

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

**ESTUDIO MONOGRAFICO COMPARATIVO DE
PROCESOS INDUSTRIALES PARA LA
FABRICACION DE UREA**



QUIMICA

**M O N O G R A F I A
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A**

JOSE FRANCISCO ALVARADO DURAN

MEXICO, D. F.

1969



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO QUE REVISÓ Y APROBÓ
LA PRESENTE MONOGRAFÍA :
P R E S I D E N T E
PROF. ING. HÉCTOR SOBOL ZASLAV
V O C A L
PROF. DR. ERNESTO DOMÍNGUEZ Q.
S E C R E T A R I O
PROF. ING. LUIS ERNESTO MIRAMONTES C.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA :
BIBLIOTECA DE LA
UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA
S U S T E N T A N T E
JOSÉ FRANCISCO ALVARADO DURÁN
A S E S O R D E L T E M A
DR. ERNESTO DOMÍNGUEZ QUIROGA

AMOR ES VERDADERA AMISTAD

**AL ALMA GRANDE, AL
CORAZÓN ARDIENTE DE
MIS MEJORES AMIGOS:**

SR. DON GILBERTO ALVARADO GÓMEZ Y

SRA. DOÑA MA. GUADALUPE D. DE ALVARADO

- EN SUS BODAS DE PLATA -

MIS HERMANOS . . .

XAVIER I.Q.

INDICE

	PÁGINA
<u>INTRODUCCIÓN :</u>	2
<u>CAPÍTULO PRIMERO :</u>	
OBJETO DEL ESTUDIO MONOGRAFICO	3
<u>CAPÍTULO SEGUNDO :</u>	
PRIMERA PARTE :	
DESCRIPCION GENERAL DEL PROCESO DE SINTESIS .	8
SEGUNDA PARTE :	
PREVIA DESCRIPCION DE LOS PROCESOS A COMPARAR .	35
<u>CAPÍTULO TERCERO :</u>	
CUADROS Y GRAFICAS COMPARATIVAS .	61
<u>CAPÍTULO CUARTO :</u>	
POSIBILIDADES DE APLICACION EN MEXICO	82
<u>APÉNDICE :</u>	
RELACION BIBLIOGRAFICA .	90

INTRODUCCION

PARA LA INSTALACIÓN DE UNA INDUSTRIA QUÍMICA EN CUALQUIER - PARTE DEL MUNDO, ES LA GENERALIDAD QUE SE PRESENTEN VARIAS ALTERNATIVAS DEL PROCESO A ELEGIR PARA LA MANUFACTURA DE UN PRODUCTO ESPECÍFICO . - POR LO TANTO IMPERA LA NECESIDAD DE EFECTUAR UN ANÁLISIS COMPARATIVO DE DICHAS ALTERNATIVAS, QUE EN CUANTO MÁS AJUSTADO SEA A LAS NECESIDADES - PARTICULARES O CARACTERÍSTICAS ESPECIALES DEMANDADAS POR LOS CONSUMIDORES DEL PRODUCTO, MÁS ACERTADA SERÁ LA ELECCIÓN RESULTANTE .

EN UN PAÍS COMO EL NUESTRO EN QUE GRAN PARTE DE LA TECNOLOGÍA DISPONIBLE PROVIENE DEL EXTRANJERO, ESTE ANÁLISIS SE VÉ AFECTADO - POR LAS NECESIDADES DE UN PROCESO FÁCILMENTE ADAPTABLE A NUESTRAS CONDICIONES ESPECÍFICAS, COMO SON : EL LOGRO DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS - DE OPERACIÓN ; LA DISPONIBILIDAD DE EQUIPO, MANO DE OBRA, PERSONAL ESPECIALIZADO, CAPITAL, SERVICIOS Y MATERIAS PRIMAS ; EL PAGO DE LICENCIAS Y REGALÍAS Y EN GENERAL LA ADECUADA EXPLOTACIÓN DE NUESTROS RECURSOS.

ES EVIDENTE LA GRAN IMPORTANCIA QUE REPRESENTA LA CORRECTA SELECCIÓN DE UNA TECNOLOGÍA DE PROCESO PUESTO QUE DE ELLA DEPENDE, EN - ÚLTIMO CASO, LA DECISIÓN DEL INVERSIONISTA DE LLEVAR A CABO EL PROYECTO. COMO UN EJEMPLO CONCRETO DE LA CONSIDERACIÓN ANTERIOR, SE HA REALIZADO EL PRESENTE TRABAJO REFIRIÉNDOLO AL PROCESO INDUSTRIAL PARA LA FABRICACIÓN DE UREA. SE ANALIZAN ALGUNAS DE LAS MÚLTIPLES ALTERNATIVAS POSIBLES, PROCURANDO HACER HINCAPIÉ EN LOS FACTORES DE MAYOR IMPORTANCIA PARA LA SELECCIÓN ACERTADA DE UNA DE ELLAS .

CAPITULO PRIMERO

OBJETO DEL ESTUDIO MONOGRAFICO

- 1 - PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
- 2 - PROCEDIMIENTO GENERAL DE RESOLUCIÓN.

1 - PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

SIENDO LA UREA UN PRODUCTO DE ALTO CONSUMO, NACIONAL Y DE GRAN IMPORTANCIA RELATIVA A OTROS PRODUCTOS QUÍMICOS POR SU USO FUNDAMENTAL EN LAS ACTIVIDADES AGRÍCOLAS DEL PAÍS, SE HA HECHO INDISPENSABLE SU MANUFACTURA DENTRO DE LAS NECESIDADES PRIMORDIALES. DESDE EL AÑO DE 1962 SE PRODUCE LA UREA EN MÉXICO, PERO SIEMPRE A UN NIVEL MUY POR DEBAJO DEL DESEABLE PARA LA SATISFACCIÓN DE UNA DEMANDA NOTABLEMENTE CRECIENTE. ES NECESARIO INSTALAR CAPACIDADES QUE CUBRAN LA PRESENTE DEMANDA Y EL AUMENTO POR NUEVOS USOS DEL PRODUCTO.

LA PRODUCCIÓN DE UREA EN EL PAÍS SE VE AFECTADA POR LA NECESIDAD DE ADQUIRIR TECNOLOGÍA EXTRANJERA. ESTE HECHO OBLIGA PRIMERO A LA CONSIDERACIÓN DE LAS PATENTES Y LICENCIAS DISPONIBLES, Y DESPUÉS - AL ANÁLISIS NECESARIO PARA LA ADAPTACIÓN DEL PROCESO SELECCIONADO. EL PROBLEMA QUE NOS OCUPA PRESENTA DOS FASES: LA NECESIDAD DE SATISFACER LA DEMANDA NACIONAL Y EL EMPLEO DEL PROCEDIMIENTO MÁS ADECUADO PARA LA SELECCIÓN DE UNA ALTERNATIVA EN CUANTO A TECNOLOGÍA DE PROCESO SE REFIERE.

CABE SEÑALAR QUE EL PRESENTE TRABAJO NO CONSTITUYE UN ANTE - PROYECTO PARA LA INSTALACIÓN INMEDIATA DE UNA PLANTA DE UREA EN MÉXICO. ES MERAMENTE UN ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO SOBRE EL TEMA ESPECÍFICO DE LOS PROCESOS DISPONIBLES Y LA DISCUSIÓN ANALÍTICA DE LOS FACTORES QUE INFLUIRÍAN EN LA POSIBLE INSTALACIÓN, CON EL OBJETO DE ESTABLECER ADEMÁS UN MODELO GENERAL PARA TRABAJOS ANÁLOGOS ACERCA DE UN PRODUCTO QUÍMICO DE LA MISMA NATURALEZA O PROBLEMÁTICA SIMILAR.

2 - PROCEDIMIENTO GENERAL DE RESOLUCIÓN.

2.1) CONCEPTOS BÁSICOS.

ANTES QUE NADA, ES NECESARIO TENER LOS CONOCIMIENTOS ESENCIALES DEL PROCESO DE SÍNTESIS. ESTABLECER LA RELACIÓN PARA SELECCIONAR LAS MATERIAS PRIMAS Y LAS CONDICIONES NECESARIAS, ASÍ COMO LAS - VARIABLES QUE AFECTEN AL PROCESO. DETERMINAR SUB-PRODUCTOS Y SU A-

PROVECHAMIENTO. NOTIFICAR AQUELLOS FACTORES QUE PUEDAN MODIFICAR EL MONTO DE INVERSIÓN Y LOS ELEMENTOS DE COSTO MÁS SENCIBLEMENTE CON EL OBJETO DE ESTABLECER UNAS BASES DE COMPARACIÓN .

POR CONSIGUIENTE, EL OBJETO PERSEGUIDO EN LA PRIMERA PARTE - DEL CAPÍTULO SEGUENDO, ES LA EXPOSICIÓN Y ESTUDIO GENERAL DEL PROCESO DE SÍNTESIS, DE LOS PROCESOS DE RECUPERACIÓN, PURIFICACIÓN, Y ACABADO PARA FAMILIARIZARSE CON LAS VARIABLES QUE ORIENTEN MEJOR LA COMPARACIÓN.

2.2) PRESENTACIÓN DE ALTERNATIVAS .

UNA VEZ CONOCIDAS LAS CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO GENERAL HABRÁ QUE CONSIDERAR LAS DIFERENTES ALTERNATIVAS Y ESTUDIAR LAS CARACTERÍSTICAS GENERALES QUE LAS HACEN DIFERIR ENTRE SÍ . ES EL PROPÓSITO DE LA SEGUNDA PARTE DEL CAPÍTULO SEGUENDO PRESENTAR A CONSIDERACIÓN CADA UNO DE LOS PROCESOS, INDICANDO LA FORMA DE OBTENER LOS DATOS NECESARIOS .

SE HACE REFERENCIA A LA BIBLIOGRAFÍA Y PUBLICACIONES EN GENERAL DE QUE SE PUEDE DISPOER PARA LA COLECCIÓN DE INFORMACIÓN, TAMBIÉN SE DISCUTEN TENTATIVAMENTE LAS VENTAJAS Y DESVENTAJAS QUE IMPLICAN CADA UNO DE LOS PROCESOS .

2.3) MECÁNICA DE SELECCIÓN .

SE DEBERÁN ESTABLECER PRIMERO LAS VARIABLES EN FUNCIÓN DE LAS CUALES SE HARÁ LA COMPARACIÓN Y SE PROCEDERÁ DESPUÉS A LA COMPARACIÓN PROPIAMENTE DICHA. ES FRECUENTE QUE EL CRITERIO DE SELECCIÓN NO SEA SUFICIENTEMENTE CLARO YA QUE LAS VARIABLES PUEDEN NO PRESENTAR UN ORDEN DEFINIDO DE IMPORTANCIA, PARA LO CUAL DEBERÁ RECURRIRSE A LA INTUICIÓN Y EXPERIENCIA DE QUIEN HACE LA SELECCIÓN, FACTORES ÚLTIMOS DE LA TEORÍA DE LAS DECISIONES . EN EL CAPÍTULO TERCERO SE COMPARAN EN FORMA GRÁFICA Y OBJETIVA LOS PROCESOS CONSIDERADOS, HABIENDO SELECCIONADO PREVIAMENTE LAS VARIABLES DE DECISIÓN, CON EL OBJETO DE LLEGAR A UNA-SOLUCIÓN EVENTUAL. EN RESUMEN Y DE UNA MANERA GENERAL, LAS VARIABLES

MÁS IMPORTANTES SE PUEDEN AGRUPAR COMO SIGUE :

- A) FACILIDAD DE OPERACIÓN
- B) CONSUMOS DE MATERIA PRIMA Y SERVICIOS
- C) EFICIENCIA ALCANZADA
- D) DISPONIBILIDAD DE LICENCIA
- E) COSTO DE PRODUCCIÓN
- F) MONTO DE INVERSIÓN

OTRO FACTOR QUE PUEDE SERVIR DE ORIENTACIÓN, ES LA APLICACIÓN MUNDIAL QUE TIENE CADA UNO DE LOS PROCESOS, COMO MEDIDA DE LA ACEPTACIÓN GENERAL .

2.4) POSIBILIDADES DE REALIZACIÓN .

SE PUEDE DECIR QUE PARALELAMENTE AL PROCEDIMIENTO DE SELECCIÓN DEL PROCESO SE DEBEN DISCUTIR LAS POSIBILIDADES QUE EXISTEN PARA LA — INSTALACIÓN DE UNA PLANTA EN MÉXICO . ESTO ES PRECISAMENTE LO QUE SE PRESENTA EN LA PRIMERA PARTE DEL CAPÍTULO CUARTO . SIN DUDA QUE LOS FACTORES ESENCIALES SON DE DOS TIPOS :

- A) ECONÓMICOS :
 - ESTADO ECONÓMICO DE LA UREA
 - FINANCIAMIENTO
 - RECURSOS DISPONIBLES

- B) POLÍTICO-SOCIALES :

- EFECTOS QUE PRODUCE UN PROYECTO DE ÉSTE TIPO
- OBSTÁCULOS O INCENTIVOS QUE OFREZCAN GOBIERNO E INICIATIVA PRIVADA .

RESPECTO A LOS PRIMEROS, JUEGAN UN PAPEL DETERMINANTE LOS DATOS DE DEMANDA, PRODUCCIÓN, IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES ACTUALES Y DE PREFERENCIA SUS PROYECCIONES FUTURAS, PARA PODER ESTABLECER LAS CONDICIONES DE COMPETENCIA EN EL MERCADO, EL VOLUMEN DE PRODUCCIÓN, LA CAPACIDAD INSTALADA DE LA PLANTA, ETC. . ES IMPORTANTE TAMBIÉN A ANALIZAR LAS POSIBILIDADES DEL FINANCIAMIENTO, APORTACIONES DEL CAPITAL NECESARIO Y EXIGENCIAS DEL MISMO EN CUANTO A INTERESES SE REFIERE. ADEMÁS, EN NINGÚN MOMENTO DEBEN PASARSE POR ALTO LOS RECURSOS — DISPONIBLES PUES SE PUEDE CAER EN EL ERROR DE ESTAR HACIENDO CONSIDE

RACIONES HIPOTÉTICAS AL REQUERIR DE UN BIEN O DE UN SERVICIO DEL QUE NO SE PUEDA DISPONER. ES EN EL CAPÍTULO CUARTO DONDE SE PRETENDE LLEGAR A UNA CONCLUSIÓN AYUDANDONOS DE AMBAS CONSIDERACIONES : EN CUANTO A LA TECNOLOGÍA Y EN CUANTO A LAS POSIBILIDADES PARTICULARES DE NUESTRO PAÍS .

2.5) CONCLUSIÓN .

COMO COMPLEMENTACIÓN, EN LA ÚLTIMA PARTE DE ÉSTE TRABAJO SE PRESENTAN LAS BASES PARA EL ANTEPROYECTO DE UNA PLANTA QUE OPÉRE CON EL PROCESO SELECCIONADO. SE ANALIZAN YA CONCRETAMENTE LOS FACTORES PARA EL CÁLCULO DE LA UTILIDAD Y LA RENTABILIDAD QUE REPORTARÍA AL CAPITAL INVERTIDO UNA PLANTA DE ÉSTE TIPO EN MÉXICO. DE TAL MANERA, EL TRABAJO CONSTITUYE UNA BASE Y GUÍA PARA EL ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO, EN GENERAL PARA PROYECTOS SIMILARES, Y EN PARTICULAR PARA LA PRODUCCIÓN DE UREA .

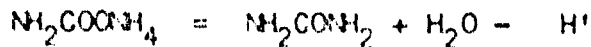
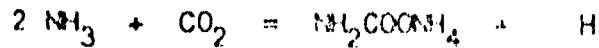
CAPITULO SEGUNDO
(PRIMERA PARTE)

1 - DESCRIPCION GENERAL DEL PROCESO DE SINTESIS .

- 1.1) REACCION DE SINTESIS
- 1.2) PROCESO DE UN SOLO PASO
- 1.3) PROCESO DE RECIRCULACION PARCIAL
- 1.4) PROCESO DE RECIRCULACION TOTAL
- 1.5) PURIFICACION Y ACABADO
- 1.6) CORROSION Y MATERIALES DE CONSTRUCCION

1.1) REACCIÓN DE SÍNTESIS .

LA UREA ES PRODUCIDA POR LA REACCIÓN EXOTÉRMICA DE AMONIACO Y DIÓXIDO DE CARBONO PARA FORMAR UN COMPUESTO INTERMEDIO, CARBAMATO DE AMONIO, EL CUAL POR DESHIDRATACIÓN ENDOTÉRMICA FORMA UREA .



EL AMONIACO EN EXCESO Y EL DIÓXIDO DE CARBONO REACCIONAN - JUNTOS EN UN REACTOR A PRESIÓN . LA RELACIÓN MOLAR DE LA ALIMENTACIÓN DEPENDE DEL PROCESO PARTICULAR QUE SE USE . LA TEMPERATURA SE MANTIENE ENTRE 175⁰ Y 210⁰ C COMO PREVENCIÓN A LA CONDENSACIÓN DE - LA UREA PARA FORMAR BIURET COMO IMPUREZA, Y LA PRESIÓN ENTRE 170 Y 400 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS, DEPENDIENDO TAMBIÉN DEL PROCESO QUE SE USE . EN ALGUNOS PROCESOS EL AMONIACO LÍQUIDO Y EL DIÓXIDO DE CARBONO GASEOSO SE ALIMENTAN A UN SISTEMA DOBLE DE REACTORES A FIN DE- LIMITAR EL EFECTO QUE PRODUCE LA RECIRCULACIÓN DE AGUA EN LA VELOCIIDAD TOTAL DE FORMACIÓN DE LA UREA .

LA REACCIÓN TIENE LUGAR EN LA FASE LÍQUIDA POR LO QUE SE REQUIEREN PRESIONES ELEVADAS . LA SELECCIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES DE TRABAJO PARA LA MANUFACTURA DE UREA DEBEN TENER EN CUENTA LOS SIGUIENTES FACTORES :

- TEMPERATURA ELEVADA
- PRESIÓN ELEVADA
- EL MENOR EXCESO POSIBLE DE AMONIACO

DEBEN CONSIDERARSE TAMBIÉN LOS PROBLEMAS DE CORROSIÓN Y OTRAS CARACTERÍSTICAS ESPECIALES DE CADA PROCESO . LAS PRINCIPALES VARIABLES QUE AFECTAN LA REACCIÓN SON TEMPERATURA, PRESIÓN, COMPOSICIÓN - DE LA ALIMENTACIÓN Y TIEMPO DE REACCIÓN . (1)

LA PRIMERA REACCIÓN SE REALIZA POR COMPLETO DANDO UNA DISOLUCIÓN QUE CONTIENE UREA, AGUA, CARBAMATO DE AMONIO Y AMONIACO ALI-

MENTADO EN EXCESO . YA QUE LA SEGUNDA REACCIÓN ESTÁ LIMITADA POR EL EQUILIBRIO ; SE PASA LA DISOLUCIÓN A LA UNIDAD DE DESCOMPOSICIÓN DE CARBAMATO QUE A BASE DE CALENTAMIENTO CON VAPOR LO DESCOMPONE EN AMONIACO DIOXIDO DE CARBONO QUE SE LIBERA COMO GAS . PUESTO QUE LA SOLUCIÓN SE ENFRÍA UN POCO AL PASAR POR LA VÁLVULA DE EXPANSIÓN, SE NECESITA CALOR ADICIONAL PARA VAPORIZAR EL EXCESO DE AMONIACO Y DESCOMPONER EL CARBAMATO .

TEMPERATURA .

PARA EL ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y BALANCE GENERAL DE CALOR, SE HACE EVIDENTE LA CORRELACIÓN ENTRE EL EXCESO DE AMONIACO Y SU TEMPERATURA DE PRECALENTAMIENTO, CON LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS (2, 3). EN EL REPORTE DE TOYO KOATSU INDUSTRIES INC., SE EMPLEAN LOS SIGUIENTES VALORES :

$\Delta H = 39 \text{ Kcal}$	$\Delta H' = 6.8 \text{ Kcal}$
CALOR DE FUSIÓN DEL CARBAMATO	4.85 KCAL/MOL
CAPACIDAD CALORÍFICA DE LA SOLUCIÓN REACCIONANTE (C_p)	2.0 CAL/G

EN EL BALANCE SE OBTIENE UNA TEMPERATURA DE TRABAJO DE 248 GRADOS CENTÍGRADOS, EL REACTOR DEBÍA ENFRIARSE EN ORDEN A MANTENERLO A 180°C. CUANDO SE UTILIZA UN EXCESO DE AMONIACO MAYOR DEL 87 % EL CALOR ES INSUFICIENTE PARA MANTENER ÉSTA TEMPERATURA .

PARA ELIMINAR EL CALOR DE REACCIÓN, ALCUNOS DISEÑOS DEL REACTOR (4) INCLUYEN UNA CHAQUETA POR LA QUE SE HACE CIRCULAR EL AMONIACO ANTES DE ALIMENTARSE AL INTERIOR, APROVECHANDO EL CALOR DE REACCIÓN PARA PRECALENTARLO . EL DIOXIDO DE CARBONO SE ALIMENTA DIRECTAMENTE AL INTERIOR DEL REACTOR . LOS DISEÑOS MÁS COMUNES UTILIZAN AGUA COMO MEDIO DE ENFRIAMIENTO PUES LA VELOCIDAD DE FORMACIÓN DE CARBAMATO DECRECE SI DISMINUYE LA CANTIDAD DE CALOR ELIMINADO .

LA TEMPERATURA EN EL DESDOBLADOR DE CARBAMATO DEBE MANTENERSE ABAJO DE 110 °C APROXIMADAMENTE PARA PREVENIR LA FORMACIÓN DEL BIURET . CON OBJETO DE CONTROLAR ADECUADAMENTE LA TEMPERATURA EN LOS DOS PASOS DESCRITOS, LA VÁLVULA DE SALIDA DEL VAPOR EN LA CHAQUETA DEL REACTOR SE OPERA CON UN MOTOR CONTROLADO MECÁNICAMENTE POR

UN TERMOSTATO Y OTRO ELEMENTO MEDIDOR DE LA TEMPERATURA COLOCADO EN EL DESDOBLADOR DE CARBAMATO (5) . SI LA TEMPERATURA EN EL DESDOBLADOR CAE ABAJO DEL NIVEL DESEADO, LA VÁLVULA DE LA CHAQUETA SE CIERRA EVITANDO LA SALIDA DEL VAPOR Y DISMINUYENDO LA CANTIDAD DE CALOR ELIMINADO . PERMITE ADEMÁS LA ENTRADA DE MAYOR CANTIDAD DE REACTIVOS NO CONVERTIDOS AL DESDOBLADOR QUE AL REACCIONAR EXOTÉRMICAMENTE, ELEVAN LA TEMPERATURA DEL MISMO .

COMPOSICION .

SE HAN ESTUDIADO LOS SISTEMAS $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (6); Y $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (7) . LAS PRESIONES PARCIALES DE AMONIACO, DIOXIDO DE CARBONO Y AGUA EN EQUILIBRIO CON UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE AMONIACO, CARBONATO DE AMONIO, Y CARBONATO ÁCIDO DE AMONIO EN PROPORCIONES VARIABLES, ESTÁN DADAS COMO UNA FUNCIÓN DE LA FRACCIÓN EN PESO DE LA SOLUCIÓN . LA PRESIÓN TOTAL MUESTRA UN MÍNIMO PARA UNA FRACCIÓN CORRESPONDIENTE A UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE CARBONATO DE AMONIO . LA PRESIÓN PARCIAL DEL AMONIACO DECRECE LINEALMENTE CON EL DECREMENTO DE ÉSTA FRACCIÓN . LA PRESIÓN PARCIAL DEL DIOXIDO DE CARBONO SE INCREMENTA BRUSCAMENTE CUANDO LA FRACCIÓN SE APROXIMA A LA DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE CARBONATO ÁCIDO DE AMONIO . POR LO TANTO EN LA SÍNTESIS DE UREA, INFLUYE NOTABLEMENTE UN EXCESO DE AMONIACO QUE DEPENDERÁ DE LAS CONDICIONES ESPECÍFICAS DE OPERACIÓN, YA QUE ÉSTE ASEGURARÁ EL DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN HACIA LA FORMACIÓN DE CARBAMATO .(10)

MATERIAS PRIMAS .

EN LA GRAN VARIEDAD DE PROCESOS DE UREA A PARTIR DE DIOXIDO DE CARBONO Y AMONIACO, GENERALMENTE LAS MATERIAS PRIMAS NO OFRECEN DIFICULTADES (8) . EL DIOXIDO DE CARBONO SE APROVECHA DE LA PRODUCCIÓN DE AMONIACO ANHIDRO. ESTE ÚLTIMO GENERALMENTE ES DE PUREZA SATISFACTORIA Y NO NECESITA PRE-TRATAMIENTOS, EL CONTENIDO TOTAL DE IMPUREZAS EN EL AMONIACO (INERTES, AGUA, ACEITE Y BASURAS) DEBE MANTENERSE MENOR DEL 1 % .

SE PUEDE USAR DIOXIDO DE CARBONO LÍQUIDO O GASEOSO, REQUIERE PURIFICACIÓN SOLAMENTE SI CONTIENE MÁS DEL 2 % DE INERTES Y 25 PARTES POR MILLÓN DE AZUFRE . LOS GASES INERTES FORMAN UNA CAPA GASEOSA QUE PERMANECE SOBRE LA FASE LÍQUIDA DEL DIOXIDO DE CARBONO EN

EL REACTOR, DE TAL MANERA QUE UNA PARTE DEL AMONIACO Y DEL DIÓXIDO DE CARBONO ESCAPAN A LA FASE GASEOSA DEJANDO DE CONTRIBUIR A LA REACCIÓN. ALGUNOS CÁLCULOS (9) MUESTRAN UNA REDUCCIÓN DE 0.6 % EN LA EFICIENCIA TOTAL CUANDO LA CONCENTRACIÓN DE GASES INERTES EN EL DIÓXIDO DE CARBONO ES DE 0.1 POR CIENTO .

EL DIÓXIDO DE CARBONO GENERALMENTE VA ACOMPAÑADO DE OXÍGENO , ESTE PUEDE SER ELIMINADO O NO DEPENDIENDO DEL MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN DE LA UNIDAD DE SÍNTESIS PUESTO QUE EXISTE PELIGRO DE CORROSIÓN . AL FINAL DE ÉSTA PARTE DEL CAPÍTULO SE DISCUTE CON DETALLE EL FACTOR INEVITABLE DE LA CORROSIÓN EN ESTE TIPO DE PLANTAS .

RECUPERACION DE GASES DE SALIDA .

LAS DIFERENCIAS ENTRE LAS VARIAS PLANTAS DE UREA SE REFIEREN BÁSICAMENTE AL MANEJO DE LOS GASES DE SALIDA DE LOS DESDOBLADORES DE CARBAMATO, AMONIACO Y DIÓXIDO DE CARBONO. OBTIVAMENTE NO ES ECONÓMICO VENTILAR EL AMONIACO A LA ATMÓSFERA, TAMPOCO ES PRÁCTICO COMPRIMIR LA MEZCLA AMONIACO-DIÓXIDO DE CARBONO PARA RECIRCULARLA AL REACTOR YA QUE LA COMPRESIÓN CAUSA UNA RECOMBINACIÓN DE AMBOS PARA DAR CARBAMATO SÓLIDO QUE OBSTRUIRÍA EL COMPRESOR . LOS GASES DE SALIDA PUEDEN APROVECHARSE PARA LA PRODUCCIÓN DE SALES DE AMONIO U OTROS PRODUCTOS, PERO GENERALMENTE SE RECIRCULAN EN PARTE O EN SU TOTALIDAD AL PROCESO . LOS MÉTODOS DE RECIRCULACIÓN DE GASES DE SALIDA PUEDEN CLASIFICARSE EN DOS TIPOS : SEPARACIÓN Y RECIRCULACIÓN COMO GASES, O BIEN RECIRCULACIÓN EN UNA SOLUCIÓN O LECHADA .

EN LOS ÚLTIMOS AÑOS LOS PROCESOS DE RECIRCULACIÓN LÍQUIDA SON MÁS USADOS YA QUE GENERALMENTE EL COSTO RESULTA MÁS BAJO QUE PARA UNA RECIRCULACIÓN GASEOSA . SIN EMBARGO, SI SE USA UNA SOLUCIÓN ACUOSA, DEBE MANTENERSE UN MÍNIMO DE AGUA EN EL REACTOR YA QUE ÉSTA DISMINUYE EL RENDIMIENTO DE LA UREA ; Y SI EL CARBAMATO RECIRCULADO SE DISUELVE EN UN MEDIO, NO ACUOSO, P.EJ. LECHADA CON ACEITE, SE REQUIERE UN SISTEMA DE PURIFICACIÓN .

1.2) PROCESO DE UN SOLO PASO .

APROVECHA LOS GASES DE SALIDA PARA OBTENER ÁCIDO NÍTRICO, NITRATO DE AMONIO, SOLUCIONES DE AMONIACO, O BIEN OTRAS SALES DE AMONIO . EN EL DIAGRAMA 2.01 APARECE EN FORMA DE BLOQUES ESTE PROCESO.

LA PRINCIPAL VENTAJA DEL PROCESO DE UN SOLO PASO ES EL RELATIVAMENTE BAJO COSTO DE INVERSIÓN EN EQUIPO, PUESTO QUE NO SE NECESITA EQUIPO DE RECIRCULACIÓN . SIN EMBARGO, HAY Ciertas DESVENTAJAS - PUES PARA LA ECONOMÍA DEL PROCESO SE DEBEN TENER MEDIOS DE APROVECHAMIENTO DEL AMONIACO DE SALIDA QUE PUEDAN TOLERAR LA PRESENCIA DEL DIÓXIDO DE CARBONO (POSIBLE CORROSIÓN) . ADEMÁS DEBE APROVECHARSE EL DIÓXIDO DE CARBONO DE LOS GASES DE SALIDA DEL REACTOR DE SÍNTESIS.

1.3) PROCESO DE RECIRCULACION PARCIAL .

EN ÉSTE PROCESO EL AMONIACO SE REGRESA AL REACTOR DE SÍNTESIS POR VARIOS MÉTODOS :

A) USANDO DESDOBLADORES DE CARBAMATO QUE TRABAJEN A BAJAS Y ALTAS PRESIONES . ASÍ LOS GASES DE SALIDA DE LA UNIDAD DE ALTA PRESIÓN (23.8 ATM. MANOMÉTRICAS, APROXIMADAMENTE) SON BÁSICAMENTE AMONIACO Y SE RECIRCULAN AL REACTOR . Y LOS GASES DE SALIDA DE LA UNIDAD DE BAJA PRESIÓN (2 AT. MANOMÉTRICAS), CONSISTENTES DE DIÓXIDO DE CARBONO Y AMONIACO SE USARÍAN EN OTRO PROCESO DE LA PLANTA, P. EJ. PARA PRODUCIR FERTILIZANTES DE NITRÓGENO . VER EL ESQUEMA 2.02 .

B) OTRO MÉTODO CONSISTE EN ABSORBER EL DIÓXIDO DE CARBONO EN ALGÚN SOLVENTE COMO MONOETANOLAMINA (MEA). DE ÉSTA MANERA SE PUEDE RECUPERAR TOTALMENTE EL AMONIACO, Y LOS GASES DE SALIDA SERÍAN DIÓXIDO DE CARBONO . (VER EL DIAGRAMA 2.03)

C) UN MÉTODO SIMILAR AL ANTERIOR PERO ABSORBIENDO EL AMONIACO EN LUGAR DEL DIÓXIDO DE CARBONO, EN ALGÚN SOLVENTE ADECUADO COMO POR EJEMPLO SOLUCIÓN UREA-NITRATO, DE TAL FORMA QUE SE LIBERE EL DIÓXIDO DE CARBONO DE LA CORRIENTE DE SÍNTESIS. EL AMONIACO SERÍA ENTONCES DE-

SORBIDO Y RECIRCULADO AL REACTOR (DIAGRAMA 2.04) .

DE LOS DOS ÚLTIMOS MÉTODOS, CORRESPONDE A LA ECONOMÍA DE LA PLANTA, SEGÚN LOS MEDIOS DE APROVECHAMIENTO DE GASES DE SALIDA DE QUE DISPONGA, ELEGIR EL GAS QUE DEBERÁ SER RECIRCULADO . GENERALMENTE SE ELIGE EL AMONIACO . OTROS MÉTODOS INCLUYEN ADEMÁS DE LA RECIRCULACIÓN DEL AMONIACO, LA RECIRCULACIÓN POR SEPARADO DE UNA CORRIENTE DE SOLUCIÓN DE CARBAMATO AL REACTOR .

1.4) PROCESO DE RECIRCULACION TOTAL .

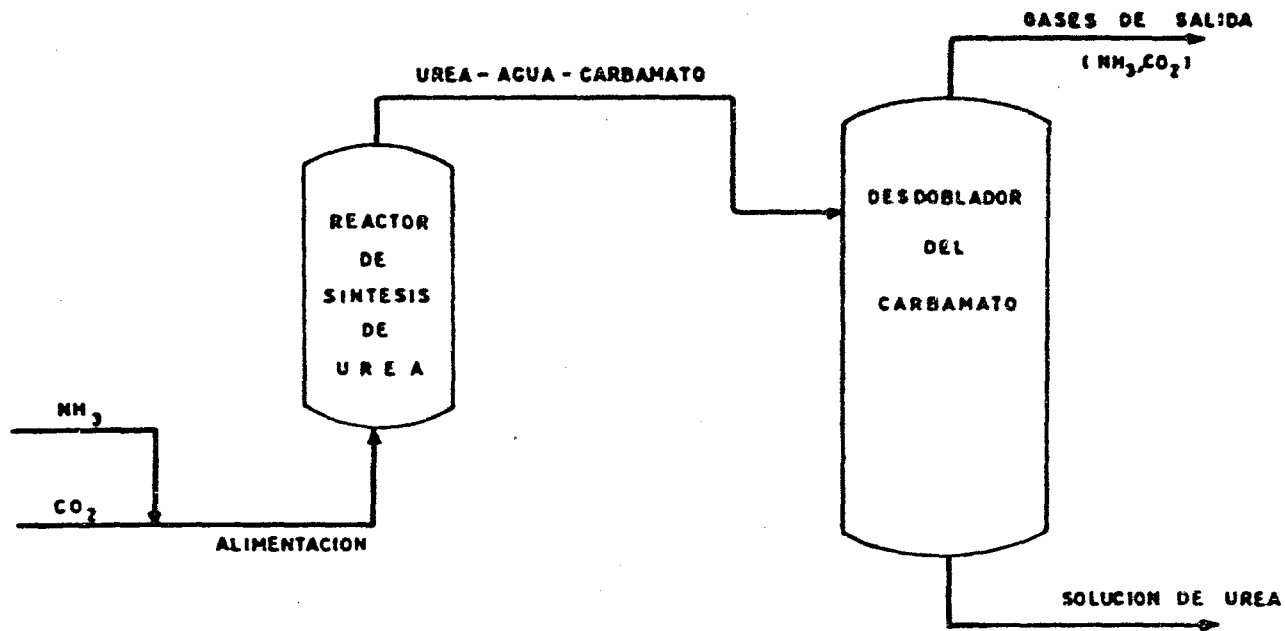
A) EL AMONIACO Y EL DIÓXIDO DE CARBONO SE REGRESAN AL REACTOR COMO CARBAMATO DISUELTO EN AGUA O SUSPENDIDO EN UN ACEITE PARAFÍNICO LIQUIDO . EL USO DE ÉSTOS SOLVENTES ELIMINA EL MAYOR PROBLEMA QUE EXISTE EN EL LLAMADO PROCESO DE "RECIRCULACIÓN DE GAS CALIENTE" : COSTO ELEVADO, DIFICULTAD DE OPERACIÓN Y GRAN CORROSIÓN DE EQUIPO (DIAGRAMA 2.05) .

B) RECIRCULACIÓN DE GAS CALIENTE . PROCESO ORIGINALMENTE USADO EN ALEMANIA POR LA I.G. FARBAN AT OPAU Y LA BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK . INVOLUCRA LA COMPRESIÓN DE LA MEZCLA AMONIACO-DIÓXIDO DE CARBONO CON SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE AIRE EN ORDEN A PREVENIR LA FORMACIÓN DE CARBAMATO SÓLIDO . LA MEZCLA COMPRIMIDA A 270°C ES MUY CORROSIVA, POR LO QUE LOS COMPRESORES SON DE MATERIALES CAROS Y EL CONTROL DE LA TEMPERATURA ES DIFÍCIL .

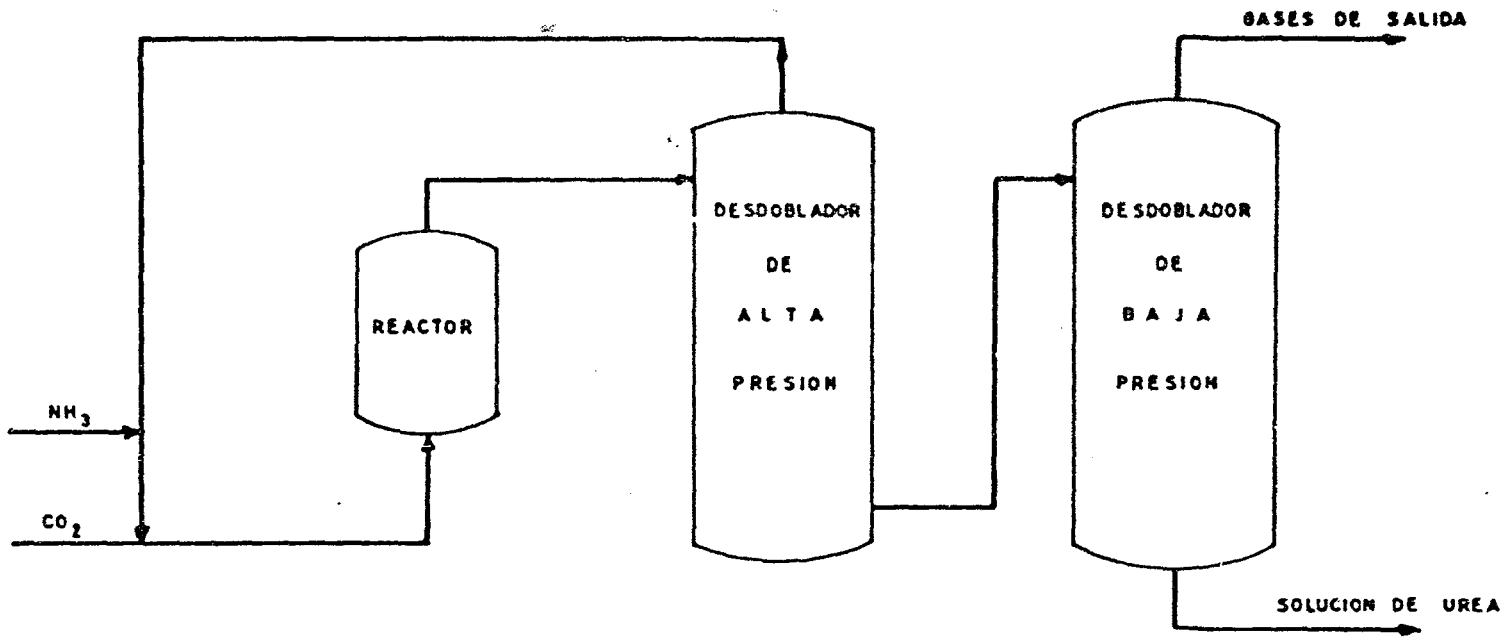
C) RECIRCULACIÓN DE SOLUCIÓN . CONSISTE EN ABSORBER LA MEZCLA AMONIACO-DIÓXIDO DE CARBONO EN AGUA Y RECIRCULAR ÉSTA SOLUCIÓN AL REACTOR.- EL REGRESO DE AGUA AL REACTOR PUEDE COMPENSARSE POR ELEVADAS TEMPERATURAS DE REACCIÓN Y AUMENTANDO LA RELACIÓN DE AMONIACO A DIÓXIDO DE CARBONO EN LA ALIMENTACIÓN . EL EXCESO DE AMONIACO PUEDE SER RECIRCULADO DESPUÉS DE SEPARARLO . ESTE PROCESO DÁ BAJOS COSTOS DE INVERSIÓN Y DE OPERACIÓN . ES CONVENIENTE PERMITIR LA RECIRCULACIÓN AL REACTOR DE LA MENOR CANTIDAD DE AGUA YA QUE ÉSTA BAJA EL RENDIMIENTO DE LA UREA .

LA SELECCIÓN DEL SOLVENTE PARA UN PROCESO DE RECIRCULACIÓN DE SOLUCIÓN, INVOLUCRA LA ABSORCIÓN DE LA MEZCLA AMONIACO-DIÓXIDO-DE CARBONO EN DICHO SOLVENTE, QUE PERMITA LA RECIRCULACIÓN AL REACTOR. CUANDO EL SOLVENTE ES UN ACEITE LIGERO, SE PROCURA LA RECIRCULACIÓN DEL CARBAMATO SÓLIDO SUSPENDIDO EN EL ACEITE FORMANDO UNA-LECHADA

EN LAS SIGUIENTES PÁGINAS SE INCLUYEN LOS DIAGRAMAS MENCIONADOS EN LAS DESCRIPCIONES ANTERIORES

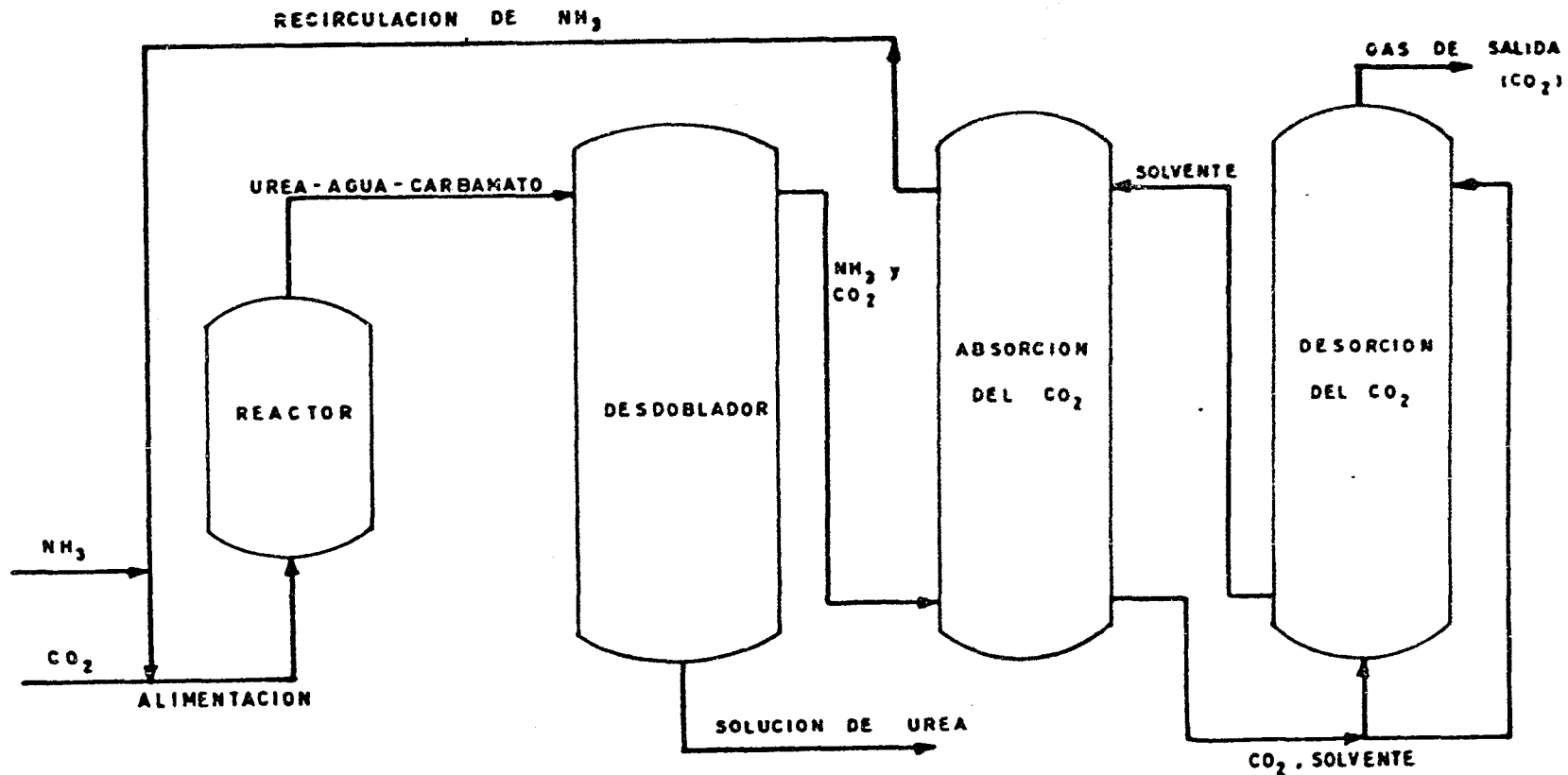


ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS	
PROCESO DE UN SOLO PASO	UIA
MONOGRAFIA	J. FRANCISCO ALVARADO
24-VI-69	DIAGRAMA No. 2.01



17

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS	
RECIRCULACION PARCIAL DE NH_3	UIA
MONOGRAFIA	J. FRANCISCO ALVARADO
24 - VI - 69	DIAGRAMA No. 2.02



ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

RECIRCULACION
PARCIAL *

UIA

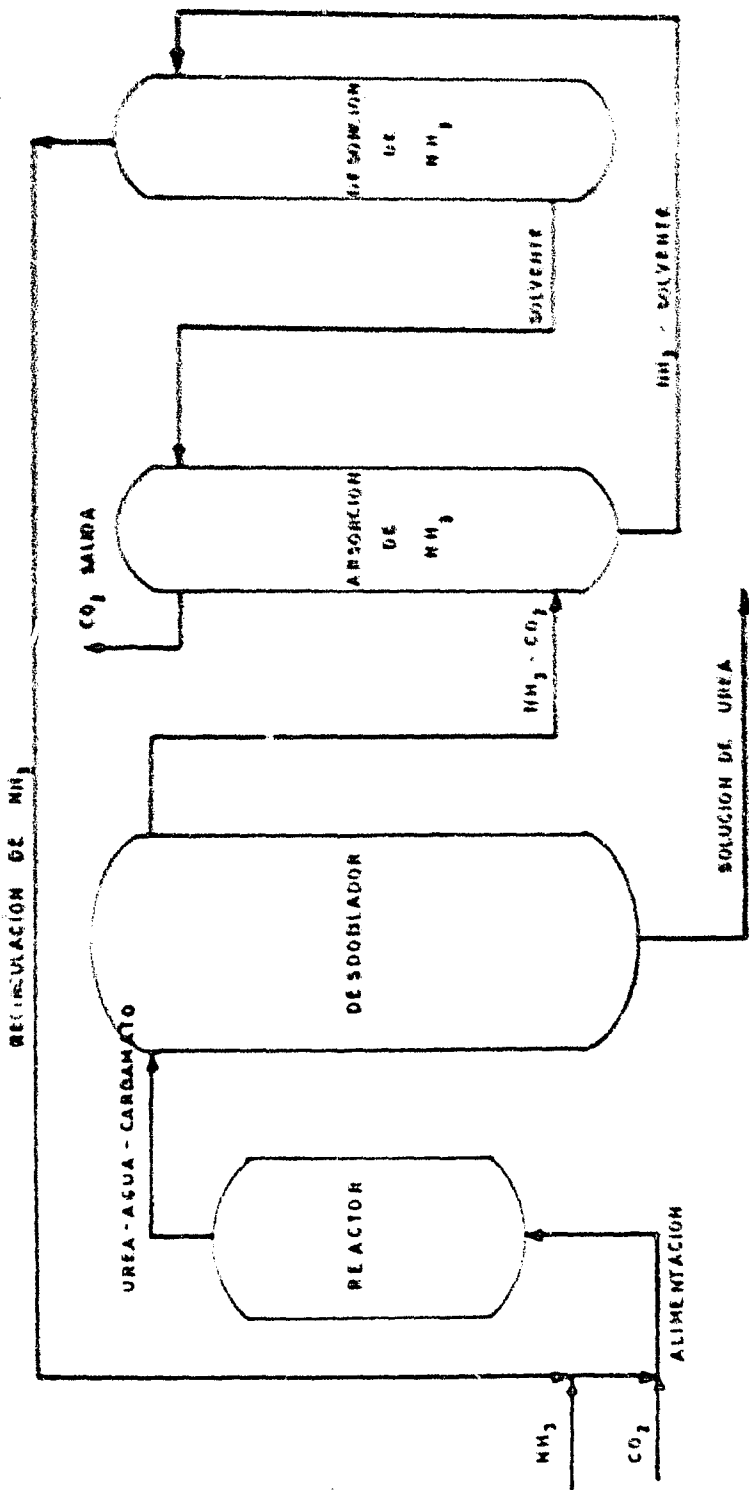
MONOGRAFIA

J. FRANCISCO ALVARADO

26 - VI - 63

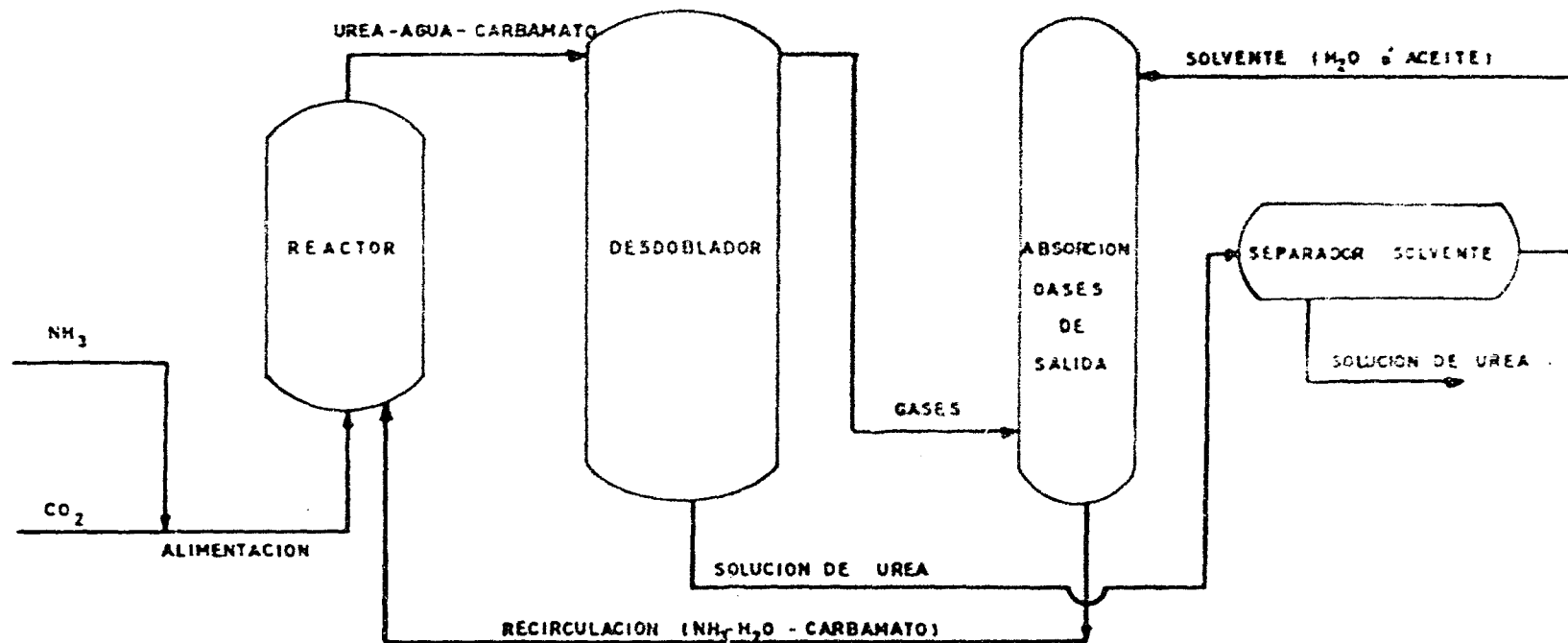
DIAGRAMA No. 2.03

* MEDIANTE ABSORCION DE CO_2



ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS
 RECIRCULACION
 PARCIAL
 UIA
 MONOGRAFIA
 FRANCISCO ALVARADO
 25 - VI - 98
 GUAYAMA N. 1 91

* MEDIANTE ABSORCIÓN DE NH₃



ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

RECIRCULACION
TOTAL

UIA

MONOGRAFIA

J FRANCISCO ALVARADO

25 - VI - 69

DIAGRAMA No. 2.05

1.5) PURIFICACION Y ACABADO .

LA SOLUCIÓN DE UREA PROVENIENTE DEL DESDOBLADOR DE CARBAMATO TIENE UNA CONCENTRACIÓN DEL ORDEN DEL 80 % . CONTIENE GENERALMENTE-PEQUEÑAS CANTIDADES DE AMONIACO Y DIOXIDO DE CARBONO . CUANDO SE DE SEA OBTENER UREA SÓLIDA, ESTA SOLUCIÓN SE CONCENTRA A 85-92 % EN UN-SISTEMA DE EVAPORACIÓN AL VACÍO ANTES DE PASARLA A LA PLANTA DE ACA-BADO . LA OPERACIÓN SE REALIZA EN UN EVAPORADOR TUBULAR (11) CON UN VACÍO MENOR DE 100 MM DE MERCURIO, AL CUAL LA TEMPERATURA DE EBULLI - CIÓN DE LA SOLUCIÓN SEA MENOR QUE LA DE CRISTALIZACIÓN . GENERALMEN-TE LA SOLUCIÓN DE DESCARGA CONTIENE MENOS DEL 1 % DE AGUA, LA ELIMI- NACIÓN DE AGUA PUEDE FAVORECERSE HACIENDO PASAR A CONTRACORRIENTE AL GÓN GAS INERTE . LA SOLUCIÓN DE UREA PUEDE SEGUIR CUATRO CAMINOS :

- 1 - USARLA DIRECTAMENTE COMO SOLUCIONES DE NITRÓGENO .
- 2 - CRISTALIZAR LA UREA .
- 3 - OBTENER UREA EN FORMA GRANULAR .
- 4 - CRISTALIZARLA Y POSTERIORMENTE GRANULARLA .

EL CRISTALIZARLA O GRANULARLA DEPENDE DEL USO FINAL DE LA - UREA, QUE ESTABLECE CONCRETAMENTE CIERTOS REQUISITOS DE PUREZA . BA - SICAMENTE HAY DOS FACTORES QUE AFECTAN LA PUREZA DEL PRODUCTO, EL - CONTENIDO DE BIURET Y EL CONTENIDO DE HUMEDAD .

BIURET .

COMO YA SE MENCIONÓ, EL BIURET ES PRODUCTO DE LA DESCOMPOSI- CIÓN TÉRMICA DE UREA . AL LIBERAR AMONIACO, LA UREA SE CONDENSA PA - RA FORMAR EL BIURET (12) . LA FORMACIÓ DE BIURET PUEDE MINIMIZARSE REDUCIENDO EL TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE LA UREA A ALTAS TEMPERATURAS, DISMINUYENDO LA TEMPERATURA, Y MANTENIENDO ELEVADA LA PRESIÓN PAR - CIAL DE AMONIACO, QUE COMO PRODUCTO DE DESCOMPOSICIÓ DE LA UREA DES - PLAZA LA REACCIÓN EN SENTIDO CONTRARIO .

PARA CIERTAS APLICACIONES, EL CONTENIDO DE BIURET EN LA U- REA DEBE MANTENERSE TAN BAJO COMO SEA POSIBLE . ALGUNAS ESPECIFI- CACIONES REQUIEREN UN CONTENIDO MÁXIMO DE 0.2 % ; ALGUNAS OTRAS ,

MÁXIMO DE 3 % . PARA ROCIADO DE FOLLAJES CON SOLUCIONES DE UREA SE ESPECIFICA UN MÁXIMO DE 0.1 % DE CONTENIDO EN BIURET .

PARA PRODUCTOS SÓLIDOS DE UREA EL CONTENIDO DE BIURET CAUSA PEQUEÑOS PROBLEMAS EXCEPTO PARA AQUÉLLOS QUE REQUIEREN MUY BAJO CONTENIDO (0.5 %) . SIN EMBARGO EN EL PROCESO DE GRANULADO LA UREA DEBE CALENTARSE ARRIBA DE SU PUNTO DE FUSIÓN, RESULTANDO UNA RÁPIDA FORMACIÓN DE BIURET . EL OBJETO ES MINIMIZAR EL TIEMPO DE RESIDENCIA DE LA UREA A DICHA TEMPERATURA PARA LO CUAL SE PUEDE COLOCAR EL FUNDIDOR EN EL TOPE DE LA TORRE DE GRANULACIÓN Y ALIMENTAR LA UREA A LA TORRE INMEDIATAMENTE DESPUÉS DE FUNDIDA .

PARA CONTENIDOS BAJOS DE BIURET (0.1 %) PUEDE OPERARSE EN CRISTALIZADORES AL VACÍO Y PURGANDO LAS AGUAS MADRES QUE CONTIENEN CASI TODO EL BIURET PRESENTE . POR CENTRIFUGACIÓN, LOS CRISTALES SE SEPARAN DE LA SOLUCIÓN, SE SECAN Y EMPACAN INMEDIATAMENTE . EN EL REACTOR DE SÍNTESIS Y LOS DESDOBLADORES, UN EXCESO DE AMONIACO MANTIENE BAJO EL CONTENIDO DE BIURET . PARA PURIFICAR UREA QUE CONTENGA CANTIDADES RELATIVAMENTE GRANDES DE BIURET (2 A 4 %), EXISTEN VARIOS MÉTODOS (13,14 Y 15) .

GENERALMENTE EL MÉTODO EMPLEADO ES POR AMONIZACIÓN DE LA UREA IMPURA, PONIÉNDOLA EN CONTACTO CON AMONIACO POR ALGUNAS HORAS A UNA TEMPERATURA Y PRESIÓN TALES QUE SE PERMITA LA PRESENCIA DE UNA PEQUEÑA CANTIDAD EN FASE LÍQUIDA, DEFENDIENDO DEL CONTENIDO DE AGUA DE LA UREA . DE ÉSTA FORMA PUEDEN LOGRARSE CONTENIDOS DE BIURET HASTA DE 0.008 % . OTRO MÉTODO INCLUYE EL USO DE CIANATOS DE METALES ALCALINOS AGREGÁNDOLOS A LA UREA FUNDIDA , POSTERIORMENTE LA UREA SE TRATA CON AMONIACO GASEOSO (15) .

HUMEDAD .

UN PROBLEMA COMÚN EN LAS PLANTAS DE UREA ES QUE EL PRODUCTO FINAL SE APELMAZA DURANTE EL TIEMPO DE ALMACENAJE . EN ATENCIÓN A ESTE, ES NECESARIO BAJAR EL CONTENIDO DE HUMEDAD DE LA UREA . NORMALMENTE, LOS CRISTALES DE UREA DEL CRISTALIZADOR Y LOS SECADORES CONTIENEN ALREDEDOR DE 0.2 A 0.3 % EN AGUA Y DEBEN SER EMPACADOS INMEDIATAMENTE DEBIDO A QUE TIENDEN A APELMAZARSE . PARA EL PRODUCTO

GRANULADO ES DESEABLE QUE SE ELIMINE TODA LA HUMEDAD QUE SEA POSIBLE ANTES DE ENTRAR A LA TORRE DE GRANULACIÓN PUESTO QUE AL PEGARSE A LAS PAREDES DE LA TORRE CORROE LA SUPERFICIE . LA UREA GRANULADA Y CON 0.3 % DE HUMEDAD PRESENTA Poca TENDENCIA A APELMAZARSE, SIN EM BARGO DEBE EMPACARSE INMEDIATAMENTE .

SE HA GENERALIZADO LA APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS A LOS GRÁ NULOS DE UREA PARA PREVENIR QUE SE APELMACE (16). LA ADICIÓN DE UNO O MÁS PRODUCTOS DE CONDENSACIÓN DE UNA AMINA ALIFÁTICA O AMINA DE ÁCI DO GRASO Y UN ÁCIDO GRASO O RESINA ÁCIDA, PREVIENE LA ALOMERACIÓN DE UREA . EL TRATAMIENTO CONSISTE EN CALENTAR LA AMINA CON LA RESINA ÁCIDA EN ORDEN A OBTENER SU PRODUCTO DE CONDENSACIÓN Y APLICARLO A LOS GRÁNULOS DE UREA, EL MÉTODO REPORTA RESULTADOS ACEPTABLES . EL PROBLEMA DE LA ALOMERACIÓN DE LA UREA SÓLIDA ES UN TANTO MÁS CRÍTICO CUANDO EL PRODUCTO SE EXPENDE A GRANEL PUESTO QUE EN EL ALMACENAJE LLEGAN A FORMARSE MASAS AOREGADAS MUY DIFÍCILES DE ROMPER, SOBRE TO DO EN REGIONES HÚMEDAS . LA ADICIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ALDEHI DO FÓRMICO, BASIFICADAS CON HIDRÓXIDO DE SODIO A UN PH DE 9, A LA U REA SÓLIDA A TEMPERATURAS RELATIVAMENTE BAJAS (60°C) REPORTA RESULTA DOS EXCELENTES (17) . UNA DE LAS ÚLTIMAS INNOVACIONES EN ATENCIÓN A ESTE PROBLEMA ES EL USO DE UN LECHO FLUIDIZADO COMO MEDIO DE ENFRIA MIENTO PARA LOS GRÁNULOS EN EL FONDO DE LA TORRE DE GRANULACIÓN (18). ESTE SISTEMA HA DADO MUY BUENOS RESULTADOS, SOBRE TODO EN CLIMAS HÚME DOS PUES NO PERMITE QUE EL GRÁNULO ABSORBA HUMEDAD DEL AIRE .

CRISTALIZACION ATMOSFERICA .

ILUSTRADO EN EL DIAGRAMA 2.06 PUEDE SER USADO EN CUALQUIER TIPO DE PROCESO . LA SOLUCIÓ CONCENTRADA DE UREA SE BOMBEA CONTI NUAMENTE DESDE EL EVAPORADOR HASTA UN CRISTALIZADOR EQUIPADO CON A GITADORES DE BAJA VELOCIDAD, LOS CUALES PERMITEN CONTACTO ENTRE LOS CRISTALES Y LAS AGUAS MADRES . LOS CALORES SENSIBLE DE LA ALIMEN TACIÓN Y DE CRISTALIZACIÓN DE LA UREA SON SUFICIENTES PARA EVAPORAR LA MAYOR CANTIDAD DE AGUA DE LA SOLUCIÓN . UN FLUJO EXHAUSTIVO DE AIRE FACILITA LA ELIMINACIÓN DEL VAPOR DE AGUA FORMADO . LA UREA CRISTALIZA CASI POR COMPLETO EN EL CRISTALIZADOR, LO QUE FACILITA

ELIMINAR EL EQUIPO ADICIONAL NECESARIO PARA LA RECUPERACIÓN DE LAS AGUAS MADRES . LOS CRISTALES HÚMEDOS SON CONDUCIDOS A UN SECADOR ROTATORIO DONDE SU CONTENIDO DE HUMEDAD SE REDUCE AL NIVEL DESEADO POR UNA CORRIENTE DE AIRE CALIENTE. ALGUNAS VECES SE REQUIERE FILTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE UREA ANTES DE CRISTALIZARLA , CON EL OBJETO DE OBTENER UN PRODUCTO DE MAYOR CALIDAD .

ALGUNOS MÉTODOS (19) RECOMIENDAN EL USO DE AGENTES ESPUMANTES PARA LA CRISTALIZACIÓN DE UREA EN UN EVAPORADOR PROVISTO DE AGITADORES, EN ORDEN A EVITAR QUE LOS CRISTALES SE PEQUEEN A LAS PAREDES DEL EVAPORADOR . GENERALMENTE LAS CANTIDADES DEL AGENTE ESPUMANTE AGREGADO A LA SOLUCIÓN, VARIAN ENTRE 0.05 Y 0.16 %, DE TAL MANERA QUE EL EVAPORADOR SE RECUBRE DE UNA CAPA LENTAMENTE MÓVIL DE MASA ESPUMOSA QUE SE CONVIERTE A CRISTALES SECOS CUANDO EL CONTENIDO DE HUMEDAD ES DE 0.2% APROXIMADAMENTE . SE EMPLEAN AGENTES SUPERFICIALES ANIÓN-ACTIVOS TALES COMO :

- I) SANTOMERSE "D" (DECILBENCENSULFONATO DE SODIO)
- II) ESTEARATO DE SODIO
- III) "SULFAMINOL" (DODECILSULFATO DE SODIO)

(EN SOLUCIONES AL 20 %)

EL MÉTODO REPORTA LOS SIGUIENTES RESULTADOS :

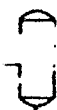
% PESO AGREGADO DE AGENTE ESPUMANTE	AGENTE USADO	% DE CRISTALES ISOMÉRICOS SOBRE MALLA 0.5MM.
0.05	(I)	75.5
0.16	(I)	79.5
0.09	(II)	94.0
0.066	(III)	91.5

COMUNMENTE (21), SE RECURRE AL MÉTODO DE CRISTALIZACIÓN PARCIAL DEL LICOR DE UREA CON EL OBJETO DE RECIRCULAR LAS AGUAS MADRES PARA MEZCLARLAS CON SOLUCIONES IMPURAS DE UREA, DE TAL MANERA QUE ESTAS SE DILUYAN Y SEA POSIBLE SEPARAR POR CENTRIFUGACIÓN LAS IMPUREZAS DE MAYOR DENSIDAD RELATIVA . COMO RESULTADO SE OBTIENEN CRISTALES DE MENOR TURBIDEZ .

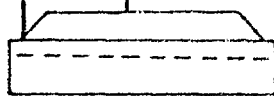
SOLUCION DE UREA



FILTRO



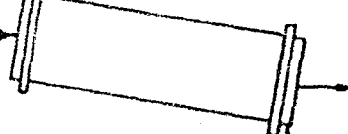
EXTRACTOR



CRISTALIZADOR

AIRE CALIENTE

SECADOR ROTATORIO



CRISTALES DE UREA

FUNDIDOR

TORRE DE GRANULACION

AIRE

GRAJEAS DE UREA

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

CRISTALIZACION
ATMOSFERICA

U I A

MONOGRAFIA

J. FRANCISCO ALVARADO

25 - VI - 69

DIAGRAMA No. 2.06

CRISTALIZACION AL VACIO .

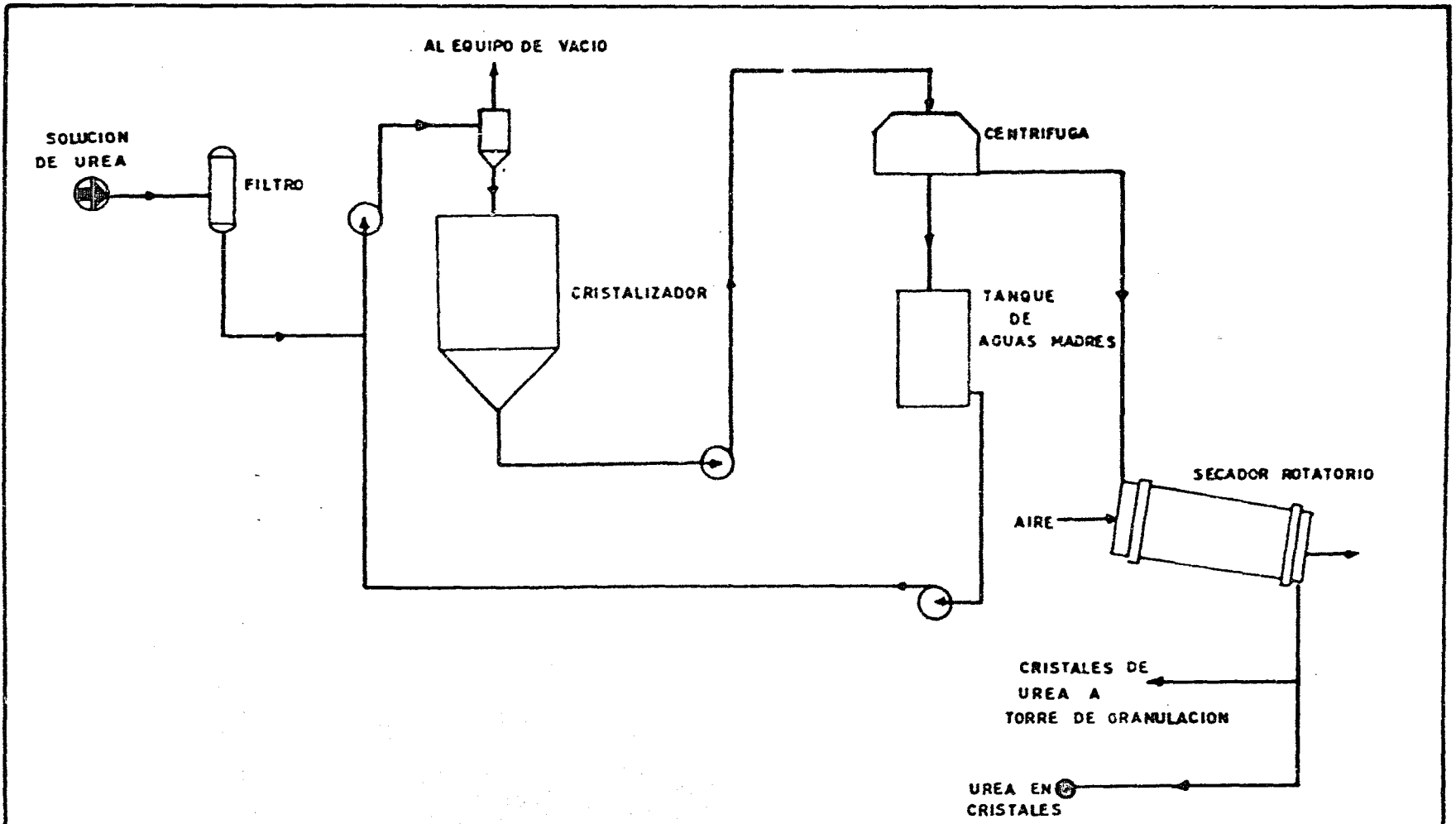
ILUSTRADO EN EL DIAGRAMA 2.07 SE USA CUANDO SE DESEAN CRISTALES O GRÁNULOS DE ALTA CALIDAD . EL LICOR DE UREA SE ALIMENTA CONTINUAMENTE A UN FILTRO QUE SEPARA LOS ACEITES Y ÓXIDOS METÁLICOS, Y LA QUITA COLOR Y TURBIDEZ AL PRODUCTO FINAL . LA SOLUCIÓN FILTRADA FLUYE A UN CRISTALIZADOR AL VACÍO DONDE GRAN CANTIDAD DE AGUA ES VAPO-RIZADA (19) . LA SUSPENSIÓN DEL CRISTALIZADOR SE BOMBEA A UNA CENTRÍFUGA CONTINUA DONDE LOS CRISTALES SE SEPARAN DE LAS AGUAS MADRES, ESTAS SE RECIRCULAN AL CRISTALIZADOR . LOS CRISTALES SE CONDUCEN A UN SECADOR PARA REDUCIR SU CONTENIDO DE HUMEDAD HASTA MENOS DEL 0.3 % CON UNA CORRIENTE DE AIRE CALIENTE .

UREA GRANULADA .

SI SE DESEA OBTENER UREA GRANULADA, LOS CRISTALES SON TRANSPORTADOS A LA TORRE DE GRANULACIÓN (20), DONDE SE LICÚAN EN FUNDIDORES ESPECIALMENTE DISEÑADOS CALENTADOS CON VAPOR O MEDIANTE RESISTENCIAS ELÉCTRICAS (22)(23) . CON RESISTENCIAS ELÉCTRICAS PUEDEN FUNDIRSE CRISTALES, POLVO DE UREA O SOLUCIONES MENOS CONCENTRADAS EN EL TOPE MISMO DE LA TORRE DE GRANULACIÓN . LA DURACIÓN DEL PROCESO ES DE FRACCIÓNES DE MINUTO, DE TAL MANERA QUE LAS PROBABILIDADES DE FORMACIÓN DEL BIURET SON MÍNIMAS .

LA UREA FUNDIDA, O BIEN LA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE UREA, SE ESPREA DENTRO DE LA TORRE DE GRANULACIÓN (24) . ESTA DEBE SER DE ALTURA SUFICIENTE PARA PERMITIR QUE LA UREA SOLIDIFIQUE AL CAER POR GRAVEDAD A CONTRACORRIENTE CON AIRE A LA TEMPERATURA AMBIENTE . EL MÉTODO REPORTA CONTENIDOS DE HUMEDAD EN EL PRODUCTO FINAL DEL ORDEN DE 0.5 % .

PARA CONTENIDOS DE HUMEDAD MAS BAJOS SE HA EMPLEADO EL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO POR UN LECHO FLUIDIZADO COLOCADO EN EL FONDO DE LA TORRE DE GRANULACIÓN (18) . DE ESTA MANERA LOS GRÁNULOS DE UREA NO ABSORBEN HUMEDAD DEL AIRE . ADEMÁS PRESENTAN MENOR TENDENCIA A APELMAZARSE, POR LO QUE NO NECESITAN RECUBRIRSE Y SUS CARACTERÍSTICAS DE DUREZA SON MEJORES .



ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS	
CRISTALIZACION AL VACIO	UIA
MONOGRAFIA	J FRANCISCO ALVARADO
25 - VI - 69	DIAGRAMA No. 2.07

LAS TABLAS 2.1 Y 2.2 RESUMEN LAS ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO FINAL OBTENIDO POR CRISTALIZACIÓN ATMOSFÉRICA Y CRISTALIZACIÓN AL VACÍO, RESPECTIVAMENTE . A MANERA DE COMPARACIÓN, EN LA TABLA 2.3 - SE ANOTAN LAS ESPECIFICACIONES AGRÍCOLAS DE LA UREA EN MÉXICO .

TABLA 2.1 - ESPECIFICACIONES DE PRODUCTOS OBTENIDOS POR CRISTALIZACIÓN ATMOSFÉRICA .

ESPECIFICACIÓN	CRISTALES	GRÁNULOS
NITRÓGENO % PESO	46.5	46.4
HUMEDAD % PESO	0.3	0.3
BIURET % PESO	0.5	0.8
AMONIACO LIBRE (P.P.M.)	90.0	200.0
PH (SOLUCIÓN AL 10 %)	9.0	9.3
IMPUREZAS (P.P.M.)	20.0	20.0
FIERRO (P.P.M.)	2.0	2.0
GRANULOMETRÍA	90% (')	95% (")

FUENTE : TOYO KUATSU INDUSTRIES INC. (1)

(') A TRAVÉS DE MALLA 30, SOBRE MALLA 100 .

(") A TRAVÉS DE MALLA 8, SOBRE MALLA 20 .

TABLA 2.2 - ESPECIFICACIONES DE PRODUCTOS OBTENIDOS
POR CRISTALIZACION AL VACIO .

ESPECIFICACIÓN	CRISTALES	GRÁNULOS
NITRÓGENO % PESO	46.5	46.4
HUMEDAD % PESO	0.3	0.3
BIURET % PESO	0.1	0.4
AMONIACO LIBRE (P.P.M.)	30.0	150.0
PH (SOLUCIÓN AL 10 %)	7.2	9.0
IMPUREZAS (P.P.M.)	20.0	20.0
FIERRO (P.P.M.)	2.0	2.0
GRANULOMETRÍA	90 % (1)	95 % (2)

FUENTE : TOYU KOATSU INDUSTRIES INC. (1)

(1) A TRAVÉS DE MALLA 20, SOBRE MALLA 80 .

(2) A TRAVÉS DE MALLA 8, SOBRE MALLA 20

TABLA 2.3 - ESPECIFICACIONES AGRICOLAS DE LA UREA
EN EL MERCADO NACIONAL . (GRÁNULOS)

NITRÓGENO	46.0 % MÍNIMO
BIURET	1.0 % MÁXIMO
HUMEDAD	0.5 % MÁXIMO
GRANULOMETRÍA (1)	94.0 % MÍNIMO

FUENTE : GUANOS Y FERTILIZANTES DE MÉXICO S.A. DE C.V.

(1) A TRAVÉS DE MALLA 6, SOBRE MALLA 14 .

1.6) CORROSION Y MATERIALES DE CONSTRUCCION .

LA ELECCIÓN ACERTADA DE LOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN O DE RECUBRIMIENTO ES QUIZAS LA PRINCIPAL DIFICULTAD EN LOS PROCESOS INDUSTRIALES DE UREA (25), DEBIDO A LAS PROPIEDADES ALTAMENTE CORROSIVAS QUE LA MEZCLA DE REACCIÓN PRESENTA A ELEVADAS TEMPERATURAS Y PRESIONES . EL ÁREA DE MAYOR CORROSIÓN OCURRE EN LA INTERFASE GAS-LÍQUIDO A 150-400 ATMÓSFERAS Y 160-220 GRADOS CENTÍGRADOS ; LA CORRIENTE DE SÍNTESIS CONTIENE UREA, DIÓXIDO DE CARBONO, AMONÍACO, AGUA Y CARBAMATO DE AMONIO . EL PROBLEMA SE INCREMENTA CON LOS COMPUESTOS DE AZUFRE Y OXÍGENO QUE SUELEN ACOMPAÑAR COMO IMPUREZAS AL DIÓXIDO DE CARBONO (26). EL ÁCIDO SULFÚRICO ACELERA MUCHO MAS LA CORROSIÓN QUE EL OXÍGENO .

SE HAN EFECTUADO GRAN CANTIDAD DE ESTUDIOS DE INVESTIGACIÓN EN ORDEN A DETERMINAR LA RESISTENCIA DE LOS DIFERENTES MATERIALES A LA CORROSIÓN POR EL ATAQUE DE LA MEZCLA DE REACCIÓN DURANTE INTERVALOS DE TIEMPO RELATIVAMENTE LARGOS . LOS RESULTADOS DE ALGUNAS DE ÉSTAS INVESTIGACIONES SE PRESENTAN EN LAS TABLAS QUE APARECEN EN LAS PÁGINAS SIGUIENTES .

UNO DE LOS ESTUDIOS QUE HA REPORTADO LOS RESULTADOS MÁS INTERESANTES, SE REFIERE AL USO DE OXÍGENO PURO COMO INHIBIDOR (27). DURANTE LA SÍNTESIS DE UREA, SE FORMA CIANATO DE AMONIO QUE ACTÚA COMO AGENTE CORROSIVO SUPERANDO LA PASIVIDAD DEL ACERO DE UNA FORMA SIMILAR A LA DEL IÓN CLORURO, POR EFECTO DEL IÓN CIANATO (CNO^-). PARA NEUTRALIZAR ÉSTE EFECTO, SE ALIMENTA UNA CORRIENTE DE OXÍGENO QUE PASIVA AL MATERIAL ; LA CANTIDAD DE OXÍGENO A USAR VARÍA SEGÚN EL MATERIAL DE QUE SE TRATE Y LA COMPOSICIÓN EN DIÓXIDO DE CARBONO DE LA SOLUCIÓN REACCIONANTE . POR EJEMPLO, PARA ACEROS CROMO-NÍQUEL LOS PORCENTAJES DE OXÍGENO VARÍAN DE 0.2 A 0.3 % EN VOLUMEN, EN RELACIÓN AL DIÓXIDO DE CARBONO ALIMENTADO AL REACTOR .

SE HAN ESTUDIADO TAMBIÉN MATERIALES DE RECUBRIMIENTO PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN (25)(26)(28) . EN GENERAL ,

LOS MAS EFECTIVOS RESULTAN SER DE PLATA, PLOMO, PLATINO, Y TITANIO QUE RESPONDE TAMBIÉN AL EFECTO PASIVADOR DEL OXÍGENO .

TITANIO Y ALEACIONES .

EN LAS TABLAS 2.4, 2.5 Y 2.6, SE PRESENTAN LOS RESULTADOS OBTENIDOS AL USAR TITANIO COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN O RECUBRIMIENTO EN REACTORES DE UREA (1)(29) . MUESTRAS DE TITANIO PURO FRAGUADAS O ROLADAS PERO NO FORJADAS, PRESENTAN CORROSIÓN CINCO O CUATRO VECES MAYOR, RESPECTIVAMENTE, QUE LAS MUESTRAS FORJADAS . RESPECTO AL EFECTO PRODUCIDO POR LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO Y AZUFRE EN EL DIOXIDO DE CARBONO, COMPARANDO LAS TABLAS 2.5 Y 2.6 SE PUEDE NOTAR QUE EL GRADO DE CORROSIÓN DECRECE CON EL AUMENTO EN EL CONTENIDO DE OXÍGENO DE LA CORRIENTE GASEOSA Y LA DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE . LA CORROSIÓN AUMENTA NOTABLEMENTE PARA ALTOS CONTENIDOS DE AZUFRE .

PARA TITANIO, UN GRADO DE CORROSIÓN DE $1 \text{ g/cm}^2 \text{ HO}$ (UN GRAMO - POR CENTÍMETRO CUADRADO Y POR HORA) EQUIVALE A UNA PENETRACIÓN ANUAL DE 1.93 MM . EL REPORTE RECOMIENDA TITANIO PURO EN VÁLVULAS Y ACCESORIOS (29), ALEACIONES DE TITANIO CON MENOS DE 7 % EN CROMO O VANADIO, 10 % TUNGSTENO O MOLIBDENO, O MENOS DE 5 % EN ALUMINIO COMO MATERIALES DE RECUBRIMIENTO PARA LOS REACTORES DE UREA CON ALIMENTACIONES QUE CONTIENEN MENOS DEL 1 % EN OXÍGENO Y 0.1 % EN COMPUESTOS DE AZUFRE .

EL COBRE ES UN MATERIAL QUE PRESENTA BUENA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN PROCESOS DE UREA (28) . LA TABLA 2.7 PRESENTA EL GRADO DE CORROSIÓN PARA EL COBRE Y ALGUNAS ALEACIONES . LOS ACEROS CROMO-NÍQUEL OFRECEN TAMBIÉN BUENOS RESULTADOS . REFERENTE A LOS RECUBRIMIENTOS MÁS COMUNES DE PLATA O PLOMO, RESULTA SER MÁS RESISTENTE LA PLATA (26) . EL EFECTO INHIBIDOR DEL OXÍGENO SE ILUSTRRA EN LA TABLA 2.6, TOMANDO COMO EJEMPLO EL TITANIO .

(A CONTINUACIÓN LAS TABLAS YA MENCIONADAS)

TABLA 2.4 - PRUEBAS DE CORROSION SOBRE
TITANIO Y ALEACIONES (1)

TITANIO PURO FORJA 600-700°C		ALEACIONES (6-7% CROMO) FORJA 600-700°C	
FRAQUA (°C)	CORROSIÓN (g/M ² HO)	FRAQUA (°C)	CORROSIÓN (g/M ² HO)
820 - 880	0.238	850 - 920	0.048
870 - 930	0.044	1070 - 1140	0.253
920 - 980	0.099	-----	-----
970 - 1030	0.255	-----	-----
1070 - 1130	0.372	-----	-----
ROLADO (°C)		ROLADO (°C)	
650 - 750	0.463	780 - 860	0.039
700 - 800	0.208	920 - 1000	0.204
750 - 850	0.051	-----	-----
800 - 900	0.116	-----	-----
850 - 950	0.393	-----	-----

FUENTE : TOYO KOATSU INDUSTRIES INC. (1)
ORIENTAL HIGH PRESURE INDUSTRIES CO. (29)

(1) CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR :

- TIEMPO DE RESIDENCIA : 600 A 1200 HORAS
- TEMPERATURA : 172 A 178 GRADOS CENTÍGRADOS
- PRESIÓN : 240 A 250 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS
- EXCESO DE AMONÍACO : 100 %

N.B. - UNIDADES g/M²HO EQUIVALEN A : GRAMOS SOBRE METRO CUADRADO Y HORA

TABLA 2.5 - EFECTO DE LOS COMPUESTOS DE OXIGENO Y AZUFRE DEL DIOXIDO DE CARBONO EN LA SINTESIS DE UREA (1)

MATERIAL	GRADO DE CORROSIÓN (g/m ² HO)			
	8 - 9	9-250	3000-5000	10000-15000
P.P.M. DE O ₂	8 - 9	9-250	3000-5000	10000-15000
g/m ³ DE AZUFRE	0.004	0.02	0.1	0.5
TITANIO PURO	0.031	0.044	0.213	1.168
TI (10-15 % CR)	0.285	0.361	1.284	7.624
TI (6-7 % CR)	0.042	0.048	0.456	2.475
TI (2-4% Mo)	0.029	0.036	0.144	1.928
PLOMO	0.123	0.482	11.293	- - -
MONEL	0.577	6.316	- - -	- - -
INCONEL	0.619	8.548	- - -	- - -

FUENTE : TOYO KOATSU INDUSTRIES INC. (1)

(1) CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR :

- TIEMPO DE RESIDENCIA : 800 A 1500 HORAS.
- TEMPERATURA : 175 A 177 GRADOS CENTÍGRADOS
- PRESIÓN : 240 A 250 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS
- EXCESO DE AMONIACO : 100 %

N.B. / UNIDADES :

g/m²HO EQUIVALE A GRAMOS SOBRE METRO CUADRADO Y HORA .

P.P.M. EQUIVALE A PARTES POR MILLÓN .

g/m³ EQUIVALE A GRAMOS SOBRE METRO CÚBICO .

TABLA 2.6 - EFECTO INHIBIDOR DEL OXIGENO PARA LA
CORROSION DE TITANIO EN LA SINTESIS
DE UREA (1)

CONTENIDO DE OXIGENO EN EL CO ₂ (P.P.M.)	CONTENIDO DE AZUFRE EN EL CO ₂ (g/m ³ .)	GRADO DE CORROSIÓN (g/m ² HO)
44.0	0.012	0.052
380.0	0.015	0.018
790.0	0.011	0.010
2360.0	0.012	0.010

FUENTE : TOYO KOATSU INDUSTRIES INC. (1)

(1) CONDICIONES : 194 A 198 °C ; 260 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS .

TABLA 2.7 - PRUEBAS DE CORROSION PARA CUBRE Y
ALEACIONES EN LA SINTESIS DE UREA

COMPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN (PORCENTAJES)	GRADO DE CORROSIÓN (g/m ² HO)
82.6 Cu, 4.3 Mn, 9.6 Al, 3.2 Fe	0.16 - 0.20
90.8 Cu, 0.24 P, 9.0 Sn	0.04 - 6.00
97.7 Cu, 1.0 Si, 0.1 Co, 1.0 Sn	0.04 - 7.00
98.0 Cu, 0.35 Al, 1.52 Si	0.02 - 4.00
80.0 Cu, 20.0 Ni	0.05 - 6.00
80.0 Cu	0.09 - 0.10
100 Pb	0.15 - 0.44

FUENTE : SUMITOMO CHEMICAL CO. (28)

CAPITULO SEGUNDO
(SEGUNDA PARTE)

2 - PREVIA DESCRIPCION DE LOS PROCESOS A COMPARAR .

- 2.1) ANÁLISIS GENERAL DE LA COMPARACIÓN .
- 2.2) PROCESO QUIMICO
- 2.3) PROCESO MONTECATINI
- 2.4) PROCESO STAMICARBON
- 2.5) PROCESO TOYO KOATSU
- 2.6) PROCESO SNAM
- 2.7) PROCESO STAMICARBON "STRIPPING"

2.1) ANALISIS GENERAL DE LA CUMPARACION .

EN LA ELABORACIÓN DE UN ANTE-PROYECTO PARA PROCESOS QUÍMICOS, LA IMPORTANCIA PRIMORDIAL RADICA EN LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN EL COSTO DEL PRODUCTO . MEDIANTE UN ANÁLISIS ECONÓMICO ES POSIBLE CALCULAR CUÁLES SON LOS FACTORES Y SU IMPORTANCIA RELATIVA EN LA DETERMINACIÓN DEL PRECIO DEL PRODUCTO FINAL . TALES FACTORES INCLUYEN : MATERIAS PRIMAS, SERVICIOS, MANO DE OBRA, VOLÚMEN DE PRODUCCIÓN, ETC.

ANÁLISIS ECONÓMICOS EFECTUADOS EN BASE A VARIOS DE LOS PROCESOS MÁS USADOS PARA LA OBTENCIÓN INDUSTRIAL DE LA UREA (30), Y UNA CONSIDERABLE CANTIDAD DE PLANTAS EN OPERACIÓN (8), DEMUESTRAN LO SIGUIENTE :

- a) - 50 % DEL COSTO DE PRODUCIR UNA TONELADA DE UREA EN UNA PLANTA DE CAPACIDAD ALTA, ES EL COSTO Y CONSUMO DE AMONIA CO .
- b) - APROXIMADAMENTE 6 % DEL COSTO ES POR SERVICIOS .
- c) - EL CAPITAL GASTADO REPRESENTA UN 25 % APROXIMADAMENTE DEL COSTO DE PRODUCIR UNA TONELADA DE UREA .
- d) - EN LA CONSIDERACIÓN DE QUE EL DIÓXIDO DE CARBONO ES CASI GRATIS, EL COSTO DE AMONIACO ES EL FACTOR MÁS IMPORTANTE .

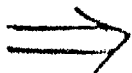
EXISTEN OTROS FACTORES DE TIPO INDIRECTO QUE AFECTAN EL COSTO DE PRODUCCIÓN (31), COMO SON EL CICLO ANUAL DE OPERACIÓN ("ON STREAM TIME") Y LA CALIDAD DEL PRODUCTO FINAL . EL PRIMERO ESTÁ DETERMINADO POR EL NÚMERO DE DÍAS AL AÑO QUE SE OPERE A CAPACIDAD . SI UNA PLANTA SÓLO PUEDE OPERAR 300 DÍAS DE LOS 330 QUE SON APROVECHABLES AL AÑO SE HA VISTO QUE EL COSTO DEL PRODUCTO AUMENTA EN UN 2.5 % APROXIMADAMENTE . EN PLANTAS DE UREA HAY VARIOS FACTORES DETERMINANTES PARA EL CICLO ANUAL DE OPERACIÓN, ENTRE LOS QUE SE CUENTAN : PROBLEMAS DE CORROSIÓN, MANTENIMIENTO, AVERÍAS Y FALLAS, PROBLEMAS CON EL PERSONAL DE OPERACIÓN, ETC.

PROCESOS COMPARABLES .

LOS PROCESOS DE UREA A PARTIR DE AMONIACO Y DIÓXIDO DE CARBO NO HAN TENIDO MUCHAS FASES DE DESARROLLO . DESPUÉS DE UNA ETAPA EXPERIMENTAL PARA RESOLVER PROBLEMAS DE CORROSIÓN (8), SE HAN HECHO ESFUERZOS PARA REDUCIR LA PRODUCCIÓN DE LOS OTROS COMPUESTOS DE NITRÓGENO NO SUBPRODUCTOS DE LOS GASES DE SALIDA . ESTE PERÍODO VIÓ LA INTRODUCCIÓN DE PROCESOS DE RECIRCULACIÓN TOTAL, LA CALIDAD DEL PRODUCTO AUMENTÓ . LOS PROCESOS MÁS RECIENTES HAN ENFATIZADO EN BAJO CONSUMO DE SERVICIOS, COMO SON LOS DE SMI-PROGETTI, STAMICARBON, CHEMICO THERMO UREA, TOYO KOATSU INTEGRADO AMONIACO-UREA (DE ESTOS DOS ÚLTIMOS NO HAY PLANTAS EN OPERACIÓN O CONSTRUCCIÓN TODAVÍA) .

UNA COMPARACIÓN DE PROCESOS DIGNA DE CONFIANZA ES FRECUENTEMENTE IMPOSIBLE POR LA CANTIDAD DE FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ELABORACIÓN DE LA MISMA . DEBE ESTAR CLARO QUE EL QUE PRESENTA TRABAJO COMPARA PROCESOS CON EL FIN DE ESTABLECER UN ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO DE REFERENCIA PARA EVALUACIONES POSTERIORES . ALGUNAS DE LAS DIFICULTADES QUE SE ENFRENTAN EN UNA COMPARACIÓN DE PROCESOS SON :

a) LOS NOMBRES DE LOS PROCESOS DAN INFORMACIÓN INSUFICIENTE DEBIDO A QUE SE MODIFICAN AL EXPERIMENTAR ALGUNOS CAMBIOS, - POR EJEMPLO, EL PROCESO ORIGINALMENTE LLAMADO INVENTA-VULCAN HA MODIFICADO SU NOMBRE AL DE INVENTA-VULCAN/CINCINATTI-CPI/ ALLIED CHEMICAL . LA DIFICULTAD ESTIBA EN QUE LOS CAMBIOS EXPERIMENTADOS EN EL PROCESO NO ESTAN BIEN DEFINIDOS EN LA INFORMACIÓN DE QUE SE DISPONE .



b) FRECUENTEMENTE LA INFORMACIÓN DE QUE SE DISPONE NO ES DE PLENA AUTENTICIDAD . POR EJEMPLO, LA INFORMACIÓN PROPORCIONADA POR LAS REVISTAS TÉCNICAS ALGUNAS VECES DIFIEREN ENTRE SÍ O SE VEN FALSEADAS POR EL PUNTO DE VISTA DEL AUTOR O LOS EDITORES . DEBE RECURRIRSE POR LO TANTO A PUBLICACIONES OFICIALES DE LOS PROPIETARIOS DE PATENTES, SIN EMBARGO, NO TODOS LOS PROCESOS PUBLICAN FOLLETOS DE ÉSTE TIPO Y ALGUNOS SE VEN AFECTADOS POR TÉCNICAS PUBLICITARIAS .

c) LA ACTUALIDAD DE LAS PUBLICACIONES DE REFERENCIA DEJA MUCHO QUE DEBEAR CONSIDERANDO EL TIEMPO QUE PASA DESDE QUE UN PROCESO SE ESTABLECE, SE PREPARA EL REPORTE, Y EL AUTOR ESCRIBI

DE EL ARTÍCULO, HASTA QUE LA EDITORA LO PUBLICA . ESTE PROBLEMA ES TÍPICO DE LAS REVISTAS TÉCNICAS .

LOS SEIS PROCESOS QUE SE DESCRIBEN A CONTINUACIÓN FUERON SELECCIONADOS BAJO EL CRITERIO DE ACEPTACIÓN GENERAL QUE HAN TENIDO - EN LOS ÚLTIMOS DIEZ AÑOS (32), Y DE LOS CUALES EL STAMICARBON FUÉ - EL MÁS FAVORECIDO . SE INCLUYE ADEMÁS EL PROCESO SNAM DE RECIENTE DESARROLLO, POR SU INTERÉS DE ACTUALIDAD AL IGUAL QUE LA VERSIÓN DE STAMICARBON DENOMINADA COMO PROCESO "STRIPPING"

2.2) PROCESO QUÍMICO . (DIAGRAMA 2.08)

DE LOS PROCESOS CONVENCIONALES DE UREA BASADOS EN LA RECIRCULACIÓN DEL CARBAMATO EN VARIOS PASOS, ESTE ES UNO DE LOS MÁS USADOS SOBRE TODO EN LOS ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMÉRICA (30)(8) . DESARROLLADO POR CHEMICAL CONSTRUCTION CORP., OFRECE TRES VERSIONES DIFERENTES EN CUANTO A LA RECIRCULACIÓN DE LOS REACTIVOS NO CONVERTIDOS (38) . COMO EN LOS DEMÁS CASOS, CONSIDERAREMOS ÚNICAMENTE EL DE RECIRCULACIÓN TOTAL . EL PROCESO QUÍMICO EN QUE SE USA UNA RELACIÓN MOLAR DE LA ALIMENTACIÓN AMONIACO A DIÓXIDO DE CARBONO DE 6:1 CONSTITUYE UN PROCESO DE RECIRCULACIÓN PARCIAL EN EL QUE SE ABSORBE EL DIÓXIDO DE CARBONO EN MONOETANOLAMINA PARA LIBERARLO DESPUÉS COMO GAS DE SALIDA (39) .

DESCRIPCIÓN .

EL PROCESO DE RECIRCULACIÓN TOTAL LÍQUIDA HA SUPERADO AL DE ABSORCIÓN-DESORCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO Y CONSISTE EN LA RECIRCULACIÓN DE AMONIACO Y CARBAMATO AL REACTOR . EN LA ALIMENTACIÓN SE USA UNA RELACIÓN MOLAR DE 3.5 A 1.0 ; ASEGURANDO UNA CONVERSIÓN DEL 60 % DE CARBAMATO DE AMONIO EN UREA (40) .

EL REACTOR TRABAJA A 175 - 185 °C Y A 170 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS (4) . ESTÁ RECUBIERTO DE PLATA Y PROVISTO DE UNA CHAQUETA POR LA

QUE CIRCULA EL AMONIACO ANTES DE ALIMENTARSE AL INTERIOR DEL REACTOR CON OBJETO DE ELIMINAR EL CALOR DE REACCIÓN Y AL MISMO TIEMPO PRECALENTAR EL AMONIACO . ADEMÁS DE LAS MATERIAS PRIMAS SE ALIMENTA CARBAMATO RECIRCULADO EN SOLUCIÓN ACUOSA .

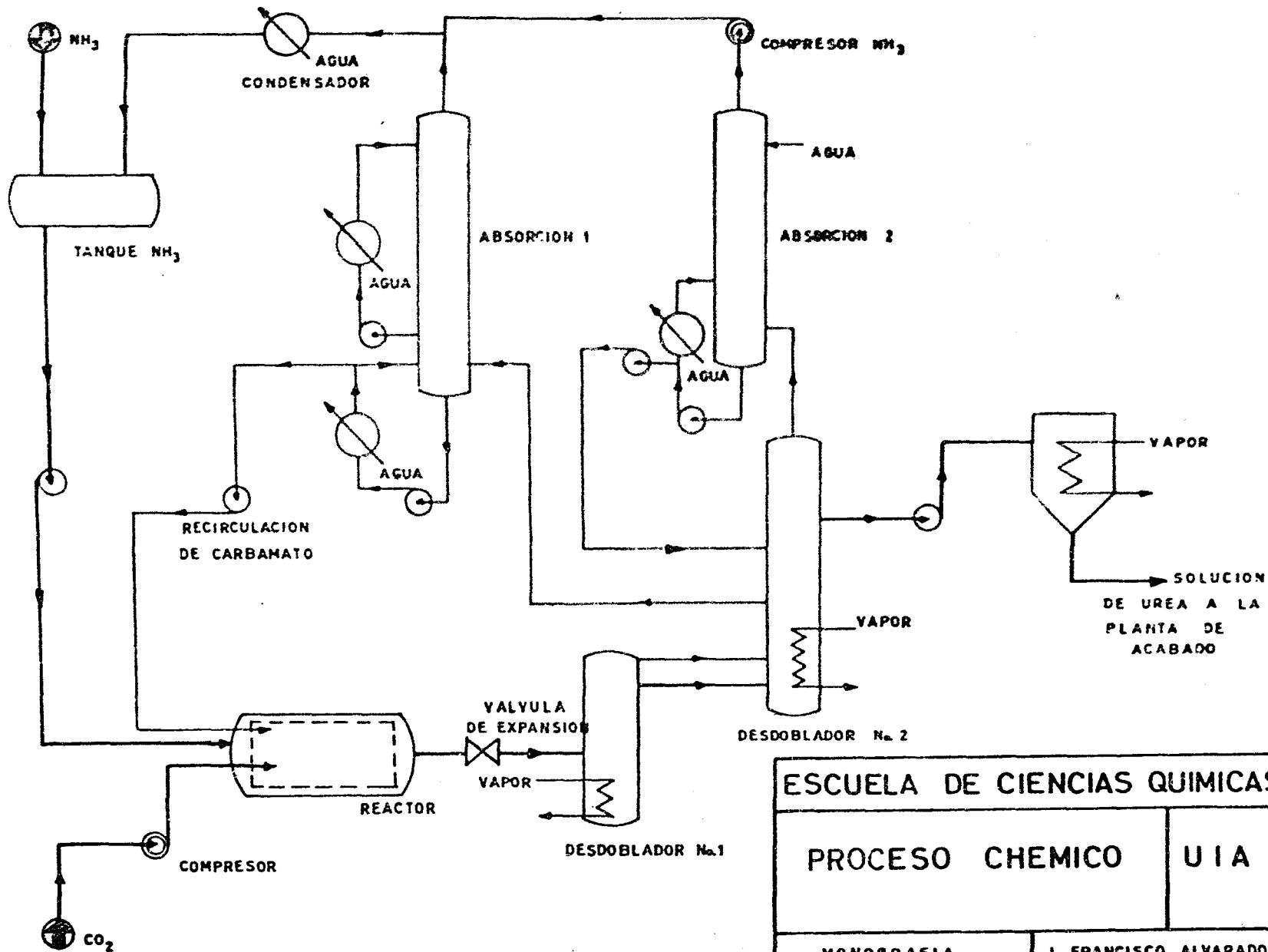
LA MEZCLA DE SÍNTESIS CONTIENIENDO UREA, CARBAMATO DE AMONIO, Y AMONIACO EN EXCESO SE REDUCE A 20 ATMÓSFERAS PARA ALIMENTARSE AL PRIMER DESDOBLADOR DE CARBAMATO DONDE SE SEPARA EL EXCESO DE AMONIACO Y ALGO DEL CARBAMATO SE DESCOMPONE EN DIÓXIDO DE CARBONO Y AMONIACO . LA SOLUCIÓN DE UREA CONTIENIENDO AMONIACO Y DIÓXIDO DE CARBONO DISUELTOS, SE REDUCE HASTA UNA ATMÓSFERA Y PASA A TRAVÉS DE LOS TUBOS DEL DESDOBLADOR SECUNDARIO PROVISTO DE UN SISTEMA DE CALENTAMIENTO A BASE DE VAPOR, AQUÍ SE SEPARAN EL AMONIACO Y EL DIÓXIDO DE CARBONO . LA SOLUCIÓN DEL SEGUNDO DESDOBLADOR TIENE UNA CONCENTRACIÓN DE 78 % APROXIMADAMENTE, Y SE MANDA A LA PLANTA DE PURIFICACIÓN Y ACABADO (20)(24) .

RECUPERACION .

LOS GASES SEPARADOS EN EL DESDOBLADOR PRIMARIO SON ABSORBIDOS PARCIALMENTE EN UNA SOLUCIÓN DILUIDA DE CARBAMATO PROVENIENTE DE LA TORRE DE ABSORCIÓN SECUNDARIA . LA OPERACIÓN SE REALIZA EN EL DESDOBLADOR SECUNDARIO POR FUERA DE LOS TUBOS, CEDIENDO EL CALOR PARA LA DESCOMPOSICIÓN (41) .

LA SOLUCIÓN DE CARBAMATO Y LOS GASES NO ABSORBIDOS EN EL PASO ANTERIOR, SE PASAN A LA TORRE DE ABSORCIÓN PRIMARIA QUE OPERA A 17 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS . LOS GASES SE CONDENSAN PARCIALMENTE EN LA PARTE BAJA DE LA TORRE - EMPACADA - POR CONTACTO CON UNA SOLUCIÓN CIRCULANTE DE CARBAMATO . EL CALOR DE REACCIÓN SE ELIMINA CON AGUA EN UN INTERCAMBIADOR DE CALOR . LA SECCIÓN SUPERIOR DE LA TORRE EMPACADA OPERA A BAJAS TEMPERATURAS EN ORDEN A CONDENSAR EL DIÓXIDO DE CARBONO RESIDUAL COMO CARBAMATO ACUOSO . EL GAS DE SALIDA DE LA TORRE DE ABSORCIÓN PRIMARIA ES AMONIACO PURO QUE SE CONDENSA Y RECIRCULA AL PROCESO DE SÍNTESIS .

(VER DIAGRAMA EN LA SIGUIENTE PÁGINA)



ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

PROCESO QUIMICO	UIA
-----------------	-----

MONOGRAFIA	J. FRANCISCO ALVARADO
------------	-----------------------

30 - VI - 69	DIAGRAMA No. 2.08
--------------	-------------------

EL GAS SEPARADO DE LA SOLUCIÓN DE UREA EN EL DESDOBLADOR SECUNDARIO CONTIENDE AMONIACO, DIÓXIDO DE CARBONO Y VAPOR DE AGUA SE MANDA A LA TORRE DE ABSORCIÓN SECUNDARIA . EL DIÓXIDO DE CARBONO SE CONDENSA, Y LA SOLUCIÓN RESULTANTE DE CARBAMATO SE BOMBEA AL CUERPO DEL DESDOBLADOR SECUNDARIO . EL AMONIACO PURO LIBERADO EN ÉSTA TORRE SE CONDENSA Y RECIRCULA AL PROCESO DE SÍNTESIS .

SUMARIO .

CARGA AMONIACO LÍQUIDO Y DIÓXIDO DE CARBONO GASEOSO LIBRES DE COMPUESTOS DE AZUFRE Y CON UN 97 % DE PUREZA CUANDO MENOS

DISEÑO COMO EN LA MAYORÍA DE LOS PROCESOS DE UREA, SE FACILITA LA LA ADAPTACIÓN DEL SISTEMA A RECIRCULACIÓN PARCIAL . AUNQUE ES MENOS COMPLICADO QUE OTROS, ESTE DISEÑO REPORTA EFICIENCIAS RELATIVAMENTE BAJAS .

OPERACIÓN ES MÁS SENCILLA QUE LA DE MUCHOS OTROS PROCESOS CONVENCIONALES . OBTIENE UN CONSIDERABLE AHORRO DE VAPOR Y AGUA DE ENFRIAMIENTO AL USAR LOS GASES DE SALIDA CONDENSADOS COMO MEDIO DE INTERCAMBIO DE CALOR PARA DESCOMPONER EL CARBAMATO . PARA EL SISTEMA DE ABSORCIÓN, NO SE NECESITA AGUA DE OTRAS FUENTES QUE NO SEA DEL PROCESO MISMO, FUERA DE UNA PEQUEÑA CANTIDAD EN ORDEN A MANTENER EL BALANCE TOTAL DE AGUA .

INSTALACIONES COMERCIALES : 38 PLANTAS EN TODO EL MUNDO EN CONSTRUCCIÓN U OPERACIÓN (32) .

INVERSIÓN : SE REPORTA UNA INVERSIÓN DE 24 MILLONES DE PESOS PARA UNA PLANTA DE RECIRCULACIÓN TOTAL CON CAPACIDAD PARA PRODUCIR 100 TONELADAS DIARIAS DE UREA (39) .

2.3) - PROCESO MONTECATINI . (DIAGRAMA 2.09)

DESARROLLADO POR LA EMPRESA ITALIANA MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERALE E CHIMICA ANONIMA . CONSTITUYE UNO DE LOS PROCESOS MÁS USADOS TRADICIONALMENTE EN EUROPA PARA LA PRODUCCIÓN DE UREA . ESTÁ BASADO TAMBIÉN EN LA RECIRCULACIÓN ACUOSA DEL -

CARBAMATO A VARIOS NIVELES DE PRESIÓN . A CONTINUACIÓN SE DESCRIBE LA VERSIÓN DE RECIRCULACIÓN TOTAL QUE OFRECE ÉSTE PROCESO .

S I N T E S I S .

AMONIACO LÍQUIDO Y DIÓXIDO DE CARBONO GASEOSO LIBRES DE COM PUESTOS DE AZUFRE SE ALIMENTAN AL REACTOR QUE OPERA A 200 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS Y A 180°C REACCIONANDO PARA FORMAR CARBAMATO DE AMONIO, QUE A SU VEZ SE CONVIERTE A UREA (41) . ES NECESARIO MANTENER UN EX CESO DE AMONIACO EN EL REACTOR RESPECTO A LA CANTIDAD ESTEQUIOMÉTRI- CA NECESARIA, DEBIDO A LA INFLUENCIA QUE TIENE SOBRE LA CONVERSIÓN - DEL CARBAMATO . LAS CONVERSIONES TOTALES DE AMONIACO Y DIÓXIDO DE - CARBONO A UREA SON 73 % Y 88 % RESPECTIVAMENTE PARA UNA RELACIÓN MO- LAR DE LA ALIMENTACIÓN DE 3.5 A 1.0 ; DE HECHO LA FORMACIÓN DE UREA ESTÁ DADA POR LAS CONSIDERACIONES DEL EQUILIBRIO, DE TAL MANERA QUE EN EL EFLUENTE DEL REACTOR HAY ADEMÁS DE UREA Y AGUA, CARBAMATO DE A MONIO Y AMONIACO LIBRE . ESTOS ÚLTIMOS DEBERÁN SER SEPARADOS DE LA SOLUCIÓN DE UREA .

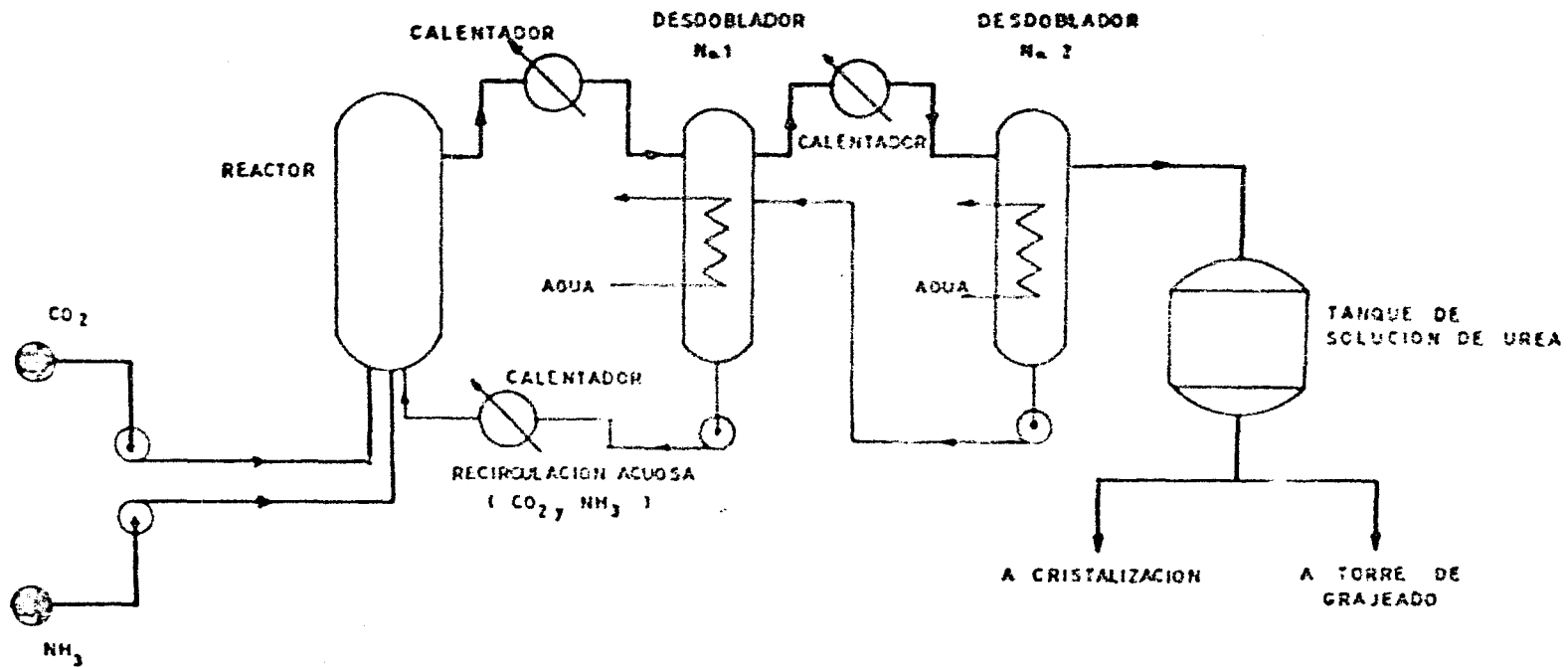
R E C U P E R A C I O N .

EL EFLUENTE DEL REACTOR SE EXPANDE A 20 ATMÓSFERAS MANOMÉTRI- CAS Y EN EL PRIMER DESDOBLADOR DE CARBAMATO SE SEPARA UNA CANTIDAD DE DIÓXIDO DE CARBONO Y AMONIACO GASEOSOS, DESPUÉS DE CONDENSARSE SE RE CIRCULAN AL REACTOR EN SOLUCIÓN ACUOSA . LOS REMANENTES DIÓXIDO DE - CARBONO Y AMONIACO EN LA SOLUCIÓN DE UREA SE SEPARAN EN UN SEGUNDO PA SO DE EXPANSIÓN A UNA PRESIÓN CERCANA A LA ATMOSFÉRICA LLEVADO A CABO EN EL SEGUNDO DESDOBLADOR DE CARBAMATO . LOS GASES DE SALIDA SE CON- DENSAN Y RECIRCULAN AL DESDOBLADOR PRIMARIO DESDE DONDE SE BOMBEOAN AL REACTOR COMO UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE CARBAMATO .

(DIAGRAMA EN LA PÁGINA SIGUIENTE)

DISEÑO Y OPERACION .

ESTE PROCESO GOZA DE MAYOR ACEPTACIÓN QUE EL ANTERIOR DEBIDO A SU DISEÑO MÁS SIMPLE, LA OPERACIÓN SE FACILITA RELATIVAMENTE BAJAN DO CONSEQUENTEMENTE LOS COSTOS . PARA ELIMINAR PROBLEMAS DE CORRO- SIÓN SE USAN CONDICIONES DE REACCIÓN SUAVE Y CUIDADOSAMENTE CONTROLA' DAS . MEDIANTE LA SELECCIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR DE LA ALIMENTACIÓN



ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS	
PROCESO MONTECATINI	UIA
MONOGRAFIA	J. FRANCISCO ALVARADO
1 - VII - 69	DIAGRAMA No. 2.09

Y LA TEMPERATURA EN EL REACTOR ES POSIBLE USAR EL PROCESO CON BUENOS RESULTADOS EMPLEANDO RECUBRIMIENTOS DE ACEROS INOXIDABLES COMERCIALES PARA EL REACTOR Y DEMÁS SUPERFICIES EXPUESTAS A LA CORROSIÓN .

ACTUALMENTE HAY 45 PLANTAS EN OPERACIÓN O CONSTRUCCIÓN EN TO DO EL MUNDO CON CAPACIDAD TOTAL ANUAL DE 1.25 MILLONES DE TONELADAS DE UREA (32) .

2.4) - PROCESO STAMICARBON . (DIAGRAMA 2.10)

PRESENTA TRES VARIACIONES AL MISMO PROCESO CON EFICIENCIAS DE CONVERSIÓN QUE VARÍAN DEL 45 % AL 100 % . EL DISEÑO DE UN SOLO PASO DÁ LAS EFICIENCIAS MAS BAJAS, EL DE RECIRCULACIÓN PARCIAL - CON UN ES TADO DE RECIRCULACIÓN SOLAMENTE - LAS INTERMEDIAS 60 % A 75 % Y EL DE RECIRCULACIÓN TOTAL PROVISTO DE DOS ESTADOS DE RECIRCULACIÓN, LAS MÁS ELEVADAS (33) . LA PRINCIPAL DIFERENCIA ENTRE LOS TRES DISEÑOS RADI- CA EN LA SECCIÓN DE RECUPERACIÓN DE LA PLANTA (44) .

S I N T E S I S .

EL AMONIACO Y EL DIÓXIDO DE CARBONO SE COMP RIMEN A 200 ATMÓS FERAS MANOMÉTRICAS Y SE ALIMENTAN A UN MEZCLADOR JUNTO CON LAS CO - RRIENTES DE RECIRCULACIÓN (43) . LA PROPORCIÓN MOLAR DE AMONIACO A DIÓXIDO DE CARBONO ES DE 2.5 ; LA MEZCLA SE ALIMENTA AL REACTOR DE A CERO INOXIDABLE QUE ESTÁ EQUIPADO CON ESPIRALES DE ALTA PRESIÓN EN U NA CAJA DE VAPOR, SE APROVECHA EL CALOR EXOTÉRMICO DE FORMACIÓN DEL CARBAMATO PARA PRODUCIR VAPOR SATURADO DE BAJA PRE SIÓN . EL REACTOR TRABAJA A 180-190°C (5) . SE ALCANZA UNA CONVERSIÓN DE AMONIACO EN- TRE 56 % Y 81 % ; PARA EL DIÓXIDO DE CARBONO ENTRE 66 % Y 93 % DEPEN DIENDO DE LA RELACIÓN MOLAR DE LA ALIMENTACIÓN . PARTE DEL CARBAMA- TO FORMADO SE DESCOMPONE EN UREA Y AGUA .

PUESTO QUE LA REACCIÓN ES REVERSIBLE, EL QUE LA CONVERSIÓN - SEA MAYOR O MENOR DEPENDE ÚNICAMENTE DEL EXCESO DE AMONIACO PRESENTE EN LAS MEZCLAS . LAS ELEVADAS CONCENTRACIONES DE AMONIACO FAVORECEN LA DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO HASTA CERCA DEL 70 % . UTILIZANDO -

LA RELACIÓN MOLAR ESTEQUIOMÉTRICA, APROXIMADAMENTE EL 45 % DEL CARBAMATO LLEGA A DECOMponERSE . ESTE PROCESO ALIMENTA OXÍGENO PARA REDUCIR LA CORROSIÓN EN EL REACTOR COMO SE DESCRIBIÓ ANTERIORMENTE .

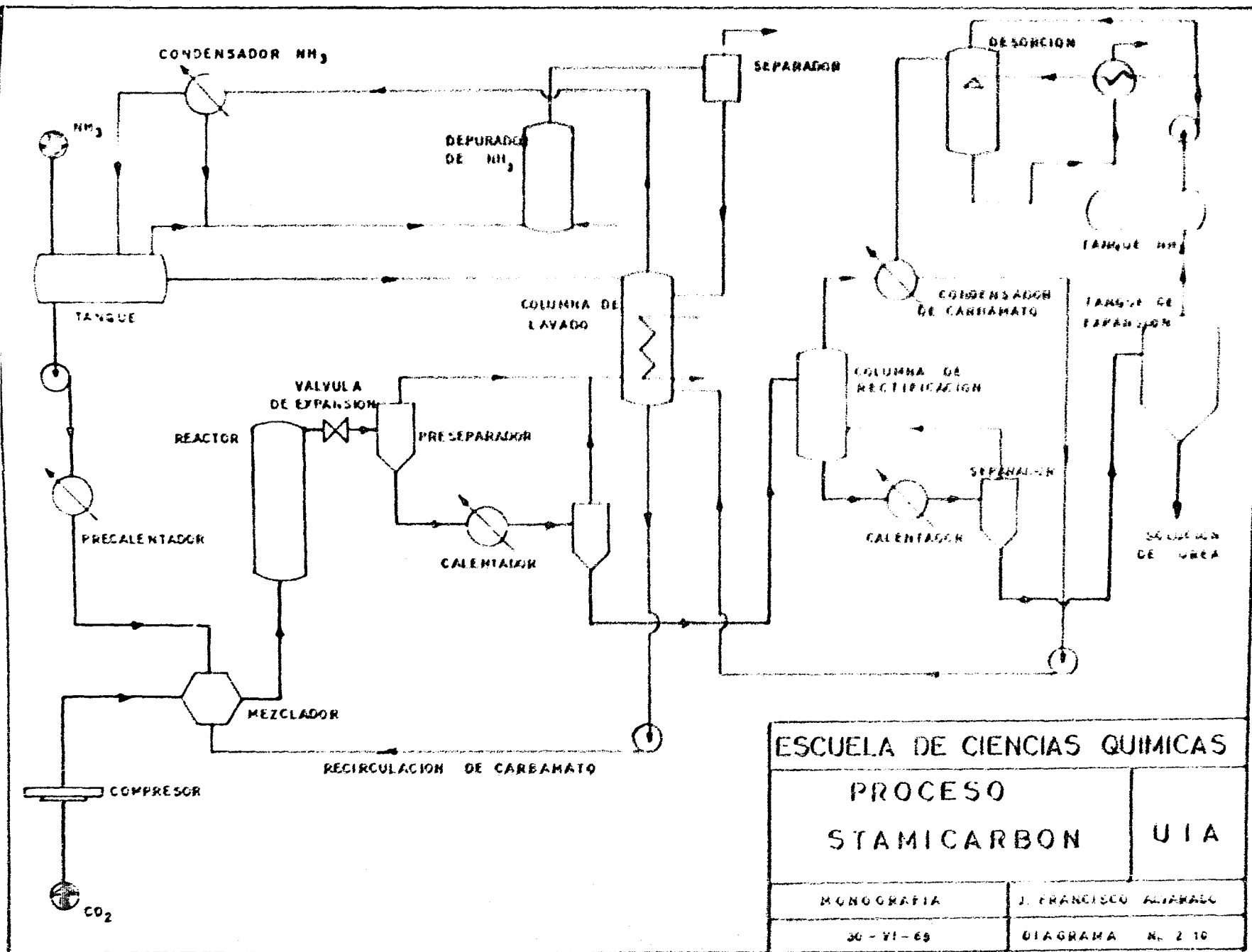
RECUPERACIÓN.

LA MEZCLA DE SÍNTESIS CONTENIENDO UREA, CARBAMATO NO CONVERTIDO, EL EXCESO DE AMONIACO ALIMENTADO Y AGUA DE REACCIÓN, SE EXPANDE ENTRE 15 Y 25 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS PARA PASARLA AL PRIMER ESTADO DE RECIRCULACIÓN . CADA ESTADO DE RECIRCULACIÓN COMPRENDE UN PRECALENTADOR, UN SEPARADOR VAPOR-LÍQUIDO Y UN CONDENSADOR .

LA MEZCLA PRECALENTADA SE ALIMENTA ENTONCES AL PRIMER SEPARADOR . LOS GASES DE ÉSTE SEPARADOR SE LLEVAN A LAVADO EN UNA COLUMNA DE ABSORCIÓN DE DÍOXIDO DE CARBONO Y LA SOLUCIÓN DE CARBAMATO RESULTANTE SE BOMBEA AL MEZCLADOR DE LA ALIMENTACIÓN AL REACTOR . EL AMONIACO GASEOSO SE CONDENSA Y RECIRCULA AL TANQUE DE ALIMENTACIÓN DE AMONIACO UNA VEZ PURIFICADO POR FRACCIONACIÓN .

EN EL SEGUNDO ESTADO DE RECIRCULACIÓN, QUE TRABAJA NORMALMENTE A PRESIONES ENTRE 2 Y 5 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS, LOS GASES FORMADOS POR EXPANSIÓN Y CALENTAMIENTO - AMONIACO, DÍOXIDO DE CARBONO Y VAPOR DE AGUA - SE CONDENSAN COMPLETAMENTE PARA PASARLOS AL SISTEMA DE RECUPERACIÓN DEL PRIMER ESTADO, COMO SOLUCIÓN DE CARBAMATO DE BAJA CONCENTRACIÓN . EL CARBAMATO Y DÍOXIDO DE CARBONO AÚN PRESENTES EN LA SOLUCIÓN DE UREA SE SEPARAN EN UN TANQUE DE EXPANSIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA Y SE RECUPERAN EN UNA TORRE DE DESORCIÓN PARA RECIRCULARLOS COMO GASES AL CONDENSADOR DEL SEGUNDO ESTADO . LA SOLUCIÓN DE UREA SE PURIFICA POR FILTRACIÓN PARA CONCENTRARLA POSTERIORMENTE EN UN EVAPORADOR AL VACÍO DE DOS PASOS (11). LA CONCENTRACIÓN DE ESTA SOLUCIÓN ES DE 99.7 % APROXIMADAMENTE Y SE MANDA A LA PLANTA DE ACABADO COMO SE DESCRIBIÓ ANTERIORMENTE PARA EL DIAGRAMA 2.07 (14)(15)(19)(22) .

(DIAGRAMA EN LA SIGUIENTE PÁGINA)



ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS	
PROCESO	
STAMICARBON	UIA
MONOGRAFIA	J. FRANCISCO ALFARAC
30-VI-65	DIAGRAMA N. 2 10

MATERIALES DE CONSTRUCCION .

PARA EL REACTOR, SEPARADORES, EVAPORADORES Y CUALQUIER EQUIPO EN SERVICIO A TEMPERATURAS ELEVADAS SE EMPLEAN ACEROS INOXIDABLES DE LA SERIE 300 . NO SE USAN RECUBRIMIENTOS DE NINGÚN TIPO . COMO YA SE MENCIONÓ, SE RECURRE AL EMPLEO BAJO PATENTE (U.S. 2,727,069) DE OXÍGENO PARA CONTROLAR LA CORROSIÓN (27) .

INVERSIÓN .

PARA UNA PLANTA DE RECIRCULACIÓN TOTAL, EL MONTO DE INVERSIÓN INCLUYENDO CONSTRUCCIONES Y DERECHOS ES EL SIGUIENTE (34) :

CAPACIDAD TON/DIA	MONTO EN MILLONES DE PESOS
100	19.3
200	30.5
300	38.5
400	43.5
500	48.5
600	57.0

INSTALACIONES COMERCIALES .

EN LOS ÚLTIMOS DIEZ AÑOS ESTE PROCESO ES EL QUE HA TENIDO LA ACEPTACIÓN MÁS GENERAL, COMO SE PUEDE VER EN LA FIGURA 3.3 DEL SIGUIENTE CAPÍTULO . DEL TOTAL DE PLANTAS EN OPERACIÓN O EN CONSTRUCCIÓN CON LICENCIAS DE STAMICARBON EN TODO EL MUNDO, SE ESTIMA UNA PRODUCCIÓN DIARIA DE 11,000 TONELADAS, DE LAS CUALES EL 80 % SE REFIERE A RECIRCULACIÓN TOTAL (32) .

SUMARIO .

CARGA AMONIACO LÍQUIDO GRADO SINTÉTICO DE FÁCIL ADQUISICIÓN, OXÍGENO Y OXIDO DE CARBONO CON ESPECIFICACIONES DE 1 % EN INERTES Y 25 P.P.M. DE AZUFRE .

DISEÑO DEBIDO A LAS VARIEDADES QUE PRESENTA SE HACE FÁCILMENTE

ADAPTABLE A DETERMINADAS CONDICIONES PARTICULARES, AUNQUE CON LA MODIFICACIÓN DE EFICIENCIAS DE CONVERSIÓN. EL A RREGLO LÓGICO DEL EQUIPO EN TODO EL PROCESO PERMITE FUTU R AS MODIFICACIONES, ASÍ COMO EL MEJOR APROVECHAMIENTO DEL Á REA DE LA PLANTA.

OPERACIÓN LA PRINCIPAL VENTAJA ES LA RECIRCULACIÓN DEL DIÓXIDO DE-CARBONO COMO UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE CARBAMATO YA — QUE NO ES NECESARIO SEPARAR LOS GASES DE SALIDA. CON — LAS ALTAS EFICIENCIAS DE CONVERSIÓN LA CANTIDAD QUE SE — MANEJA DE CO_2 DISMINUYE, BAJANDO LOS COSTOS DE COMPRESIÓN Y EL CONSUMO DE ELECTRICIDAD. LA CORROSIÓN ES DESPRECIA B BLE, CON LA FACILIDAD DE USAR MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN C OMUNES.

2.5) - PROCESO TOYO KOATSU . (DIAGRAMA 2.11)

SE PUEDE DECIR QUE TOYO KOATSU INDUSTRIES INC. ES LA EMPRESA QUE HA DESARROLLADO MAS COMPLETAMENTE LOS PROCESOS CONVENCIONALES DE UREA, BUSCANDO ALCANZAR LAS EFICIENCIAS DE CONVERSIÓN MÁS ELEVADAS. U FRECE TRES VARIACIONES AL PROCESO CON UNA CONVERSIÓN TOTAL BASADA EN EL AMONÍACO, QUE VARÍA DEL 50 AL 100 % DEPENDIENDO DEL PROCESO U BADO (30)(45). LA DIFERENCIA ENTRE LOS TRES TIPOS DE PROCESO SE — REFIERE A LA SECCIÓN DE RECUPERACIÓN, SIENDO ÉSTOS, EL PROCESO DE UN S OLO PASO, RECIRCULACIÓN PARCIAL Y RECIRCULACIÓN TOTAL.

S I N T E S I S .

EL DIOXIDO DE CARBONO SE COMPRIME DIRECTAMENTE DENTRO DEL — REACTOR. SIMULTÁNEAMENTE Y POR SEPARADO SE BOMBEAN AL REACTOR AMO U NIACO LÍQUIDO Y SOLUCIÓN RECUPERADA DE CARBAMATO. LA REACCIÓN A L— CANZA UNA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DEL 58 AL 60 % POR PASO, BASADA — EN DIÓXIDO DE CARBONO Y PARA UNA RELACIÓN MULAR DE LA ALIMENTACIÓN DE 3.5 A 1.0 (AMONÍACO A DIÓXIDO DE CARBONO). LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR SON 135 °C Y 224 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS (46).

(DIAGRAMA EN LA SIGUIENTE PÁGINA)

LA SOLUCIÓN DE SÍNTESIS CONTIENE CARBAMATO DE AMONIO EN CANTIDADES RELATIVAMENTE ALTAS EL CUAL SE DESCOMPONE EN AMONIACO Y CO_2 EN TRES PASOS SUCESIVOS REALIZADOS EN DESDOBLADORES QUE OPERAN A PRESIONES GRADUALMENTE MÁS BAJAS . EL PRIMER DESDOBLADOR SEPARA LA MAYOR CANTIDAD DE AMONIACO LIBRE Y DESCOMPONE UNA PEQUEÑA PARTE DEL CARBAMATO . EN EL DESDOBLADOR SECUNDARIO, QUE TRABAJA A UNA PRESIÓN MÁS BAJA, SE DESCOMPONE LA MAYOR PARTE DEL CARBAMATO RESIDUAL . AMBOS DESDOBLADORES SON DE TUBOS VERTICALES CALENTADOS CON VAPOR .

LA SOLUCIÓN PASA AL DESDOBLADOR DE MÁS BAJA PRESIÓN LLEVÁNDOSE A CABO LA DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO . ESTE DESDOBLADOR NO ES CALENTADO CON VAPOR SINO QUE APROVECHA EL CALOR DE LA REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL CARBAMATO QUE SE REALIZA POR FUERA DE LOS TUBOS ENTRE LOS GASES DEL DESDOBLADOR PRIMARIO Y LA SOLUCIÓN DILUIDA DEL CARBAMATO PROVENIENTE DE LA TORRE DE ABSORCIÓN DE BAJA PRESIÓN . LA SOLUCIÓN DE UREA SE CONCENTRA EN UN EVAPORADOR DONDE JUNTO CON EL VAPOR DE AGUA SE SEPARAN LAS ÚLTIMAS TRAZAS DE AMONIACO . LA SOLUCIÓN TIENE UNA CONCENTRACIÓN DE 75-80 % Y SE MANDA A LA SECCIÓN DE ACABADO .

RECUPERACION .

EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DE LOS GASES AMONIACO Y DIOXIDO DE CARBONO PRODUCIDOS EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO SE REALIZA POR ABSORCIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA . LA OPERACIÓN SE LLEVA A CABO EN UN SISTEMA DOBLE DE ABSORCIÓN CON DIFERENTE PRESIÓN DE TRABAJO (10) . EN LA TORRE DE ABSORCIÓN DE BAJA PRESIÓN SE RECUPERAN LOS GASES DEL DESDOBLADOR DE BAJA PRESIÓN, ABSORBIÉNDOLOS EN UNA SOLUCIÓN MUY DILUIDA DE CARBAMATO QUE PROVIENE DEL CONDENSADOR DEL EVAPORADOR . LA SOLUCIÓN RESULTANTE DE CARBAMATO, AÚN DE BAJA CONCENTRACIÓN, SE PONE EN CONTACTO CON LOS GASES DE SALIDA DEL DESDOBLADOR PRIMARIO CONSTITUIDOS BÁSICAMENTE POR AMONIACO, POR FUERA DE LOS TUBOS DEL DESDOBLADOR DE BAJA PRESIÓN . LA REACCIÓN QUE SE EFECTÚA SUMINISTRA EL CALOR NECESARIO EN EL DESDOBLADOR DE BAJA PRESIÓN PARA LA DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO EN EL INTERIOR DE LOS TUBOS .

ESTA SOLUCIÓN DE CARBAMATO UN POCO MÁS CONCENTRADA, SE USA -

COMO ABSORBENTE DE LOS GASES DE LA SEGUNDA UNIDAD DE DESCOMPOSICIÓN DE CARBAMATO, EN UNA TORRE DE ALTA PRESIÓN. LOS CALORES DE ABSORCIÓN Y DE REACCIÓN EN TODO EL PROCESO SE ELIMINAN CON AGUA DE ENFRIAMIENTO. EL GAS DE SALIDA DE LA TORRE DE ALTA PRESIÓN CONSTITUYE ESENCIALMENTE AMONIACO PURO QUE SE CONDENSA Y RECIRCULA AL REACTOR. LA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE CARBAMATO SE BOMBEA AL REACTOR. LA EFICIENCIA TOTAL DE CONVERSIÓN ES DEL 100 %.

MATERIALES DE CONSTRUCCION.

RECOMIENDA EL USO DE TITANIO PURO EN VÁLVULAS Y ACCESORIOS; ALEACIONES DE TITANIO CON MENOS DEL 7 % EN CROMO O VANADIO, 10 % EN TUNGSTENO O MOLIBDENO, O MENOS DEL 5 % EN ALUMINIO PARA RECUBRIMIENTO DEL REACTOR (1). SIN EMBARGO, PARA LA ECONOMÍA DE LA PLANTA PUEDEN USARSE ACEROS INOXIDABLES COMERCIALES SI SE COMBINAN LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN: EXCESO DE AMONIACO, ALIMENTACIÓN DE OXÍGENO, ETC.

INVERSIÓN.

EL PROCESO TOYO KOATSU REPORTA UN MONTO DE INVERSIÓN DE 33.8 MILLONES DE PESOS PARA UNA PLANTA OPERANDO CON CAPACIDAD DE 150 TONELADAS DIARIAS USANDO EL PROCESO DE RECIRCULACIÓN TOTAL AQUÍ DESCRITO, ESTE NIVEL ES ALTO DEBIDO PRINCIPALMENTE A LA GRAN CANTIDAD DE EQUIPO NECESARIO (1).

SUMARIO.

OPERACIÓN

EN GENERAL ES DIFÍCIL POR EL CONTROL DE LAS DIFERENTES CONDICIONES DE TRABAJO EN TODO EL EQUIPO, EL MANTENIMIENTO SE COMPLICA Y LOS COSTOS SUBEN. EL BALANCE DE CALOR BASADO EN EL USO DE GRANDES CANTIDADES DE AGUA DE ENFRIAMIENTO NO LLEGA A SER TAN ECONÓMICO COMO EL DE LOS NUEVOS PROCESOS, SIN EMBARGO, EN ÉSTE SENTIDO LLEVA VENTAJA SOBRE LOS DEMÁS PROCESOS CONVENCIONALES DE UREA. EL CONSUMO DE ENERGÍA ELÉCTRICA AUMENTA PRINCIPALMENTE POR LAS BOMBAS CENTRÍFUGAS DE ALTA PRESIÓN UTILIZADAS PARA LAS DIFERENTES LÍNEAS DE CARBAMATO.

DISEÑO

LA CALIDAD DEL DISEÑO, SOBRE TODO EN LO QUE SE REFIERE A LA RECUPERACIÓN DE LOS GASES, PERMITE LA NOTABLE EFICIENCIA DEL PROCESO. ADEMÁS OFRECE FLEXIBILIDAD CON LAS TRES POSIBILIDADES REFERENTES A UN SOLO PASO O RECIRCULACIÓN PARCIAL ADEMÁS DE LA RECIRCULACIÓN TOTAL, CON LA CONSECUENTE DISMINUCIÓN EN LAS MONTOS DE INVERSIÓN. SIN EMBARGO NO DEJA DE SER COMPLICADO, Y DEBIDO A LA CANTIDAD DE EQUIPO ESTÁ MUY LEJOS DE LLEGAR A UN MÍNIMO EN CUANTO AL AREA DE LA PLANTA SE REFIERE.

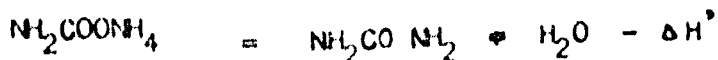
EVENTUALMENTE SE PUEDE DECIR QUE ES EL MEJOR DE LOS PROCESOS BASADOS EN OPERACIONES SEMEJANTES PUESTO QUE OFRECE LAS EFICIENCIAS DE CONVERSIÓN MÁS ELEVADAS. EN LA ACTUALIDAD HAY 55 PLANTAS EN TODO EL MUNDO OPERANDO O EN CONSTRUCCIÓN QUE UTILIZAN LOS PROCESOS TOYO KOATSU.

2.6) - PROCESO SNAM . (DIAGRAMA 2.12)

DESARROLLADO RECIENTEMENTE POR UNA DIVISIÓN DEL GRUPO ITALIA NO ENTE NAZIONALE IDROCARBURI EN UNA PLANTA PILOTO DE SAN DONATO MILANESE E INCORPORADO EN UNA PLANTA DE 75 TONELADAS DIARIAS DE UREA EN GELA, SICILIA (37).

PRINCIPIO BASICO .

LA UREA SE FORMA EN LAS REACCIONES YA CONOCIDAS :



LA PRESIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO ES FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA COMPOSICIÓN DE LA FASE VAPOR DE ACUERDO A LA ECUACIÓN :

$$P = \frac{0.53 P_B}{(X^2 \cdot x)^{\frac{1}{2}}}$$

DONDE : P = PRESIÓN DE DISOCIACIÓN

P_B = PRESIÓN DE DISOCIACIÓN PARA UNA COMPOSICIÓN 2:1 DE NH_3/CO_2 EN FASE VAPOR (FUNCIÓN ÚNICAMENTE DE LA TEMPERATURA)

X = FRACCIÓN MOL DEL NH_3 EN LA FASE VAPOR

x = FRACCIÓN MOL DEL CO_2 EN LA FASE VAPOR

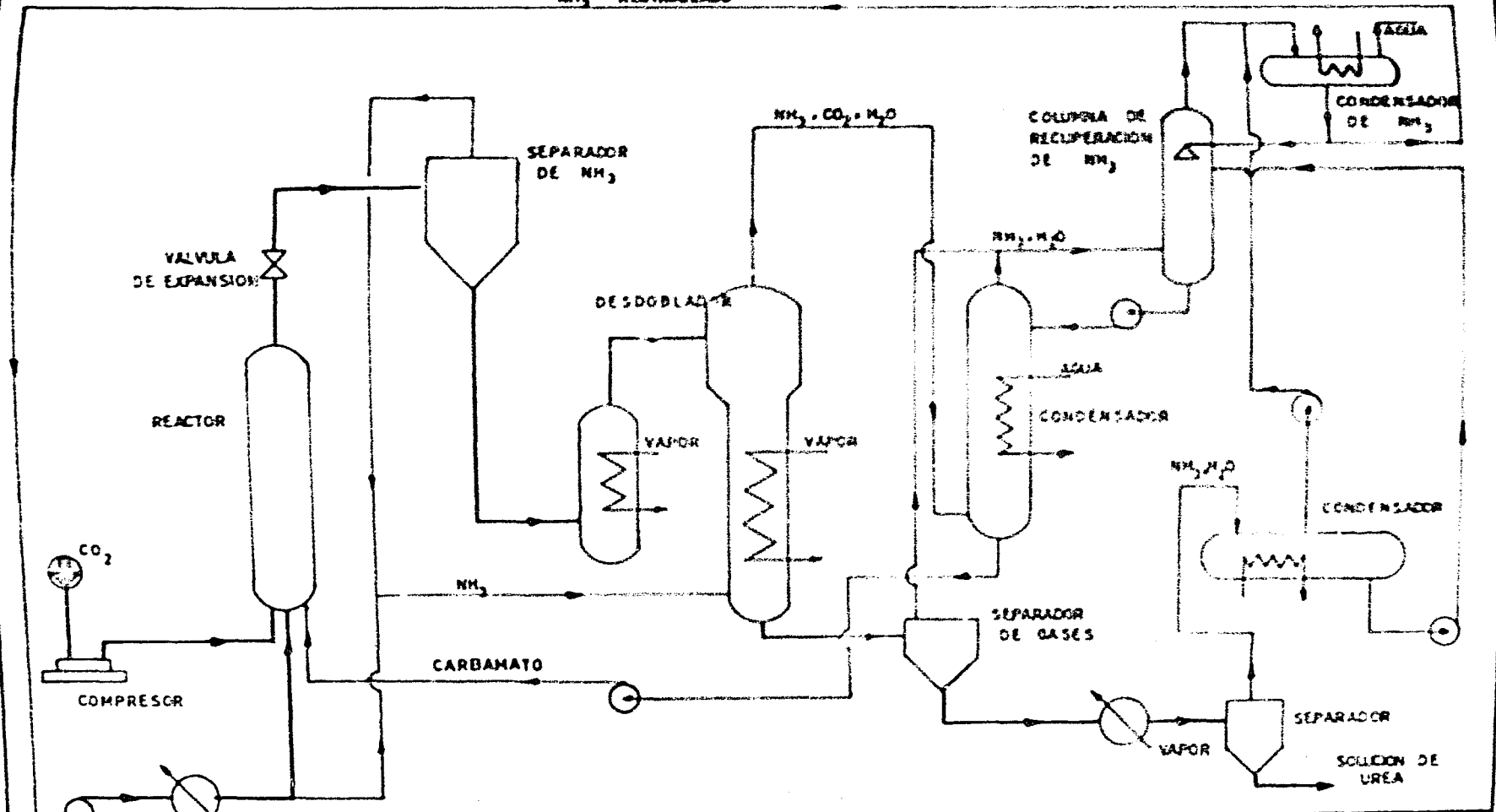
PARA UNA TEMPERATURA DADA, EL LÍMITE DE "P" ES INFINITO Y LA COMPOSICIÓN MOL DE AMONÍACO EN FASE VAPOR TIENDE A UNO . EN OTRAS PALABRAS, EL CARBAMATO PUEDE SER DISOCIADO A CUALQUIER PRESIÓN EN PRESENCIA DE AMONÍACO O DIOXÍDO DE CARBONO EN FASE VAPOR . BASADO EN ÉSTE PRINCIPIO, EL PROCESO SHAM REALIZA LA RECIRCULACIÓN DEL CARBAMATO A PRESIÓN ELEVADA PUDIENDO LOGRAR UN BALANCE DE CALOR ECONÓMICO .

S I N T E S I S .

EL REACTOR PUEDE OPERARSE EN DOS NIVELES DE PRESIÓN, 116-136 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS Ó 194-242 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS . SE ALIMENTAN AMONÍACO, DIOXÍDO DE CARBONO Y CORRIENTES DE RECIRCULACIÓN PUDIENDO VARIAR LA RELACIÓN MOLAR NH_3/CO_2 DESDE 3.5 HASTA 5.0 CON OBJETIVO DE ALCANZAR EFICIENCIAS DE CONVERSIÓN ELEVADAS . EN UN PRIMER SEPARADOR GAS-LÍQUIDO, UNA PARTE DEL AMONÍACO LIBRE SE ELIMINA DE LA CORRIENTE DE SÍNTESIS PARA UTILIZARLO COMO DESORBENTE EN EL DESDOBLADOR DE CARBAMATO . LA SOLUCIÓN DE CARBAMATO SE PRECALIENTA Y ALIMENTA AL DESDOBLADOR EN DONDE ENTRA EN CONTACTO CON UNA CORRIENTE DE AMONÍACO PURO QUE PERMITE LA DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO A 136 ATMÓSFERAS Y 160-200 °C EN UN SOLO PASO, LA PRESENCIA DE AMONÍACO Y LA ELEVADA PRESIÓN FAVORECEN LA DESCOMPOSICIÓN DEL BIURET PRESENTE . EL RESIDUO DE CARBAMATO EN LA SOLUCIÓN DE UREA ES DESPRECIABLE (MEJOR DEL 2%) .

(DIAGRAMA EN LA SIGUIENTE PÁGINA)

NH₃ RECICLADO



ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS	
PROCESO SNAM	UIA
MONOGRAFIA	J. FRANCISCO ALVARADO
27 - VI - 69	DIAGRAMA No. 2.12

RECUPERACION .

LOS GASES AMONIACO Y DIÓXIDO DE CARBONO SEPARADOS EN EL DESDOBLADOR PASAN A UN CONDENSADOR, DONDE EL CALOR EXOTÉRMICO DE FORMACIÓN DEL CARBAMATO SE RECUPERA COMO VAPOR QUE PUEDE USARSE EN LA DISOCIACIÓN . EL CARBAMATO DEL CONDENSADOR SE RECIRCULA AL REACTOR .

LA SOLUCIÓN DE UREA PROVENIENTE DEL DESDOBLADOR DE CARBAMATO PASA POR DOS SUCEIVOS SEPARADORES VAPOR-LÍQUIDO QUE ELIMINAN CUALQUIER RESIDUO DE AMONIACO Y AGUA . EL AMONIACO SEPARADO SE MANDA A UNA COLUMNA DE RECTIFICACIÓN Y SE RECIRCULA COMO AMONIACO ANHIDRO AL REACTOR . POR ÚLTIMO, LA SOLUCIÓN DE UREA SE MANDA A LA SECCIÓN DE ACABADO DE LA PLANTA (36) .

SUMARIO .

DISEÑO

PUEDE ELIMINARSE EL EQUIPO DE BOMBEO PARA LA RECIRCULACIÓN DE CARBAMATO APROVECHANDO RECIRCULACIÓN POR GRAVEDAD SI SE IGUALAN LAS PRESIONES DEL REACTOR Y DEL DESDOBLADOR; EL DISEÑO ESPECIAL DEL DESDOBLADOR, SIMILAR AL DEL PROCESO "STRIPPING" DE STAMICARBON, PERMITE LA DISOCIACIÓN DEL CARBAMATO EN UN SOLO PASO . REDUCE EL AREA DE LA PLANTA Y EL EQUIPO DE PROCESO BAJANDO CONSEQUENTEMENTE EL MONTO DE INVERSIÓN .

OPERACIÓN

CON LA SIMPLIFICACIÓN DEL SISTEMA DE RECIRCULACIÓN Y EL BALANCE ECONÓMICO DE CALOR, EL PROCESO SNAM REDUCE EL CONSUMO DE VAPOR Y LOS COSTOS DE OPERACIÓN ASÍ COMO EL MONTO DE INVERSIÓN . SE REPORTAN LOS SIGUIENTES MONTOS DE INVERSIÓN (36) :

CAPACIDAD TON/DIA	INVERSIÓN MILLONES DE PESOS
150	24.8
300	34.5
600	50.0

Es común que la presión en el reactor se quiera mantener en

GRAMOS POR CENTIMETRO CUADRADO) PARA LA RECIRCULACION DEL CARBAMATO AL REACTOR . POR LO QUE SUBIRIAN LOS COSTOS Y EL MONTO DE INVERSIÓN.

2.7) - PROCESO " STRIPPING " DE STAMICARBON . (DIAGRAMA 2.13)

DE LOS PROCESOS DE OBTENCIÓN DE UREA ES EL MÁS RECIENTEMENTE DESARROLLADO, BASÁNDOSE EN UNA DESORCIÓN EXHAUSTIVA DE LA SOLUCIÓN DE SÍNTESIS CON DIÓXIDO DE CARBONO SIMPLIFICA CONSIDERABLEMENTE EL SISTEMA DE RECUPERACIÓN Y RECIRCULACIÓN DE LOS REACTIVOS NO CONVERTIDOS (33) . LA FORMA EN QUE SE RECIRCULAN EL AMONIACO Y EL DIÓXIDO DE CARBONO AL REACTOR DE UREA, FRECUENTEMENTE HA SIDO MODIFICADA . EN LA MAYORÍA DE LOS PROCESOS LOS DOS REACTIVOS SE EVAPORAN DE LA SOLUCIÓN DE UREA MEDIANTE LA DISMINUCIÓN PROGRESIVA DE LA PRESIÓN, POSTERIORMENTE SE DISUELVEN EN AGUA Y SE RECIRCULAN AL REACTOR (35) . ESTE MÉTODO PRESENTA ALGUNAS DESVENTAJAS :

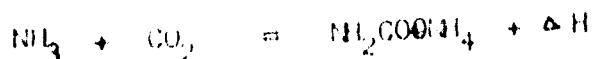
- A) DEBIDO AL DECREMENTO DE LA PRESIÓN, EL CALOR DE CONDENSACIÓN DE LOS GASES DEBE SER ELIMINADO A UN NIVEL DE TEMPERATURA RELATIVAMENTE BAJO . EL CALOR PERDIDO CON EL AGUA DE ENFRIAMIENTO EQUIVALE APROXIMADAMENTE A 0.9 TONELADAS DE VAPOR POR TONELADA DE UREA .
- B) LA COMPLEJIDAD DE LOS SISTEMAS DE RECIRCULACIÓN HACEN NECESARIA UNA INVERSIÓN ELEVADA POR LA GRAN CANTIDAD DE EQUIPO, LA OPERACIÓN ES DIFÍCIL .
- C) LAS CORRIENTES DE RECIRCULACIÓN DEL CARBAMATO EN SOLUCIÓN ACUOSA REDUCE LA CONVERSIÓN DE ÉSTE A UREA DEBIDO AL AGUA QUE SE ALIMENTA EN LA SOLUCIÓN .
- D) LAS BOMBAS DE ALTA PRESIÓN NECESARIAS PARA LA RECIRCULACIÓN DEL CARBAMATO CONSTITUYEN EL FACTOR MÁS IMPORTANTE DE LOS COSTOS DE MANTENIMIENTO .
- E) SE REQUIEREN CANTIDADES RELATIVAMENTE GRANDES DE AGUA DE ENFRIAMIENTO PUESTO QUE LA TEMPERATURA DE ÉSTA DETERMINA LAS CONDICIONES DEL PROCESO .

PRINCIPIO BÁSICO .

EN ESTE PROCESO DE STAMICARBON, EL DIÓXIDO DE CARBONO Y EL AMONIACO SE SEPARAN HACIENDO PASAR LA SOLUCIÓN DE SÍNTESIS A LA MISMA PRESIÓN QUE SE REALIZA LA REACCIÓN SOBRE UNA SUPERFICIE CALENTADA Y EN CONTRACORRIENTE CON EL DIÓXIDO DE CARBONO QUE SE ALIMENTA AL REACTOR . LA DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO NO CONVERTIDO Y LA CONDENSACIÓN DEL AMONIACO Y EL DIÓXIDO DE CARBONO RESULTANTES A LA PRESIÓN DE SÍNTESIS, ELIMINA GRANDEMENTE LAS DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS CONVENCIONALES DE UREA YA QUE EL CALOR DE CONDENSACIÓN PUEDE ELIMINARSE A UNA TEMPERATURA MÁS ELEVADA PRODUCIENDO VAPOR DE BAJA PRESIÓN, EL EQUIPO NECESARIO ES MUCHO MENOR Y DE CONTROL SIMPLE, EL DIÓXIDO DE CARBONO Y EL AMONIACO PUEDEN CONDENSARSE A TEMPERATURAS MAYORES QUE LA DE FUSIÓN DEL CARBAMATO POR LO QUE NO SE NECESITA AGUA, LAS BOMBAS DE RECTIFICACIÓN DE CARBAMATO SE ELIMINAN .

LA DISOCIACIÓN DEL CARBAMATO A LA PRESIÓN DE SÍNTESIS NO ES POSIBLE HACERLA ÚNICAMENTE POR CALENTAMIENTO DEBIDO A QUE LA TEMPERATURA EXCESIVAMENTE ELEVADA QUE SERÍA NECESARIA CAUSARÍA FORMACIÓN DE BIURET Y CORROSIÓN . SIN EMBARGO, SI EL CALENTAMIENTO A LA PRESIÓN DE SÍNTESIS SE EFECTÚA EN PRESENCIA DE ALGUNO DE LOS REACTIVOS, LA TEMPERATURA NECESARIA PARA LA DISOCIACIÓN SERÁ MUCHO MÁS BAJA . - ES DECIR, PUESTO QUE LA REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL CARBAMATO ES REVERSIBLE, SI AUMENTAMOS LA CONCENTRACIÓN EN LA FASE LÍQUIDA DE UNO DE LOS REACTIVOS - AMONIACO O DIÓXIDO DE CARBONO - DESPLAZAREMOS EL EQUILIBRIO EN QUE SE ENCUENTRA EL CARBAMATO NO CONVERTIDO QUE ACOMPAÑA A LA SOLUCIÓN DE UREA QUE SALE DEL REACTOR .

SI LA OPERACIÓN SE EFECTÚA EN UNA COLUMNA DE RECTIFICACIÓN LO SUFICIENTEMENTE ALTA PARA QUE LA CONCENTRACIÓN EN LA FASE LÍQUIDA DE UNO DE LOS REACTIVOS AL FONDO DE LA TORRE SEA CERO, OBTENDREMOS LA DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO PUESTO QUE ESTAMOS DESPLAZANDO EL EQUILIBRIO HACIA LA IZQUIERDA :



EXPRESANDO LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO :

$$K_{EO} = \text{FUNCIÓN} \left(\frac{\text{CONC. DEL CARBAMATO}}{\text{CONC. NH}_3 \cdot \text{CONC. CO}_2} \right)$$

PUESTO QUE LA CONCENTRACIÓN, BIEN SEA DE AMONÍACO O DEL DIÓXIDO DE CARBONO VALDRÍA CERO, LA CONCENTRACIÓN DEL CARBAMATO TENDRÁ QUE SER CERO. POR SUPUESTO QUE EL REACTIVO QUE PUEDE REALIZAR MEJOR EL EFECTO DEL AUMENTO DE SU CONCENTRACIÓN EN FASE LÍQUIDA SERÁ EL MÁS SOLUBLE, ESTO ES, EL DIÓXIDO DE CARBONO.

DESCRIPCIÓN.

Basado en este principio, la síntesis se realiza a 130-150 atmósferas manométricas y a la temperatura de 170-190 °C. Sin modificar estas condiciones, la solución conteniendo urea, carbamato no convertido, y amoníaco en exceso se alimenta a una torre de desorción a contra corriente con el dióxido de carbono puro que vá hacia el reactor. En la torre (stripper), la solución desciende a lo largo de la pared de una serie de tubos verticales calentados con vapor de alta presión. El dióxido de carbono asciende por los tubos desorbiendo el amoníaco y el dióxido de carbono de la solución y por consiguiente, descomponiendo el carbamato. La solución sale de la torre a 150-180 °C. Los gases separados fluyen por el reactor, al que se alimenta una cantidad de amoníaco puro equivalente a aquélla de dióxido de carbono alimentada a la torre de desorción. Una parte de los gases se condensa en el reactor por efecto de la reacción endotérmica de formación de la urea, pero la mayor parte pasa al condensador.

LA TEMPERATURA DE CONDENSACIÓN DE UNA MEZCLA AMONÍACO-DIÓXIDO DE CARBONO DEPENDE TANTO DE LA PRESIÓN COMO DE LA RELACIÓN MOLAR DE LOS COMPONENTES, POR LO TANTO HAY UNA RELACIÓN MOLAR ESPECÍFICA A LA CUAL LA TEMPERATURA DE CONDENSACIÓN ES MÁXIMA. POR MEDIO DE UN CROMATÓGRAFO DE GASES SE PUEDE DETERMINAR LA RELACIÓN MOLAR DE LA MEZCLA GASEOSA EN EL CONDENSADOR CON OBJETO DE CONTROLARLA DE TAL MANERA QUE A CUALQUIER PRESIÓN DE TRABAJO SE PUEDA ALCANZAR LA TEMPERATURA DE CONDENSACIÓN MÁXIMA. EN EL CONDENSADOR SE EFECTÚA ADEMÁS LA SEPARACIÓN DE LOS GASES NO CONDENSABLES, Y EL CARBAMATO LÍQUIDO APROXIMADAMENTE EL 53 % DEL CARBA

MATO PUEDE CONVERTIRSE EN UREA Y AGUA .

LA SOLUCIÓN DE UREA CONTENIENDO AÚN PEQUEÑAS CANTIDADES DE AMONIACO Y DÍÓXIDO DE CARBONO, SE EXPANDE Y CALIENTA A UNA PRESIÓN ENTRE 2 Y 5 ATMÓSFERAS MANOMÉTRICAS, LOS GASES PASAN AL CONDENSADOR DE CARBAMATO . LA PEQUEÑA CANTIDAD DE SOLUCIÓN CONCENTRADA DE CARBAMATO PROVENIENTE DE ÉSTE CONDENSADOR, SE RECIRCULA AL REACTOR .

LA DISPOSICIÓN DEL EQUIPO PUEDE HACERSE DE TAL MANERA QUE SE OBTENGA UN SISTEMA DE FLUJO POR GRAVEDAD, AUNQUE POR SUPUESTO PUEDE EMPLEARSE BOMBEO . ÉSTE NUEVO PROCESO REQUIERE MENOS EQUIPO, MENOS AGUA DE ENFRÍAMIENTO, ELIMINA LAS BOMBAS DE CARBAMATO Y SE REALIZA A LA PRESIÓN DE SÍNTESIS . EL MONTO DE INVERSIÓN RESULTA APROXIMADAMENTE UN 10 % MÁS BAJO QUE EL DEL PROCESO STAMICARBON DESCRITO ANTERIORMENTE (35), ESTO ES :

CAPACIDAD TON/DÍA	INVERSIÓN MILLONES DE PESOS
100	17.4
300	34.7
500	45.0

EL AHORRO EN EL CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS PUEDE APRECIARSE GRÁFICAMENTE EN EL CAPÍTULO TERCERO . EN LA ACTUALIDAD EXISTEN CINCO PLANTAS EN CONSTRUCCIÓN U OPERACIÓN EN EL MUNDO CON UNA CAPACIDAD INSTALADA PARA 1.5 MILLONES DE TONELADAS ANUALES . (32) .

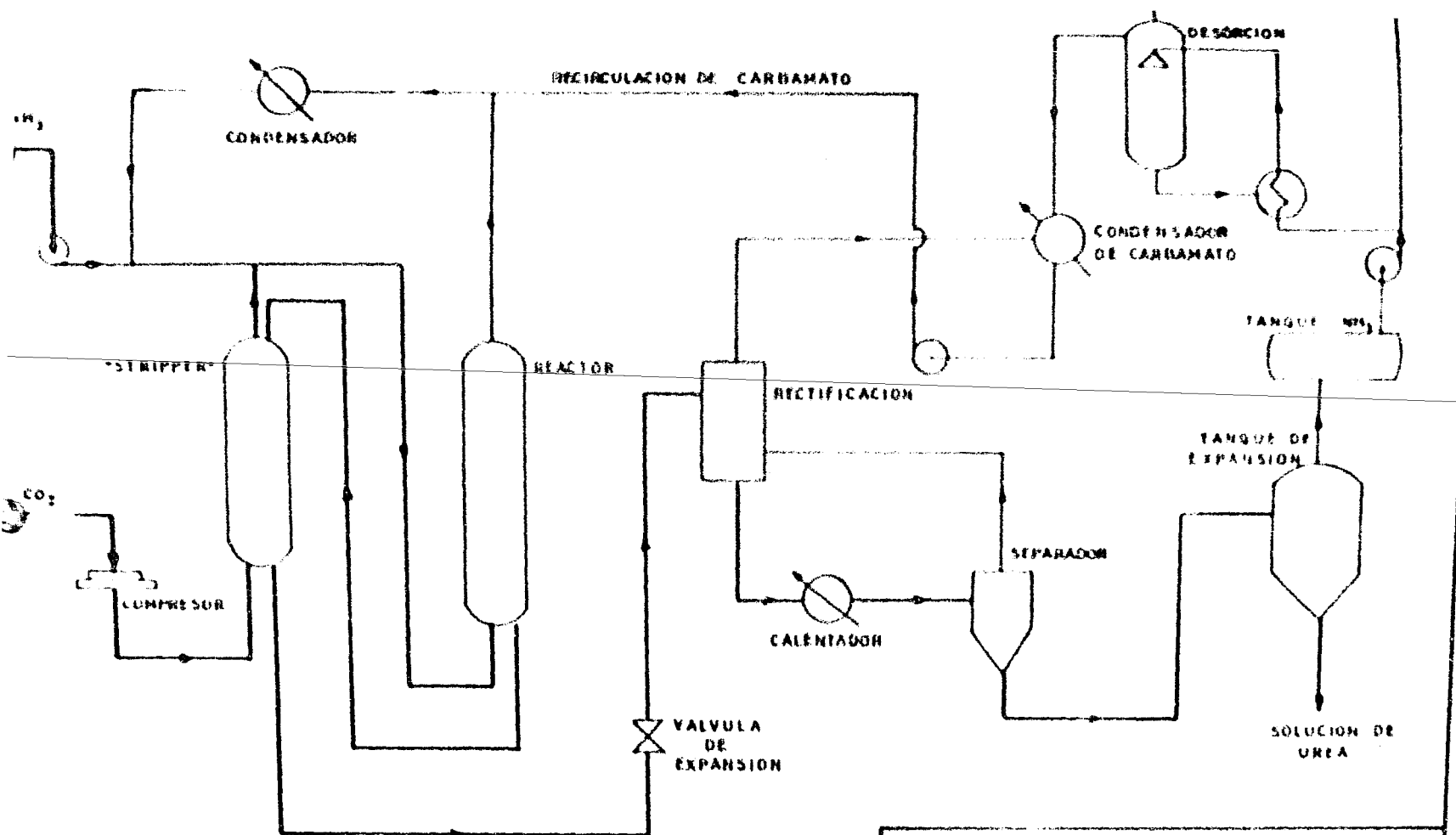
S U M A R I O .

DISEÑO

PRINCIPALMENTE LA VENTAJA DE INTEGRAR LAS OPERACIONES DE SÍNTESIS Y RECUPERACIÓN EN UNA UNIDAD COMPACTA . OFRECE EL ÁREA MÍNIMA PARA LA PLANTA .

OPERACIÓN

LOS CONSUMOS SON BAJOS, ELIMINA LOS PROBLEMAS DE BOMBEO DEL CARBAMATO Y SE OBTIENEN EFICIENCIAS DE CONVERSIÓN MÁS ELEVADAS .



ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS	
PROCESO "STRIPPING" DE STAMICARBON	UIA
MONOGRAFIA	J FRANCISCO ALVARADO
1 - VII - 69	DIAGRAMA No. 2 13

CAPITULO TERCERO**CUADROS Y GRAFICAS COMPARATIVAS**

- 1 - REQUERIMIENTOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS
- 2 - CARACTERÍSTICAS DE OPERACIÓN
- 3 - APLICACIÓN MUNDIAL DE LOS PROCESOS
- 4 - COMPARACIÓN DE COSTOS

1 - REQUERIMIENTOS DE MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS .

DIAGRAMA 3.1 AMONIACO LIQUIDO REQUERIDO POR TONELADA DE UREA .

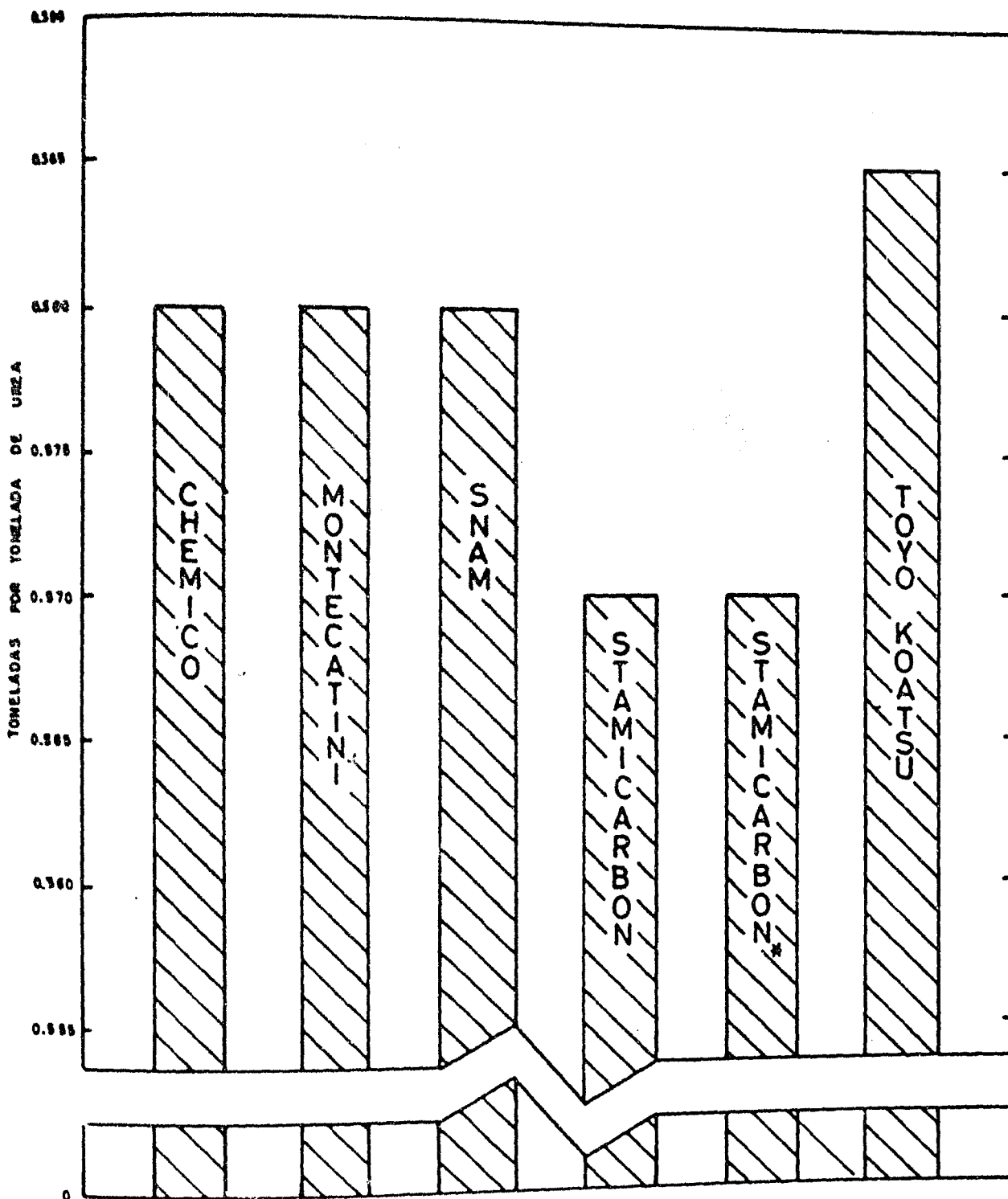
DIAGRAMA 3.2 DIÓXIDO DE CARBONO GASEOSO REQUERIDO POR TONELADA DE UREA .

DIAGRAMA 3.3 VAPOR REQUERIDO POR TONELADA DE UREA .

DIAGRAMA 3.4 AGUA DE ENFRIAMIENTO REQUERIDA POR TONELADA DE UREA .

DIAGRAMA 3.5 ELECTRICIDAD REQUERIDA POR TONELADA DE UREA .

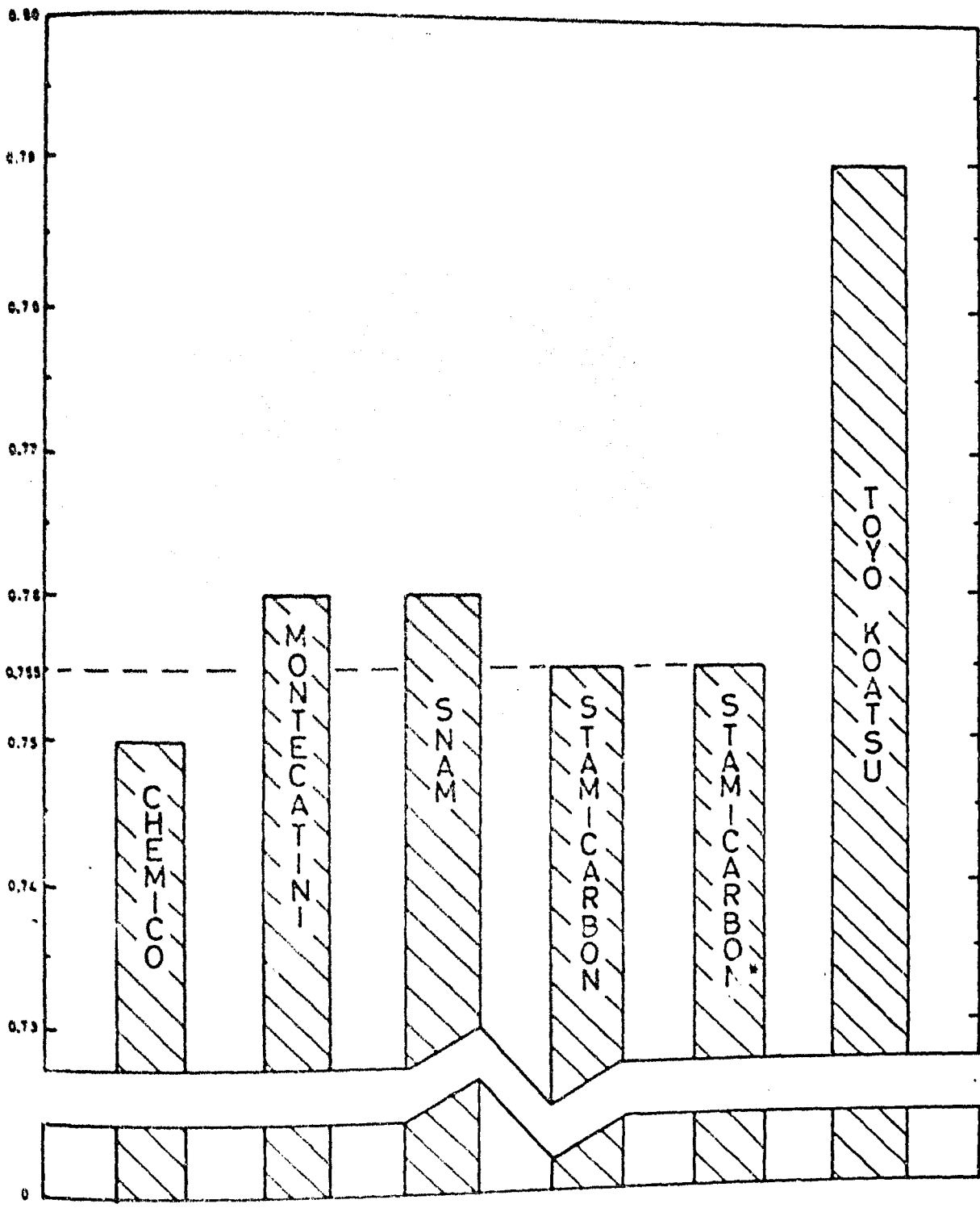
TABLA 3.1 SUMARIO .



STRIPPINO

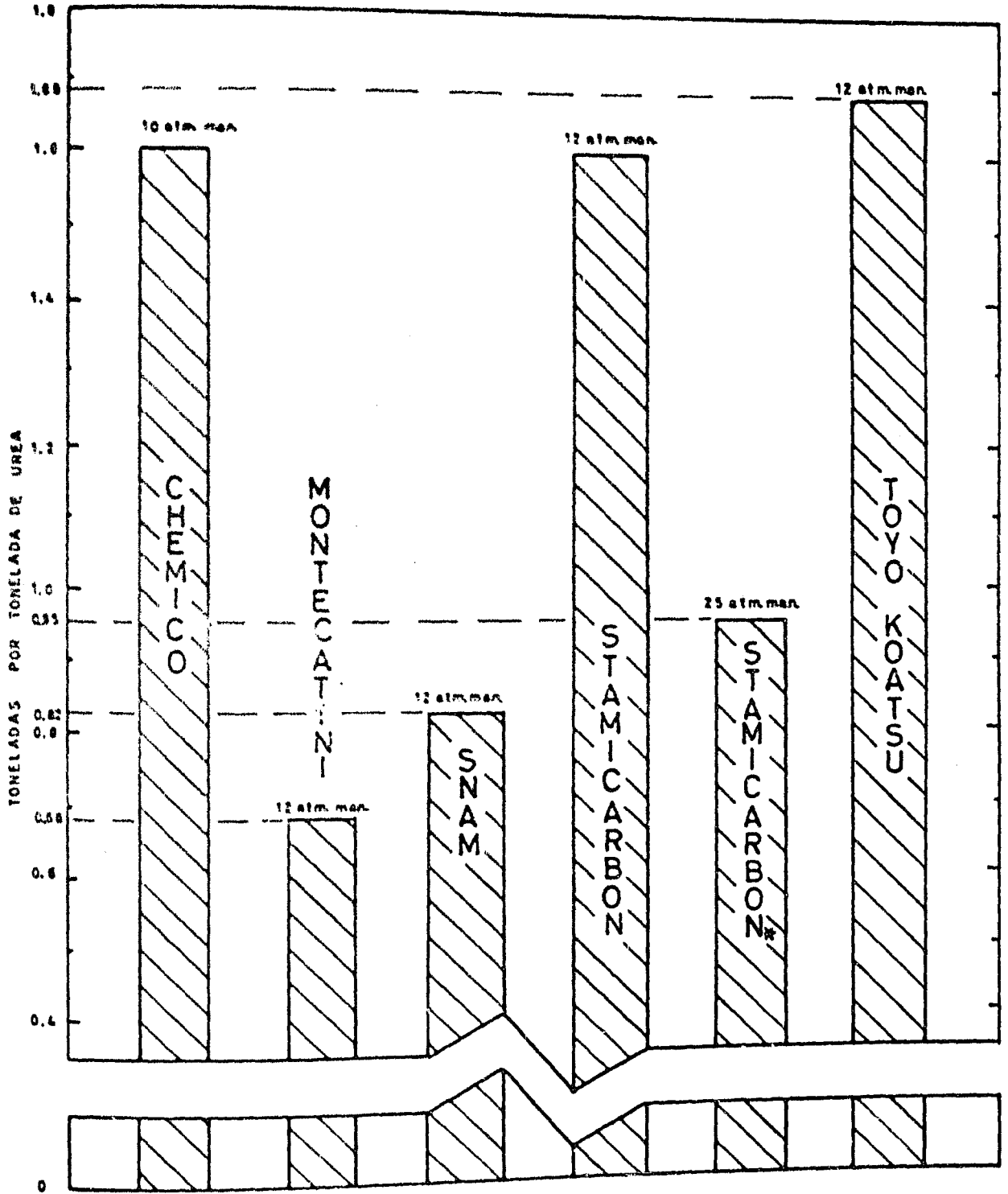
AMONIACO LIQUIDO

DIAGRAMA 3-1



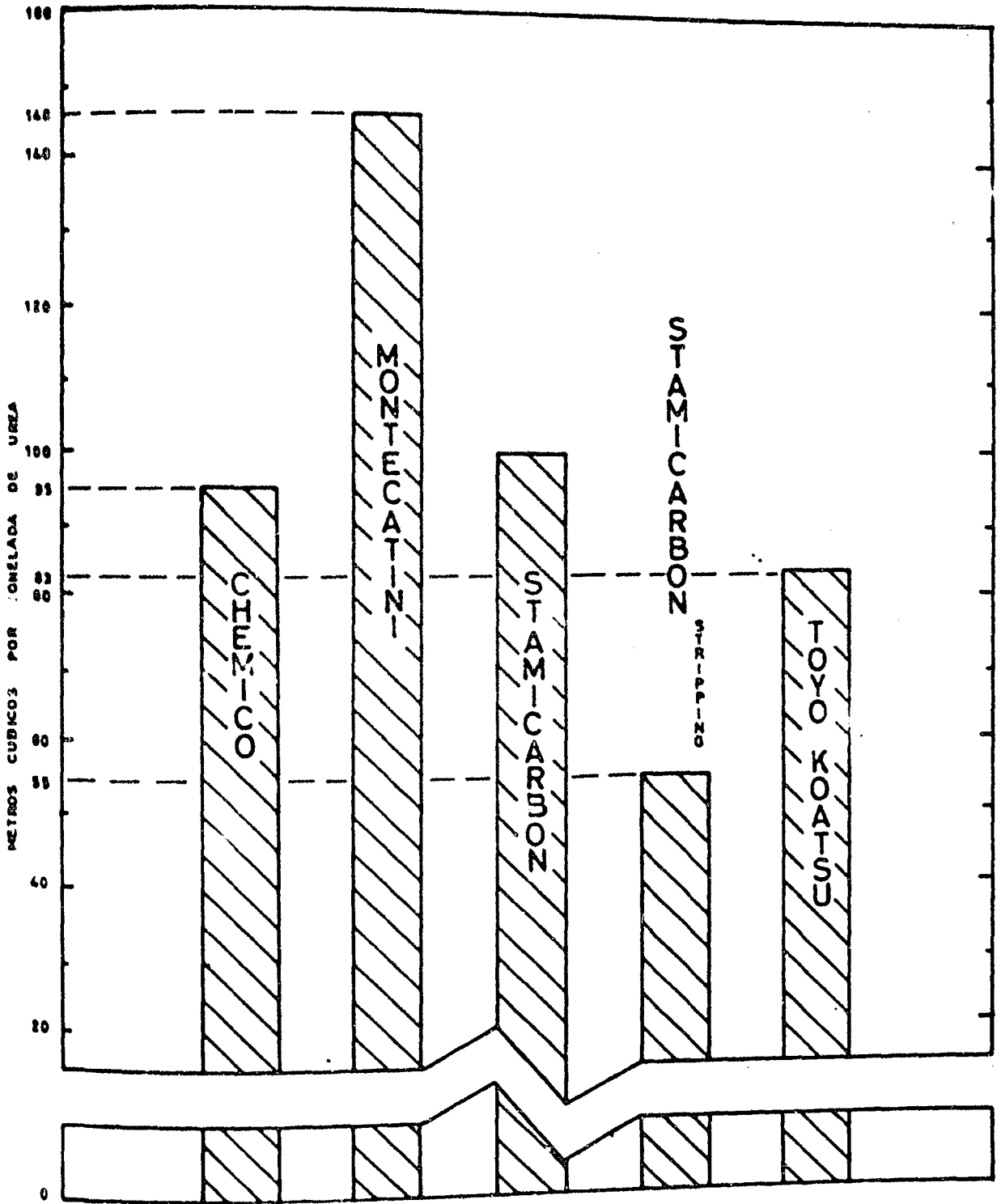
STRIPPING

BIOXIDO DE CARBONO GASEOSO



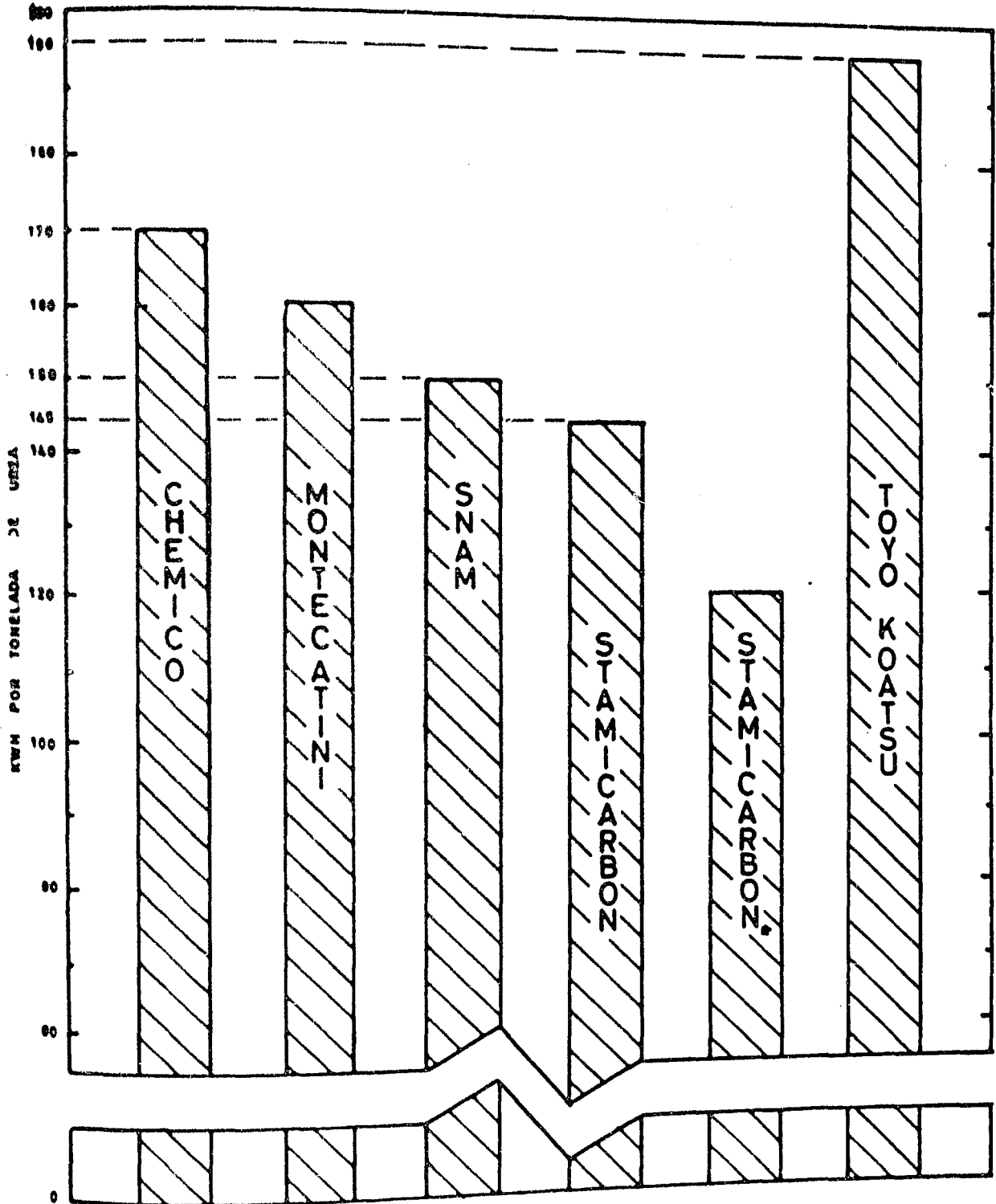
* STRIPPING

VAPOR



AGUA (m³)

DIAGRAMA 3-4



*STRIPPINO

ELECTRICIDAD (KWH)

DIAGRAMA 3-8

TABLA 3.1 S U M A R I O .

PROCESO	AMONIACO (TONS.)	CO ₂ (TONS.)	VAPOR (TONS.)	ELECTRICIDAD (KWH)	AGUA METROS CUB.
CHEMICO	0.580	0.750	1.600	170	95
MONTECATINI	0.580	0.760	0.680	160	146
SNAM	0.580	0.760	0.820	150	--
STAMICARBON	0.570	0.755	1.600	145	100
STAMICARBON STRIPPING	0.570	0.755	0.950	120	55
TOYO KOATSU	0.585	0.790	1.680	196	83

FUENTE : DE LA BIBLIOGRAFIA CITADA PARA CADA PROCESO EN SU DESCRIPCIÓN

N.B. REQUERIMIENTOS POR TONELADA DE UREA PRODUCIDA .

2 - CARACTERISTICAS DE OPERACION .

TABLA 3.2 TIPO DE OPERACIÓN .

FIGURA 3.1 CONDICIONES DEL REACTOR .

FIGURA 3.2 RELACIÓN MOLAR DE LA ALIMENTACIÓN .

TABLA 3.3 EFICIENCIAS DE CONVERSIÓN EN BASE A AMONIACO L (QUI
DO ALIMENTADO AL REACTOR .

TABLA 3.4 EFICIENCIAS DE CONVERSIÓN EN BASE A DIÓXIDO DE CAR
BONO ALIMENTADO AL REACTOR .

TABLA 3.2 TIPO DE OPERACIÓN .

CHEMICO STAMICARBON TOYO KOATSU	DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO A VA RIOS NIVELES DE PRESIÓN . RECIR- CULACIÓN ACUOSA DEL CARBAMATO Y - DE AMONIACO CONDENSADO . OPERA - CON BOMBEO LA RECIRCULACIÓN .
MONTECATINI	DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO A VA RIOS NIVELES DE PRESIÓN Y RECIRCU LACIÓN TOTAL ACUOSA DEL CO ₂ Y NH ₃ OPERA POR BOMBEO .
SNAM	DESCOMPOSICIÓN DEL CARBAMATO POR DESORCIÓN CON AMONIACO, RECIRCULA CIÓN DE AMONIACO CONDENSADO Y DE CARBAMATO A PRESIÓN ELEVADA . BOM BEO O POR GRAVEDAD .
STAMICARBON "STRIPPING"	DESCOMPOSICIÓN TOTAL DEL CARBAMATO POR DESORCIÓN CON CO ₂ A LA MISMA PRESIÓN DE SÍNTESIS, RECIRCULACIÓN ÚNICA DE CARBAMATO, FLUJO POR GRA VEDAD .

FUENTE : LITERATURA CITADA EN LA DESCRIPCIÓN DE LAS PROCESOS .

SNAM

177°-180° C
126-210 atm.
ACERO
INOXIDABLE

185° C
224 atm.
ACERO
INOXIDABLE

TOYO KOATSU

STAMICARBON
STRIPPING

170°-190° C
135-150 atm.
ACERO
INOXIDABLE

180°-190° C
200 atm.
ACERO
INOXIDABLE

STAMICARBON
RECIRCULACION TOTAL

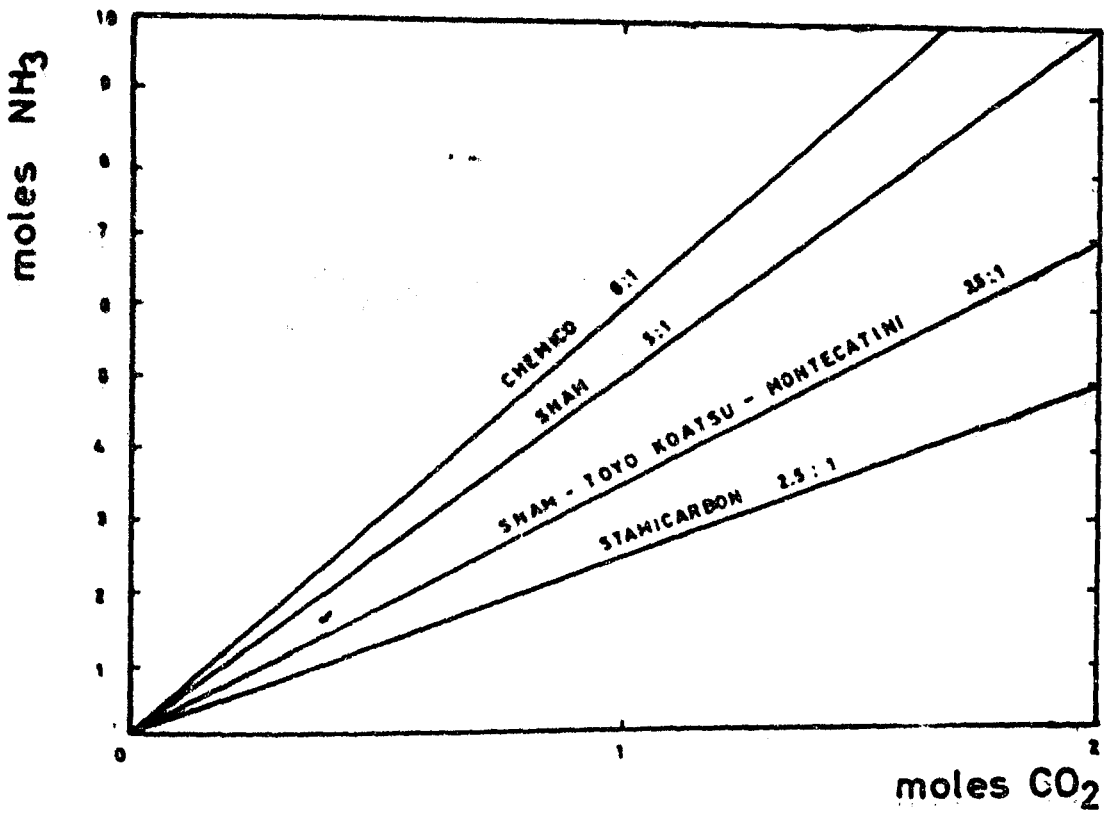
CHEMICO

175°-185° C
170 atm.
RECUBRIMIENTO
DE PLATA

180° C
200 atm.
ACERO
INOXIDABLE

MONTECATINI

CONDICIONES DE OPERACION
EN EL REACTOR



ALIMENTACION
(relación molar $\text{NH}_3:\text{CO}_2$)

PROCESO	% REACTOR	% TOTAL
CHEMICO	25	73
MONTECATINI	32	73
SNAM		98
STAMICARBON	56	81
STAMICARBON *		99
TOYO KOATSU		100

* STRIPPING

EFICIENCIAS DE CONVERSION EN BASE A
 NH_3 ALIMENTADO

TABLA 3-3

PROCESO	% REACTOR	% TOTAL
CHEMICO	76	76
MONTECATINI	52	58
SNAM		98
STAMICARBON	66	93
STAMICARBON *		
TOYO KOATSU	60	100

* STRIPPING

EFICIENCIAS DE CONVERSION EN BASE A
CO₂ ALIMENTADO

TABLA 3-4

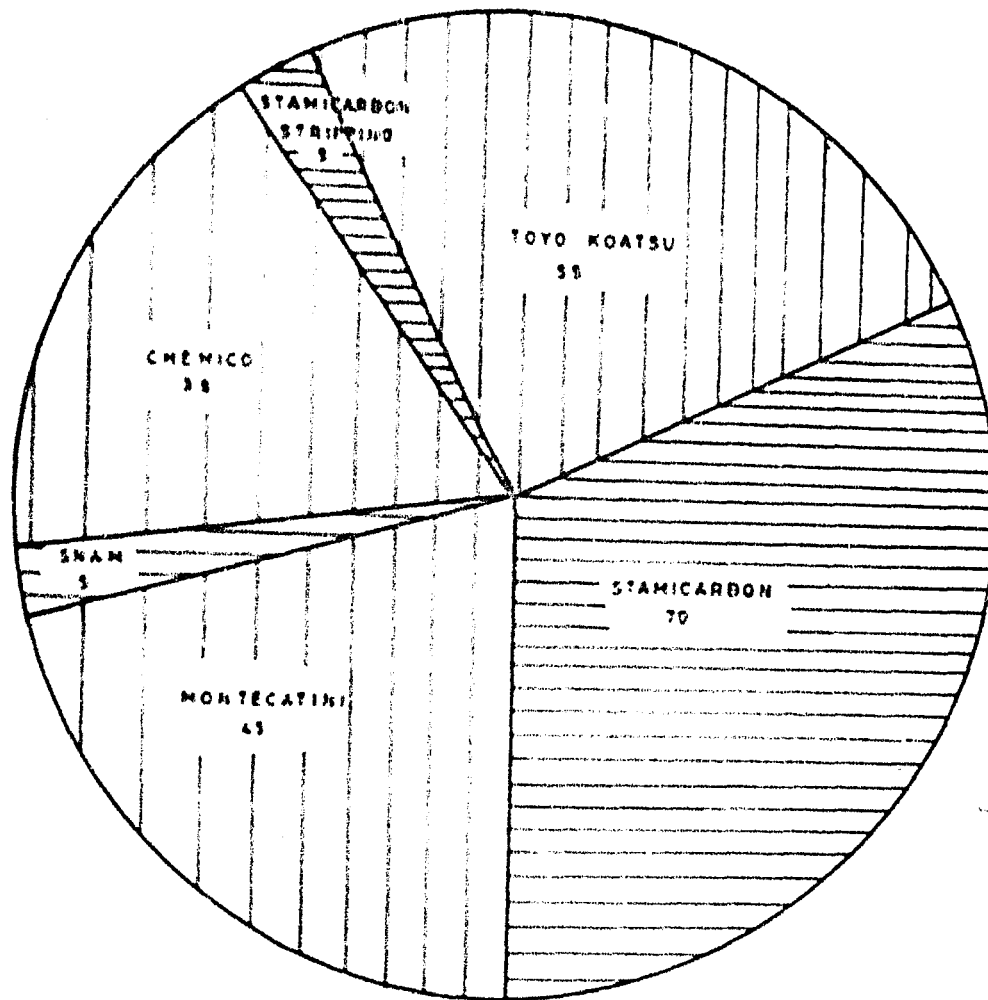
3 - APLICACION MUNDIAL DE LOS PROCESOS .

TABLA 3.5 LICENCIAS DE PROCESOS Y PATENTES .

FIGURA 3.1 NÚMERO DE PLANTAS EN EL MUNDO CON ÉSTOS
PROCESOS .

TABLA 3.5 LICENCIAS DE PROCESO Y PATENTES .

PROCESO Y LICENCIA	PATENTES
CHEMICO CHEMICAL CONSTRUCTION CORP. (N.Y.)	BRIT. 883,509 Y 930,213 U.S. 3,059,891 ; 3,069,234 3,124,612 ; 3,310,376
MONTECATINI M.W.KELLOGG CO. (N.Y.)	FRANCESA 1,328,681 Y 1,348,338 . BRIT. 945,783 ; 756,934 Y 751,016 . U.S. 2,777,877 .
STAMICARBON STAMICARBON N.V. (GEELEN, PAISES BAJOS) M.W. KELLOGG CO. (N.Y.)	U.S. 3,105,093 Y 3,120,563 BRIT. 756,934 ; 838,757 ; Y 853,220 . ALE. 96,384 .
STAMICARBON "STRIPPING" STAMICARBON N.V. (GEELEN, PAISES BAJOS)	U.S. 3,358,723 .
SNAM PROSETTI S.P.A. (MILÁN, ITALIA)	ITA. 5,539,62 BELGA 660,115 FRANCIA 1,356,508
TOYO KATSU GARDNER CORP. (LOUISVILLE, LA.) M.W. KELLOGG CO. (N.Y.)	BRIT. 917,004 U.S. 3,300,215 Y 3,090,817 CANADÁ 643,507 .



NUMERO DE PLANTAS OPERANDO EN EL MUNDO*

FUENTE: HYDROCARBON PROCESSING INDUSTRIES CONSTRUCTION BOXSCORE (1958-1989)

* RELATIVO AL TOTAL DE PLANTAS CON ESTOS PROCESOS.

4 - COMPARACION DE COSTOS .

4.1 MONTOS DE INVERSIÓN .

4.2 COSTO DE PRODUCCIÓN .

4.1) MONTOS DE INVERSIÓN .

CONFORME LOS DATOS COLECTADOS, SE PRESENTA A CONTINUACIÓN UN RESUMEN DE LOS MONTOS DE INVERSIÓN, INCLUYENDO CONSTRUCCIONES Y DERECHOS, Y TOMANDO COMO CAPACIDAD BASE 150 TONELADAS DIARIAS :

PROCESO	INVERSIÓN MILLONES DE PESOS.
CHEMICO	30.75
MONTECATINI	28.50
SHAW	24.80
STAVICARBON	24.90
STAVICARBON "STRIPPING"	22.20
TOYO KOATSU	33.80

PARA EL PROCESO MONTECATINI SE TOMA COMO REFERENCIA UN ES TUDIO HECHO EN CONDICIONES ITALIANAS (34), AFECTÁNDOLO DE UN 20 % MÁS POR CONTINGENCIAS . OTRO ESTUDIO, EFECTUADO EN BASE A UN NÚME RO CONSIDERABLE DE PLANTAS EN OPERACIÓN Y EN CONSTRUCCIÓN (34), RE PORTA DE UNA MANERA GENERAL PARA PLANTAS DE UREA QUE LA INVERSIÓN ESTÁ FORMADA APROXIMADAMENTE COMO SIGUE :

MAQUINARIA Y EQUIPO	61 %
TUBERÍAS, VÁLVULAS Y ACCESORIOS	12 %
MANO DE OBRA	12 %
ENSAMBLAJE	15 %



QUIMICA

4.2) COSTO DE PRODUCCIÓN .

EL CÁLCULO DE LOS COSTOS DE PRODUCCIÓN SE REALIZA TOMANDO COMO BASE EL SIGUIENTE PROSEPUUESTO . ES PERTINENTE ACLARAR QUE EL

SEÑALAN OPORTUNAMENTE LAS FUENTES DE INFORMACIÓN A QUE SE RECURIÓ EN SU ELABORACIÓN .

A) COSTOS UNITARIOS DE MATERIAS PRIMAS :

AMONIACO ; \$1,300.00 POR TONELADA, 99 % DE PUREZA (47) .

DIÓXIDO DE CARBONO ; \$ 40.00 POR TONELADA (1) .

B) COSTOS UNITARIOS DE SERVICIOS AUXILIARES :

VAPOR ; \$12.00 POR TONELADA .

ELECTRICIDAD ; \$0.20 POR KILOWATT-HORA .

AGUA ; \$0.10 POR METRO CÚBICO .

(INFORMACIÓN PERSONAL)

C) MANTENIMIENTO : SE ESTIMA UNA CUOTA ANUAL EQUIVALENTE AL 6 % DE LA INVERSIÓN TOTAL PARA PROCESOS QUE OPERAN POR BOMBEO DEL CARBAMATO . 4% PARA PROCESOS CON RECIRCULACIÓN POR GRAVEDAD .

D) MANO DE OBRA : SE CONSIDERAN 1.2 HORAS-HOMBRE POR TONELADA, POR IGUAL PARA TODOS LOS PROCESOS (1), Y PRESUPUESTADA A \$15.00 LA HORA-HOMBRE INCLUYENDO PRESTACIONES (48) .

E) SUPERVISIÓN : 100 % DE MANO DE OBRA PARA TODOS LOS PROCESOS (48) .

F) IMPUESTOS Y SEGUROS : SE ESTIMA UNA CUOTA ANUAL DEL 2 % DE LA INVERSIÓN (1) .

G) DEPRECIACIÓN : CONSIDERANDO DEPRECIACIÓN LINEAL A 10 AÑOS, LA CUOTA ANUAL CONSTITUYE EL 10 % DE LA INVERSIÓN TOTAL .

SOBRE ESTAS BASES SE PRESENTA A CONTINUACIÓN UN RESUMEN DEL COSTO TOTAL DE PRODUCCIÓN PARA UNA TONELADA DE UREA CUANDO SE USA CADA UNO DE LOS PROCESOS AQUÍ CONSIDERADOS .

(PASAR INMEDIATAMENTE A LA PÁGINA SIGUIENTE)

TABLA 3.6 - COSTO TOTAL DE PRODUCCIÓN POR TONELADA DE UREA .
(CAPACIDAD BASE : 150 TON/DÍA)

ELEMENTO DE COSTO	CHEMICO	MONTECATINI	SNAM	STAMICARBON	STAMICARBON "STRIPPING"	TOYO KOATSU
AMONIACO	770.00	770.00	770.00	760.00	760.00	780.00
DIÓXIDO DE CARBONO	30.00	30.80	30.80	30.20	30.20	31.50
VAPOR	19.20	9.20	9.80	19.20	11.40	20.20
ELECTRICIDAD	34.00	32.00	30.00	29.00	24.00	39.30
AGUA	9.50	14.60	- - -	10.00	5.50	8.30
MANTE- NIMIENTO	37.20	34.50	20.20	30.20	18.00	41.00
MANO DE OBRA	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00
SUPER- VISIÓN	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00
IMPUESTOS Y SEGUROS	12.30	11.40	9.90	9.95	8.90	13.50
DEPRECIA- CIÓN	61.50	57.00	49.60	49.80	44.40	67.60
COSTO TOTAL UNITARIO	1,009.70	994.50	956.30	974.35	938.40	1,040.40

N.B. - PESOS MEXICANOS .

CAPITULO CUARTO

POSIBILIDADES DE APLICACIONES EN MEXICO .

- 1 - USOS Y APLICACIONES DE LA UREA .
- 2 - MERCADO NACIONAL .
- 3 - RECURSOS .

1.- USOS Y APLICACIONES DE LA UREA .

LA UREA FUE OBTENIDA INDUSTRIALMENTE POR PRIMERA VEZ EN ALEMANIA EN EL AÑO DE 1923 Y DESDE ENTONCES LOS USOS PRINCIPALES SE REFIEREN AL APROVECHAMIENTO DEL NITRÓGENO URÉICO POR RESULTAR RELATIVAMENTE MAS ECONÓMICO QUE OTRO TIPO DE NITRÓGENOS .

AGRICULTURA .

HASTA LA FECHA EL USO MÁS IMPORTANTE DE LA UREA SE REFIERE A LA FERTILIZACIÓN DE TIERRAS, YA SEA QUE SE APLIQUE EN FORMA SÓLIDA O LÍQUIDA, COMO AGENTE AMONIZADOR Y NITRIFICANTE APROVECHANDO — SU ELEVADO CONTENIDO DE NITRÓGENO (46.7 %) Y LA FACILIDAD DE ABSORCIÓN Y ASIMILACIÓN DE ESTE POR LAS PLANTAS . SE CONSIDERA COMO UN FERTILIZANTE DE NITRÓGENO DE ACTIVIDAD INTERMEDIA ENTRE LOS DEL TIPO DE NITRÓGENO NÍTRICO Y CIANAMÍDICO, SIMILAR AL NITRÓGENO AMONIACAL. POR SER UN FERTILIZANTE NEUTRO Y SIN INMEDIATOS RESIDUOS IONICOS PUEDE USARSE EN TODO TIPO DE TERRENOS Y PARA TODA CLASE DE CULTIVOS ; SE MENCIONA ESPECIALMENTE RECOMENDABLE PARA LOS SIGUIENTES: AMANÁ, CAFÉ, CHAMPIÑONES, PATATAS, ARROZ, CÍTRICOS, PLÁTANO, ALGODÓN, CAÑA DE AZÚCAR, TABACO, MAÍZ, TRIGO, TOMATE Y PLANTAS FORRAJERAS — (49) .

COMPLEMENTACIÓN ALIMENTICIA PARA GANADO .

DESDE LOS ÚLTIMOS 15 AÑOS SE HA GENERALIZADO EL USO DE LA — UREA EN LA ALIMENTACIÓN DE GANADOS, CONSTITUYÉNDOSE DE IMPORTANCIA SOBRESALIENTE COMO SUSTITUTO DE PROTEÍNAS NATURALES . EL EFECTO — COMBINADO DE LA DESCOMPOSICIÓN DE LA CELULOSA DEL FORRAJE EN EL ESTÓMAGO DE LOS ANIMALES Y LA ASIMILACIÓN DEL NITRÓGENO AMONIACAL PRODUCIDO POR LA UREA, SINTETIZA PROTEÍNAS QUE SIGUEN EL PROCESO DE DIGESTIÓN EN LA MISMA FORMA QUE UNA PROTEÍNA NATURAL . (50)

LAS DOS APLICACIONES MENCIONADAS CONSTITUYEN LAS MÁS IMPORTANTES EN MÉXICO CONSIDERANDO EL CAMPO TAN EXTENDIDO DE CULTIVOS Y EL PROGRESO DE LA INDUSTRIA GANADERA MEXICANA . DEBE CONSIDERARSE TAMBIÉN EL GRAN SENTIDO SOCIAL QUE REPRESENTA LA INSTALACIÓN DE UNA PLANTA DE UREA CON EL OBJETO DE SATISFACER ESTAS NECESIDADES PRIMORDIALES, PUESTO QUE AMBOS RANOS CONSTITUYEN LA BASE DE LA ECONOMÍA —

NACIONAL .

INDUSTRIA .

LA TRASCENDENCIA DEL USO DE LA UREA EN LAS DIFERENTES INDUS-
TRIAS DE PROCESO QUÍMICO SE HA HECHO PATENTE EN LOS ÚLTIMOS AÑOS SO-
BRE TODO EN LA INDUSTRIA DE LOS PLÁSTICOS . PARA MÉTODOS CONCRETOS-
MENTE, LA IMPORTANCIA DE LA UREA EN LA QUÍMICA INDUSTRIAL DE LOS -
PLÁSTICOS ES RELATIVA A LA ETAPA DE DESARROLLO EN QUE SE ENCUENTRA.
SIN EMBARGO, EXISTEN ALGUNOS PROYECTOS EN LOS QUE SE REFIERE AL APRO-
VECHAMIENTO INDUSTRIAL DE LA UREA, CONCRETAMENTE EN LA PRODUCCIÓN -
DE MELAMINA (51) . LAS PRINCIPALES APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA
UREA SE PUEDEN SINTETIZAR COMO SIGUE :

- a) ADHESIVOS . PARA INCREMENTAR LA FLEXIBILIDAD Y EN LA FABRICA-
CIÓN DE ADHESIVOS PARA PAPEL . ESTABILIZADOR EN ADHESIVOS DE ALMI-
DÓN .
- b) RESINAS . FABRICACIÓN DE RESINAS ACRIL-UREA, RESINAS CONDENSAD-
RAS DE UREA, RESINAS TIPO FENOL-FORMALDEHÍDO, COMPUESTOS PARA MOL-
DEADO Y REVESTIMIENTOS, EN LA FABRICACIÓN DEL PAPEL ESPUMA, METACRO-
LUSO, CEMENTOS Y SOLUCIONES DE FORMALDEHÍDO .
- c) PRODUCTOS QUÍMICOS . OBTENCIÓN DE SULFATO DE AMONIO, ÁCIDO -
SULFÁMICO, MONOMEROS A BASE DE ETALDIDAMINA, PRODUCTOS PARAFÓRMICO-
COS Y MEDICINALES, COLORANTES SINTÉTICOS PARA CUERO Y SINTETIZADO DE
TRA EL ENCOLORENTADO .
- d) OTROS USOS . ELABORACIÓN DE FERTILIZANTES DE SOLUCIÓN, ACCELERADOR
EN LA POLIMERIZACIÓN, FABRICACIÓN DE EXTENSORES ELÉCTRICOS, SOLUCIO-
NANTE DE FERTILIZANTES, ANTICONGELANTE DEL AGUA EN REFRIGERACIÓN, ENGRASADO
TE DE JARDINES ANTIBIÓTICOS, CREMAS DECORATIVAS Y PASTAS DENTÍFRICAS
CON AMONIO .

DEBEN SURTIR LA UREA DE LAS INDUSTRIAS SE PRODUCE EN FORMA
SÓLIDA (CÁPSULA 11) DE CONTENIDO SÓLIDO DE UREA Y CON LA MISMA PER-
TE DE NITRÓGENO ANTIÓTICO . LAS ESPECIFICACIONES GENERALES DE LA U-
REA A EMPLEAR COMO FERTILIZANTE SON LAS SIGUIENTES :

UREA	45.0 % mínimo
UREA	0.00 % máximo

CENizas	0.01 % MÁXIMO
OTRAS MEZCLAS	1 A 2 %

2 - MERCADO NACIONAL .

EN LO QUE SE REFIERE A LA DEMANDA DE UREA EN MÉXICO, ABARCA PRINCIPALMENTE SU USO COMO FERTILIZANTE EN AGRICULTURA Y LA COMPLE-
MENTACIÓN ALIMENTICIA PARA GANADO COMO YA SE MENCIONÓ, LOS DEMÁS U-
SOS SON SECUNDARIOS .

PRODUCCIÓN NACIONAL .

ACTUALMENTE EL MERCADO DE LA UREA EN NUESTRO PAÍS, ESTÁ CON-
TROLADO POR UNA SOLA EMPRESA TANTO EN LO QUE SE REFIERE A PRODUCCIÓN
NACIONAL COMO A IMPORTACIONES . EXISTEN TRES PLANTAS OPERANDO Y UNA
EN CONSTRUCCIÓN :

A) BAJÍO (SALAMANCA, GTO.) DESDE 1963 OPERÓ CON UNA CAPACIDAD
INSTALADA DE 54.0 MILES DE TONELADAS ANUALES, UTILIZANDO EL PROCESO
LONZA-LUMBUS DE RECIRCULACIÓN TOTAL . EN 1968 SE ADOPTÓ EL PROCESO
DE RECIRCULACIÓN PARCIAL PARA OBTENER SULFITO DE AMONIO COMO SUBPRO-
DUCTO Y SE AUMENTÓ LA CAPACIDAD A 65 MIL TONELADAS ANUALES . PRODUCE
UREA GRANULADA RECUBIERTA .

B) MINATITLÁN, VER. ; OPERA DESDE 1962 CON CAPACIDAD INSTALA
DA DE 50 MIL TONELADAS AL AÑO DE UREA GRANULADA RECUBIERTA . UTILI
ZA EL PROCESO TOYO KOATSU DE RECIRCULACIÓN PARCIAL .

C) CD. CAMARDO ; PLANTA DE UREA GRANULADA NO RECUBIERTA, CON
CAPACIDAD PARA 75 MIL TONELADAS ANUALES . UTILIZA TAMBIÉN EL PROCE-
SO TOYO KOATSU E INICIÓ SUS OPERACIONES EN 1968 .

D) MINATITLÁN, VER. ; EN CONSTRUCCIÓN PARA 1970 UNA PLANTA -
CON CAPACIDAD DE 750 TONELADAS DIARIAS UTILIZANDO EL PROCESO SNAM .

LA PRODUCCIÓN DE ESTAS PLANTAS EN LOS DIFERENTES AÑOS SE DÁ
EN LA SIGUIENTE TABLA :

TABLA 4.1 - PRODUCCIÓN NACIONAL DE UREA .
(TONELADAS)

AÑO	BAJO	CAMARCO	MINATITLÁN	TOTAL
1963	1,400		37,538	38,938
1964	35,765		45,938	81,748
1965	51,045		45,176	96,221
1966	56,002		48,075	104,077
1967	55,416		40,953	96,369
1968	45,152	24,576	48,627	118,355

FUENTE : GUANOS Y FERTILIZANTES DE MÉXICO S.A. DE C.V. (ENE 1969)

TABLA 4.2 - MERCADO NACIONAL DE LA UREA .

AÑO	CONSUMO (TONELADAS)	IMPORTACIONES TONELADAS MILES DE PESOS		EXPORTACIONES (TONELADAS)
1960	42,626	42,626	70,132.0	-----
1961	40,454	40,454	48,520.0	-----
1962	45,437	45,437	59,535.0	-----
1963	82,995	45,773	53,544.0	4,228
1964	107,475	35,925	40,661.0	14,965
1965	118,977	26,643	28,192.0	3,659
1966	121,556	22,790	25,836.7	5,310
1967	130,667	35,000	37,137.5	700

FUENTE : U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE Y GUANOS Y FERTILIZANTES DE MÉXICO .

EN LA TABLA 4.2 SE INCLUYEN LOS DATOS DE LA DEMANDA NACIONAL DE LA UREA ASÍ COMO EL VOLUMEN DE IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES EN LOS ÚLTIMOS AÑOS . SE PUEDE APRECIAR PARA 1967 UNA FUERA DE DIVISAS POR \$ 37,137,500.00 PESOS MEXICANOS QUE CORRESPONDEN A UN VOLUMEN DE 35 MIL TONELADAS DE UREA IMPORTADAS . COMO PUEDE DEDUCIRSE DE LOS DATOS ANTERIORES, LA DEMANDA DE LA UREA EN MÉXICO AUMENTA SENCIBLEMENTE AÑO CON AÑO EN CUANTO SU USO SE DIVERSIFICA . SIN EMBARGO ES PATEENTE EL HECHO QUE LA PRODUCCIÓN NACIONAL NO SATISFACE DICHA DEMANDA Y LAS IMPORTACIONES HAN IDO EN AUMENTO, POR LO QUE SE HACE NECESARIO

ELEVAR LA PRODUCCIÓN EN ORDEN A EVITAR FUJAS DE DIVISAS MAYORES .-
 HAY ADEMÁS LA POSIBILIDAD DE UNA OPERACIÓN MAS ECONÓMICA CON EL USO
 DE LOS NUEVOS PROCESOS DE UREA .

3 - RECURSOS .

MATERIAS PRIMAS Y SERVICIOS :

LA DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS NO
 OFRECE DIFICULTADES PERO DELIMITA EL ESTUDIO DE LOCALIZACIÓN DE LA -
 PLANTA, YA QUE POR RAZONES ECONÓMICAS EN EL SUMINISTRO DE ELLAS DEBE
 RÍA ESTAR CERCANA A UN COMPLEJO PRODUCTOR DE AMONIACO Y DIOXIDO DE -
 CARBONO YA FUERE SALAMANCA Ó MINATITLÁN . ESTO ES IMPORTANTE TAMBIEN
 DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA DISTRIBUCIÓN DEL PRODUCTO FINAL PUES -
 HABRÍA QUE CONSIDERAR LAS ZONAS DE MAYOR CONSUMO PARA CALCULAR LOS -
 GASTOS DE DISTRIBUCIÓN QUE PAGARÍA EL CLIENTE . RESPECTO A LOS SER-
VICIOS, NINGUNA DE LAS LOCALIDADES MENCIONADAS OFRECE PROBLEMAS .

TECNOLOGÍA Y EQUIPO :

TODAS LAS POSIBILIDADES DE TECNOLOGÍA BÁ
 SICA DISCUTIDAS EN EL PRESENTE TRABAJO SON DISPONIBLES DE LAS RES-
PECTIVAS COMPAÑÍAS QUE POSEEN LA LICENCIA PARA SU VENTA, PROVEYENDO
 ADEMÁS ASESORÍA TÉCNICA . A LA FECHA SE HAN REALIZADO ALGUNOS TRA-
BAJOS DE INVESTIGACIÓN TECNOLÓGICA EN PROCESOS DE UREA EN EL INSTI-
TUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, AUSPICIAO POR PETRÓLEOS MEXICANOS, EN -
 ORDEN A DISPONER DE UNA TECNOLOGÍA NACIONAL .

HAY UN HECHO QUE MERECE CONSIDERACIÓN APARTE, SE REFIERE A
 QUE FRECUENTEMENTE SE ADOPTAN TECNOLOGÍAS DE EMPRESAS O PAÍSES QUE
 OFRECEN ADEMÁS FACILIDADES AL FINANCIAMIENTO DEL PROYECTO . EN ES
TE CASO, EL FACTOR ADICIONADO ES DECISIVO PUESTO QUE SE SALVA UN -
 PROBLEMA DE VITAL IMPORTANCIA : LA CONSECUCIÓN DEL CAPITAL .

LICENCIAS Y PERMISOS :

SE PUEDE DECIR QUE NO HAY PROBLEMAS SE-
RIOS AL RESPECTO EN LA CONSIDERACIÓN DEL GRAN BENEFICIO ECONÓMICO-

Y SOCIAL QUE REPORTARÍA UN PROYECTO DE ÉSTE TIPO EN CUALQUIER PARTE DEL PAÍS, LO QUE FACILITA LA CONSECUCCIÓN DE LICENCIAS Y PERMISOS QU BERNAMENTALES . LA MAYORÍA DE LOS ESTADOS OFRECEN INCLUSO GRANDES FACILIDADES TANTO FISCAL^{ES} COMO OPERATIVAS, POR MOTIVOS PROMOCIONA LES Y DE DIVERSIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE TRABAJO LOCALES .

FINANCIAMIENTO :

EN EL ANÁLISIS DE PROYECTOS, EL ASPECTO FINANCIE RO DE LA CONSECUCCIÓN DEL CAPITAL TIENE IMPORTANCIA RELATIVA SEGÚN - LAS CIRCUNSTANCIAS (52) :

A) SI SE TRATA DE UN PROYECTO ESTATAL, LA OBTENCIÓN DE LOS FONDOS PASA A SEGUNDO TÉRMINO YA QUE SIEMPRE HABRÁ UN CIERTO MONTO - DISPONIBLE O PODRÁ OBTENERSE . EN ESTE CASO LA DECISIÓN ESTÁ BASADA EN UN ORDEN DE PRIORIDADES ESTABLECIDO SOBRE RAZONES SOCIALES O POLÍ TICAS .

B) TRATÁNDOSE DEL SECTOR PRIVADO, SUELE SER PRINCIPALÍSIMO EL ASPECTO FINANCIERO DADO QUE EN MÉXICO EL EMPRESARIO GENERALMENTE TRATA DE MANTENER INVERTIDO SU CAPITAL, HACIÉNDOSE ENTONCES NECESA RIO UN CUIDADOSO ESTUDIO DE DESINVERSIÓN PARALELAMENTE CON EL ESTU DIO DE NUEVAS FUENTES FINANCIERAS .

TRATÁNDOSE DE LA FORMACIÓN DE UNA NUEVA EMPRESA, SE SUELEN COMBINAR DOS FACTORES EN LA CONSECUCCIÓN DEL CAPITAL : UTILIZANDO - AMORROS ACUMULADOS Y CAPTANDO AMORROS EXTERNOS A LA EMPRESA O PAÍS. LOS AMORROS PROVENDRÁN ENTONCES DE LA CAPACIDAD INDIVIDUAL DEL PÚ- Blico Y LA HABILIDAD DE CAPTACIÓN POR PARTE DEL EL ESTADO, REFIRIÉN DONOS A RECURSOS INTERNOS . EN CUANTO A LAS FUENTES EXTERNAS, LAS MÁS COMUNES SON :

- 1) PRÉSTAMOS DE DIVERSOS TIPOS
- 2) APORTES DE CAPITAL (BUSCRIPCIÓN DE ACCIONES)
- 3) COLOCACIÓN DE OBLIGACIONES A PAGAR (DEVENTURES O BONOS HIPOTECARIOS)

LOS SISTEMAS 1 Y 3 TIENEN EN COMÚN EL HECHO DE QUE LOS APOR TADORES DE CAPITAL NO INTERVIENEN EN EL MANEJO DEL PROYECTO .

APENDICE

RELACION BIBLIOGRAFICA

- (1) PRATT, C. J. Y NOYES R.; NITROGEN FERTILIZER CHEMICAL PROCESSES 1965 .
- (2) OTSUKA EIJI (TOYO KOATSU INDUSTRIES) KOOYO KAGAKU ZASSHI; 63, PP. 494-502 (1960).
BALANCE DE CALOR PARA UN REACTOR DE SÍNTESIS DE UREA .
- (3) VEGA NOVA, JAVIER DE ; PRODUCCIÓN DE UREA, ANTEPROYECTO PARA ESTABLECER UNA PLANTA EN MÉXICO . TESIS, UNAM 1959 .
- (4) CHRISTENSEN, AXEL (CHEMICO) ; REACTOR PARA LA PRODUCCIÓN DE UREA . PAT. U.S.-3,041,152 ; JUNIO DE 1962 .
- (5) ROTMKRANS, LEONARDUS J. (STAMICARBON NV); CONTROL DE TEMPERATURA EN LA SÍNTESIS DE UREA . PAT. ALEMANA-1,097,974 (1959).

- (6) OTSUKA EIJI, SHINJI YOSHIMURA Y OTROS (TOYO KOATSU) ; EQUILIBRIO DEL SISTEMA $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. KOOYO KAGAKU ZASSHI 63, PP. 1214-22 (1960)
- (7) OTSUKA EIJI, TORO TAKAHASHI (TOYO KOATSU). IDEM (6). EQUILIBRIO DEL SISTEMA $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.
- (8) MANCIULESCO ANISOARA ; PROBLEMAS TEÓRICOS Y TECNOLÓGICOS CONECTADOS CON LA PRODUCCIÓN DE UREA . REV. CHIM., BUCAREST, 12 PP 478-89 (1961) .
- (9) OTSUKA EIJI (TOYO KOATSU); EFECTO DE LOS GASES INERTES PRESENTES EN EL DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE LA EFICIENCIA EN LA SÍNTESIS DE UREA . KOOYO KAGAKU ZASSHI 63, PP 1208-11 (1960) .

- (10) OTSUKA EIJI, KOMEI TANIMOTO Y OTROS (TOYO KOATSU) ; RECUPERACIÓN DEL EXCESO DE AMONÍACO EN LA SÍNTESIS DE UREA . KOOYO KAGAKU ZASSHI 62, PP 29-33 (1959) .
- (11) STAMICARBON NV, PUBLICACIÓN, CONCENTRACIÓN DE SOLUCIONES DE UREA . PAT. BRITÁNICA 819,030, AGOSTO 1959 .
- (12) REDEMANN U.E. RIESENFELD S.F.C., F.S. LA VIOLA (FLUOR CORP.) FORMACIÓN DEL BIURET EN LA UREA . IND. ENG. CHEM. 50, PP. 633-6 (1958) .
- (13) GUYER AUGUST (LONZA ELEKTRIZITÄTSWERKE UND CHEMISCHE FABRIKEN) ; PURIFICACIÓN DE UREA . PAT. U.S.-2,854,482 SEPT 1958.
- (14) STAMICARBON NV ; REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE BIURET EN LA UREA SÓLIDA . PAT. ALE. 95,513 SEPT. 1960 .
- (15) STAMICARBON NV ; REDUCCIÓN DEL CONTENIDO DE BIURET EN LA UREA. PAT. HOLAND. 100,047 DIC. 1961 .
- (16) IWASE MISAO (NITTO CHEMICAL INDUSTRIES LTD.); PREVENTION OF CAKING . PAT. JAP. 6616 AOO 1957 .

- (17) TERABAKI YOSHIA, YOSHIBAKU OKUDE, MASAO HIROTA (TOYO KOATSU) PREVENCIÓN DE AGLOMERACIÓN DE UREA . PAT BRIT.-875,730 ; ADO. 1961 .
- (18) KAZAKOVA E.A., N.V. MESHCHERYAKOV, N.N. ARTEMIEVA ; KHIM. - PROM. 1960, NO.2, PP. 132-38 . ENFRIAMIENTO DE FERTILIZANTES GRANULADOS EN UN LECHO FLUIDIZADO .
- (19) OVER KLARI, RÖDKRANS L.J. (STAMICARBON NV) ; CRISTALES DE UREA . PAT. U.S.-2,826,612 MAR. 1958 .
- (20) MURAKAMI MASAO, IWANO TAKEO (CHEMICO) ; APARATOS PARA LA GRANULACIÓN DE SOLUCIONES CONCENTRADAS DE UREA . PAT. ALE. 949,661 SEPT. 1956 .
- (21) MATILE PASCAL (LONZA ELEKTRIZITZWERKE UND CHEMISCHE FABRIKEN) PAT. U.S.-2,892,870 JUN. 1959 . PURIFICACIÓN Y CRISTALIZACIÓN DE UREA .
- (22) VAN BERKEL WILELM P.J. (STAMICARBON NV) ; CONTROL AUTOMÁTICO DEL PROCESO ELÉCTRICO DE FUSIÓN DE LA UREA . JOURNÉE AUTOMATI, LIÈGE 1958, CONF. 78-84 .
- (23) VAN BERKEL W.P.J. (STAMICARBON NV) ; FUSIÓN Y CONCENTRACIÓN DE UREA . PAT. ALE.-88,554 JUN. 1958 .
- (24) HIRANO MASAO, FUJIYASHU ZENJI (CHEMICO) ; UREA GRANULADA . - PAT. ALE.-1,046,025 DIC. 1958 .
- (25) ALAMIDOV KHR. ; PROBLEMAS DE CORROSIÓN EN LA SÍNTESIS DE CARBAMIDA . KHIM. I IND., SOFIA, NO. 31, PP. 135-9 (1959) .
- (26) OTSUKA EIJI, TANIMOTO KOHEI (TOYO KOATSU KOGYO CO. LTD. YOKOHAMA) ; EFECTO DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE Y OXÍGENO DEL DIOXÍDO DE CARBONO SOBRE LA CORROSIÓN DE MATERIALES EN UN REACTOR PARA SÍNTESIS DE UREA . KOGYO KAGAKU ZASSHI 63, PP. 1205-8 (1960) .
- (27) EREMIN A.A., KERKIN G.M., OTROS ; EFECTO DEL OXÍGENO EN LA CORROSIÓN DEL ACERO IX18H9T DURANTE LA SÍNTESIS DE UREA .
- (28) KOMIYAMA DAIJUKE (SUMITOMO CHEMICAL CORP.) ; APARATOS DE COBRE Y SUS ALEACIONES EN LA SÍNTESIS DE UREA . PAT. JAP.-3813 - JUN. 1957 .
- (29) FUJIOKA ETSURO, NUMATA YUKI, OTROS (ORIENTAL HIGH PRESURE INDUSTRIES CO.) ; TITANIO Y SUS ALEACIONES PARA APARATOS DE SÍNTESIS DE UREA . PAT. JAP.-3352 JUN. 1957 .
- (30) STRELZOF S., VASSAN S. ; ADVANCES IN THE TECHNOLOGY OF FERTILIZERS . CHEM. ENG. PROGRESS 59, PP. 60-65 NOV. 1963 .
- (31) VERHÉDE JOHN (CONTINENTAL ENGINEERING) ; HOW TO COMPARE UREA PROCESS . HYDROCARBON PROCESSING 47, NO.1, PP 143-6 ENE. 1968 .

- (32) HPI CONSTRUCTION BOXSCORE . HYDROCARBON PROCESSING, LAPSO DE 1958 A 1969 (MAYO) .
- (33) PUBLICACIÓN. STAMICARBÓN N V CHEMICAL CONSTRUCTION DIVISION . GEELEN, PAÍSES BAJOS. P.O. BOX 10 . ED. CENTRO DE INFORMACIÓN - DUTCH STATE MINES , AÑO. 1965 .
- (34) EUROPEAN CHEMICAL NEWS, OCT. 16 DE 1964, PP. 16, 20, 22 Y 26 .
- (35) KAASENBROOD P. J. C., LOGEMAN J. D. (DUTCH STATE MINES); DSM'S NEW UREA STRIPPING PROCESS . HYDROCARBON PROCESSING 4, PP. 117-21 ABR. 1969 .
- (36) GUADALUPI M., ZARDI U. ; HERE'S SIAM'S NEW UREA PROCESS . HYDROCARBON PROCESSING 44, PP. 131-33 JUL. 1965 .
- (37) TAGGIASCO R. ; SIMPLIFIED PROCESS REDUCES UREA'S PRODUCTION COSTO . CHEM. ENG. 73, 52-54 AÑO. 1966 .
- (38) UREA, PUBLICACIÓN . CHEMICAL CONSTRUCTION CORP. DIC. 1966 .
- (39) CHEMICO ADDS NEW TRIST TO 6:1 UREA PROCESS ; CHEM. ENG. 66, PP. 48-50 ENE 1959 .
- (40) CHEMICAL CONSTRUCTION CORP. ; PAT. BRIT.-883,509 .
- (41) PROCESS HANDBOOK ISSUE ; PETROLEUM REFINER 38, NO. 11 PP. - 298-305 (1959) .
- (42) MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E - CHIMICA . PATS. BRIT-756,934 Y 757,016 ; PAT. U.S.-2,777,877
- (43) UREA, PUBLICACIÓN . STAMICARBON NV, ABRIL 1967 .
- (44) STAMICARBON UREA PROCESS . NITROGEN No. 38, PP. 29-30 Y 34 NOV. 1965 .
- (45) TOYO KOATSU INDUSTRIES INC. PAT. U.S.-3,005,849 OCT. 1961 .
- (46) UREA PROCESS, PUBLICACIÓN. TOYO KOATSU IND. INC. JUL. 1966
- (47) OIL PAINT & DRUG REPORTER (DIC. 1968) .
- (48) ARROYAVE EDUARD A. ; COSTOS DE MANO DE OBRA EN AMÉRICA LA TINA . COST ENGINEERING VOL. 5, NO. 3 PP. 4-6 JUL. 1960 .
- (49) PRESCOTT Y DUNN . INDUSTRIAL MACROEKOLOGY .
- (50) SCHOENEMAN KARL, KILBAN ERNEST F. ; FOOD SUPPLY BY UREA FEEDING OF RUMINANTS. A PROMISING IDEA INTEGRATION OF INDUSTRY AND AGRICULTURE . PRIMERA CONVENCION MUNDIAL DE INGENIEROS QUÍMICOS, RECOPILEDAD DE TRABAJOS PRESENTADOS . INSTITUTO MEXICANO DE -

INGENIEROS QUÍMICOS. PP. 82-86, OCT. 1965 .

- (51) MONTES DE OCA G. RICARDO , ESTUDIO TÉCNICO ECONÓMICO PARA LA FABRICACIÓN DE MELAMINA EN MÁXICO . TESIS, UNIVERSIDAD IBERO AMERICANA, MÉXICO D.F., 1969 .
- (52) CABIB ALBERTO, CARO REY MANUEL, BENVENUTO MARIO . FACTORES - ECONÓMICOS EN LA EVALUACIÓN DEL PROYECTOS . I CONVENCION MUN DIAL DE INGENIERIA QUÍMICA, RECOPIACIÓN DE TRABAJOS PRESEN TADOS . INSTITUTO MEXICANO DE INGENIEROS QUÍMICOS, PP. 245-56 MÉXICO, D.F. OCT. 1965 .