARIA EN ESTE RAMO**, es importada de Estados Unidos.

Pero la creación de una planta de esta naturaleza, presupone la formación de dos nuevas industrias:

a) La purificación de los "linters" o borra de 1a. obtenida como subproducto en los molinos de aceite, para dar una materia prima con un % de celulosa adecuado para la nitración.

b) Y la rectificación o purificación de los ácidos que han de usarse en el proceso.

Esto, lejos de ser una desventaja, es un argumento más y muy grande, en favor de la realización del presente estudio, ya que en la actualidad, la borra de 1a. tiene un uso relativamente limitado, habiendo en general, sobreproducción de la misma; mientras que la rectificación de los ácidos, significa poder contar con ellos, para cualquier uso, en un grado de pureza mayor que el existente hasta hoy en la Industria.

Guadalajara, 23 de Octubre, 1952.

Victor Nakakawa B.

Bibliografía

Libros:

Heuser

- Cellulose, Vol. 5 de la serie "High Polymer" Autor:
The chemistry of cellulose Emil Ott
Technology of Cellulose Esters Worden
Química General aplicada a la Industria, Tomo II Calvet
Elements of Chemical Engineering Badger & Mc.Cabe.
Unit Processes in Organic Synthesis Groggins
Chemical Engineering Plant Design Vilbrandt
Chemical Engineering Handbook: Perry
Industrial Chemical Calculations Hougen & Watson

Folleto:

- U. S. Patent 1'911,201 M. G. Milliken

Revistas:

- Industrial & Engineering Chemistry, Sep. 1951.
Hércules Nitrocellulose, "Hércules Powder Co."
Catálogos de las siguientes casas:
Byron Jackson Co., Pfaudler Co., Standard Electric Mfg. Co.,
Struthers Wells Corp.

Bibliografía

Libros:

Heuser

- Cellulose, Vol. 5 de la serie "High Polymer" Autor:
The chemistry of cellulose Emil Ott
Technology of Cellulose Esters Worden
Química General aplicada a la Industria, Tomo II Calvet
Elements of Chemical Engineering Badger & McCabe.
Unit Processes in Organic Synthesis Groggins
Chemical Engineering Plant Design Vilbrandt
Chemical Engineering Handbook Perry
Industrial Chemical Calculations Hougen & Watson

Folleto:

- U. S. Patent 1'911,201 M. G. Milliken

Revistas:

Industrial & Engineering Chemistry, Sep. 1951.

Hércules Nitrocellulose, "Hércules Powder Co."

Catálogos de las siguientes casas:

Byron Jackson Co., Pfaunder Co., Standard Electric Mfg. Co.,

Struthers Wells Corp.