
FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

Diseño del Reactor Prototipo para la Obtención de Monosulfito de Amonio

T E S I S

Que para obtener el título de :

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

JOSE FELIX BERNABE GARRIDO YANEZ

México, D. F.

1975





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. Tesis
ADQ. Tesis
FECHA
PROC. MT 128



QUIMICA

P A R A

INES Y ALDEGUNDO

Mis queridos padres, con profundo respeto y agradecimiento, porque con su esfuerzo y dedicación han sabido impulsarnos hacia la superación.

ANGELICA ESPERANZA

Mi novia, con amor.

ALEJANDRO, LEONARDO, ALFREDO, ANGELICA,
JESUS Y ROSARIO

Mis hermanos, con cariño.

AGRADEZCO ESPECIALMENTE A:

QUIM. RAFAEL ROJAS GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL
LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO
INDUSTRIAL.

ING.QUIM.J. ALBERTO CASTAÑARES ALCALA
ASESOR DEL TEMA

ING.QUIM. MARIO GUEVARA VERA
PRESIDENTE DEL JURADO

POR LA ATENCION QUE PUSIERON EN LA REVISION DEL
PRESENTE TRABAJO.

A MIS AMIGOS DE LA ESCUELA Y DE LOS
LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL.

PRESIDENTE	MARIO GUEVARA VERA
VOCA L	CARLOS DOORMAN MONTERO
SECRETARIO	J. ALBERTO CASTAÑARES ALCALA
1er. SUPLENTE	JORGE MARTINEZ MONTES
2o. SUPLENTE	J. FRANCISCO GUERRA RECASENS

Sitio donde se desarrollo el tema:

LABORATORIOS NACIONALES DE FOMENTO INDUSTRIAL

Sustentante:

JOSE FELIX BERNABE GARRIDO YAÑEZ

Asesor del Tema:

J. ALBERTO CASTAÑARES ALCALA.

DISEÑO DEL REACTOR PROTOTIPO PARA LA OBTENCION
DE MONOSULFITO DE AMONIO

	PAG.
I.- SINOPSIS	1
II.- ANTECEDENTES Y OBJETIVO DEL ESTU DIO	2
III.- ASPECTOS QUIMICOS SOBRE LA GENE- RACION DEL MONOSULFITO DE AMONIO	4
IV.- PARTE EXPERIMENTAL DE LABORATO- RIO:	7
a).- Variables principales en la generaci3n de Monosulfito de Amonio.	7
b).- Experimentaci3n en torre de laborato- rio.	12
V.- DISEÑO	16
VI.- EXPERIENCIAS A NIVEL SEMICOMERCIAL	20
VII.- CONSIDERACIONES DE ORDEN ECONOMI- CO.	24
VIII.- CONCLUSIONES	28
IX.- BIBLIOGRAFIA	29
X.- APENDICE	31

I.- SINOPSIS

En el presente trabajo se expone una investigación a nivel piloto de laboratorio para la obtención de Monosulfito de Amonio.

Asimismo, se presentan los cálculos, con base en la experimentación anterior, para el diseño de una torre prototipo de absorción, también se presentan, los resultados obtenidos en una torre de absorción de capacidad semicomercial.

II.- ANTECEDENTES Y OBJETIVO DEL ESTUDIO

Actualmente, en la casi totalidad de los procesos de obtención de pulpas químicas, es necesario pensar en la recuperación de reactivos para que éstos resulten económicos.

Las industrias que someten sus licores residuales a tratamientos de recuperación obtienen, aparte de los reactivos inorgánicos, una variedad de subproductos, dependiendo del tipo de materias primas usadas y del proceso de cocción.

Se exponen en una tabla los procesos más generalizados, - que ilustra el tipo de recuperación a que se someten los licores residuales. (Fig. 1)

El análisis de la información, así como la creciente necesidad de evitar la contaminación de efluentes, que obliga a todas las fábricas a recuperar sus licores negros, aún en plantas de baja capacidad (en las que dicho proceso es antieconómico), orilló a los LANFI a diseñar un nuevo proceso en el cual se pudieran utilizar los licores negros como aguas de riego (fertilizantes) y/o para la obtención de proteínas a partir de biomasa fungal, dando con esto un proceso de bajos efectos contaminantes, tal es el caso del "PROCESO AL MONOSULFITO DE AMONIO" (1).

En primera instancia y a nivel de planta piloto de laboratorio

rio se genero el Monosulfito de Amonio y con él se obtuvieron pulpas, llegándose hasta la optimización del proceso de cocción. Sin embargo, no se encontro en la literatura referencia alguna relacionada con la producción industrial de sulfito neutro de amonio, y sí se encontraron datos que hacian vislumbrar serios problemas en su fabricación.

El objetivo final de los trabajos de investigación es desarrollar un proceso industrial para la obtención de licores blancos de cocción a base de Monosulfito de Amonio, y en forma muy particular del diseño de la unidad prototipo de absorción, que constituye el objeto de la presente tesis.

III.- ASPECTOS QUIMICOS SOBRE LA GENERACION DE MONOSULFITO DE AMONIO

Los reactivos que intervienen en la preparación de Monosulfito de Amonio son: azufre, amoníaco y agua, involucrando tres operaciones, a saber:

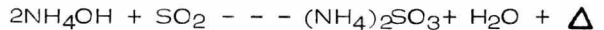
- a) Combustión de azufre



- b) Solución de amoníaco



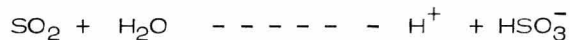
- c) Absorción de SO_2 en la solución de NH_3



de estas la que nos ocupa principalmente, es la absorción de dióxido de azufre en la solución amoniacal, que se traduce en la formación de Monosulfito de Amonio.

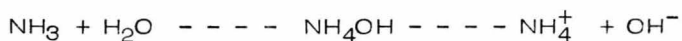
Los primeros datos a considerar son la solubilidad del SO_2 y NH_3 en agua, éstas se ven influenciadas por la temperatura (Fig. 2), donde se puede ver que la solubilidad del amoníaco es mayor -2 a 3 veces- que la del dióxido de azufre.

Las soluciones acuosas de dióxido de azufre tienen carácter ácido, y presentan con aumentos en la concentración, disminuciones en el pH; este comportamiento se explica mediante la reacción.



Se podría pensar en la formación de ácido sulfuroso (H₂SO₃), pero ni mediante mediciones de presión de vapor y conductividades, ni por técnicas espectrofotométricas se ha podido demostrar su existencia, ni aún en soluciones congeladas, por lo que se puede concluir, que la reacción del SO₂ con H₂O produce las especies iónicas antes mencionadas. Además, cuando se preparan soluciones de SO₂ parte de este permanece disuelto en forma libre, lo cual concuerda con el hecho de que el SO₂ también forma un hidrato gaseoso SO₂·6H₂O, característica de las sustancias volátiles hidrofóbicas.

Por otra parte, las soluciones acuosas de amoníaco, tienen carácter básico, esto es por la formación de hidróxido de amonio, de acuerdo a la reacción:



el pH de estas soluciones se incrementa con aumentos en la concentración.

Puesto que el sulfito es un ión bivalente, y el amonio es monovalente, al combinarlos entre sí es posible obtener las sales neutra y ácida, dependiendo de la adición de dióxido de azufre y por lo tanto del pH donde se suspenda ésta, tal como se muestra en la Fig. 3.

Por medios experimentales se ha demostrado que en estos sistemas -al sulfito-, la ionización basada en un ácido de comportamiento anormal, depende de todos los factores termodinámicos, tales

como temperatura, presión, concentración y pH, y en mucho mayor grado que en los sistemas que contienen un ácido de comportamiento normal, de la concentración y naturaleza del ión de la base (2).

IV.- PARTE EXPERIMENTAL DE LABORATORIO

El objetivo de esta parte, es el de obtener datos suficientes para poder diseñar la columna prototipo, ya que ésta tendrá que ser calculada con base en resultados experimentales, debido a que los antecedentes que se encuentran en la bibliografía, como siempre que se trata de nuevos procesos, no son suficientes.

a).- VARIABLES PRINCIPALES EN LA GENERACIÓN DE MONOSULFITO DE AMONIO.

Las variables mas importantes que se deben considerar -- son: concentración, temperatura y pH, así como las relaciones existentes entre ellas (Fig. 4).

De éstas, la variable seleccionada para la realización de este trabajo --generación de monosulfito de amonio-- fue el pH, puesto que este es relativamente fácil de medir en soluciones amoniacales, a las cuales se les hace burbujear -- dióxido de azufre, ya sea en un proceso en forma continúa o intermitente.

Como primeras experiencias, en las cuales se estableció el pH como variable principal, se empleó el procedimiento intermitente de burbujear SO_2 (gas licuado puro), dentro del seno de una solución amoniaca contenida en un recipiente de vidrio. Estas sirvieron para comprobar, además de la relación existente entre el pH y la concentración de --

SO₂, la conexión entre la concentración de hidróxido de amonio y el calor generado en la reacción.

A concentraciones de NH₄OH comprendidas entre 10 y 25% el calor generado era excesivo, provocando elevaciones de temperatura relativamente grandes, de 30 a 40°C sobre la temperatura ambiente, lo cual disminuía la eficiencia de la reacción al alcanzar temperaturas del orden de 60 a 70°C, en la que el SO₂ (de acuerdo con la Fig. 2) prácticamente ya no tiene ninguna solubilidad.

Cuando la concentración del hidróxido de amonio estaba dentro del rango de 3.0 a 3.5% (aproximadamente 30 a 35 g/l), el calor generado no presentó mayores problemas, ya que solo causó una elevación de 10 a 15°C sobre la temperatura ambiente, o sea que la temperatura final fue de 30 a 35°C, por lo que la concentración óptima de hidróxido de amonio se consideró la mencionada.

Otras experiencias efectuadas, demostraron la necesidad de emplear aproximadamente 23% de (NH₄)₂SO₃ sobre material fibroso, base seca, si se pretendía obtener una pulpa blanqueable de buena calidad; y como la relación apropiada de licor a material fibroso, en función del equipo experimental utilizado, fue de 4:1 (4 l de licor blanco por kg de material fibroso base seca), la concentración mínima de licor blanco

resultaba de 230/4, es decir, 57.5 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ por litro de licor blanco generado.

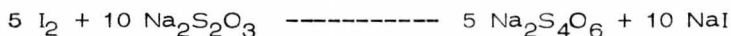
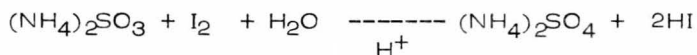
Estas experiencias, también hicieron ver la concentración de amoníaco libre que se debería tener en solución, para mantener durante el proceso de cocción el pH del lado alcalino (mayor de 9.0), ya que esto asegura una adecuada captación de los ácidos orgánicos aquí liberados y por ende, las características deseadas en la pulpa.

Por todos los requerimientos mencionados anteriormente, y considerando los ajustes necesarios debidos a la humedad del material fibroso y/o a la posibilidad de aplicar posteriormente relaciones de licor aún menores, se fijó como concentración mínima la 70 a 75 g/l para que en caso dado, por dilución se pudiesen satisfacer finalmente las condiciones exactas de porcentaje de Monosulfito de Amonio y de relación de licor sobre material fibroso.

Para poder emplear el pH como una medida indirecta de concentración -manteniendo temperatura constante-, fue necesario preparar varias soluciones a diferentes concentraciones de amoníaco, a las cuales se les iba dosificando dióxido de azufre y midiendo el pH, estos datos (Fig. 5) nos proporcionan una serie de curvas (Fig. 6) que pueden ser usadas para determinar la concentración de dióxido de azu-

fre conociendo la concentración de amoníaco y el pH de una solución dada (3).

La concentración de sulfito de amonio disuelto en las soluciones así formadas, se determinó (para poder construir las curvas), tomando una muestra y titulándola después de cada adición de SO₂. La titulación involucra reacciones de óxido-reducción que son las siguientes:



la ecuación para calcular la cantidad de (NH₄)₂SO₃ en g/l de una solución dada es:

$$(V_1 - V_2) \times 14.5 = g/l$$

V₁ volumen de I₂ 0.1 N utilizado

donde V₂ volumen de Na₂S₂O₃ 0.1 N utilizado

14.5 factor en el que se incluyen alícuotas, aforo, y equivalente químico.

Mediante este procedimiento, es posible conocer la concentración de sulfito de amonio; pero un análisis completo de la solución implica también el cuanteo del amoníaco total (libre y combinado) y del sulfato de amonio, puesto que durante la formación del sulfito, debido al desprendimiento de calor y al oxígeno existente en el medio, parte del amoníaco se escapa de la solución y alguna cantidad de

sulfito es transformada a sulfato.

La determinación de amoníaco total, se efectuó siguiendo la técnica de Kjeldahl y el sulfato fué cuantado por precipitación con cloruro de bario.

Esta serie de determinaciones nos da como resultado un cuadro informativo completo (Fig. 7) sobre la composición del licor blanco así generado, información que podría servir de base para aplicaciones en el proceso de pulpeo, y posibles interpretaciones en los resultados de las pulpas obtenidas.

Otro factor a tomar en cuenta son las sustancias que pudieran ser contaminantes, actuando como catalizadores en la reacción de oxidación del sulfito. En agua perfectamente pura, la oxidación no ocurre, ésta, se observa -- cuando hay trazas de sales de fierro y/o cobre disueltas -- en el agua, las cuales catalizan dicha reacción, 1 g-átomo de Cu^{++} en 10^{12} ml de agua, ejerce una influencia apreciable. (4).

Para comprobar estas informaciones, se prepararon varias soluciones de prueba, las cuales contenían:

I.- Solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	Testigo
II.- " " " " " con	3.9683 g/l de Cu°
III.- " " " " " "	2.4817 " " Fe°

IV.- Solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ con 4.1764 g/l de CuSO_4
V.- " " " " " " 3.9741 " " FeO

dichas soluciones -conteniendo una cantidad inicial conocida de sulfito de amonio- fueron tituladas diariamente, proporcionando la información necesaria (Fig. 8) para verificar - que los datos recabados en la literatura eran correctos. Por otra parte, también se reporta que la adición de glicerina, fenol, manitol, benzaldehido o cloruro estanoso, abate considerablemente la velocidad de oxidación; dicho efecto se explica pensando que, los compuestos orgánicos forman - complejos con los iones metálicos inhibiendo en estos su capacidad catalítica o rompiendo la cadena de moléculas, producidas por activación en la reacción.

También se pudo comprobar que en las soluciones alcalinas con pH mayor de 9.5, la acción catalítica de estas sales se ve reducida.

Un análisis completo de toda esta información permitirá seleccionar adecuadamente los materiales de construcción del equipo a emplear en la obtención del licor de Monosulfito de Amonio.

b).- Experimentación en Torre de Laboratorio.

Una vez, que la concentración de amoníaco en la solución inicial y la concentración de Monosulfito de Amonio en la so

lución final -vía pH- fueron establecidas, las siguientes experiencias estuvieron enfocadas a generar el licor blanco - en forma continúa.

Lo primero en lo que se pensó, fue en darle a estas pruebas características tales que los resultados de aquí obtenidos fueran extrapolables a escala semicomercial o comercial.

La nueva variable introducida al sistema con este fin, fué - una corriente de AIRE mezclada con la de SO_2 , para simular con esto, los gases de salida de un quemador de azufre. Estos gases dejan el quemador con una relación de AIRE - SO_2 de 4:1 aproximadamente, por lo que, en las experiencias realizadas posteriormente se guardó siempre esta proporción.

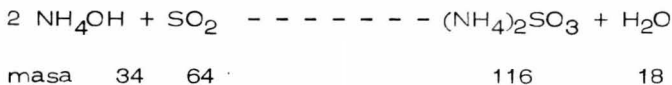
El equipo utilizado fué: (Fig. 9)

- 1.- Columna de vidrio empacada con anillos rasching
- 2.- Bomba de flujo variable
- 3.- Rotametros para gases
- 4.- Termómetro
- 5.- Potenciómetro
- 6.- Electrdo de vidrio (sol. sat. de KCl)

con este material y la información anterior, se realizaron numerosos ensayos, sobre flujos de solución de NH_3 y --

AIRE-SO₂, tendientes todos a obtener las condiciones óptimas de operación de este generador a escala laboratorio, - éstas estuvieron finalmente condicionadas al máximo flujo - de líquido que permitían las líneas (tubo de vidrio de 0.5 cm de diámetro interno); como resultado se tiene el siguiente balance de materiales: (a 23°C y 583 mmHg).

Reacción que ocurre:



Base de cálculo.- 800 ml/min de solución de (NH₄)₂SO₃ al

7.5%	75 g	--	1.0 l	
	x g	--	0.8 l	x = 60 g/min

$$(60 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3/\text{min}) \times (64 \text{ g } \text{SO}_2/116 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3) =$$

$$33.1034 \text{ g } \text{SO}_2/\text{min}$$

$$(33.1034 \text{ g } \text{SO}_2/\text{min}) \times (1/2.75 \text{ g/l}) = 12.0376 \text{ l } \text{SO}_2/\text{min}$$

considerando que esto es el 20% de la corriente total de gases tenemos que:

$$12.0376 \text{ l } \text{SO}_2/\text{min} \text{ --- } 20$$

$$Y \text{ l AIRE-SO}_2/\text{min} \text{ --- } 100 \quad Y=60.188 \text{ l AIRE-SO}_2/\text{min}$$

$$60.188 - 12.0376 = 48.1504 \text{ l AIRE}/\text{min}$$

considerando que el cambio de densidad del fluido líquido - es mínimo, resumimos condiciones:

800 ml/min solución de NH ₃	al	3.0	-	3.5	%
800 ml/min solución de (NH ₄) ₂ SO ₃	al	7.0	-	7.5	%
60.188 l/min mezcla AIRE-SO ₂	al	20.0	-		%.

Los datos así obtenidos -incluyendo las dimensiones del mo
delo- habrían de servir como información básica para el di
seño de una torre a escala piloto industrial, en la que la a
limentación de SO_2 provenga de un quemador de azufre.

V.- DISEÑO

La columna se diseñó en función de los resultados experimentales obtenidos en columna de vidrio, y se recurrió a diferentes criterios de escalamiento para dimensionar el prototipo.

DATOS

Diámetro de la torre	6.40 cm
Area transversal de la torre	32.17 cm ²
Altura de la zona empacada	15.00 cm
Volumen de la zona empacada	482.55 cm ³
Diámetro del empaque	1.03 cm
Volumen libre del empaque	73.60 %

Factor de empaque = (volumen libre) / (volumen de empaque)

$$Fe = (736 \text{ cm}^3) / (264 \text{ cm}^3) = 2.79$$

— Relación diámetro-altura = (diámetro torre) / (altura torre)

$$r = (6.40 \text{ cm}) / (15.00 \text{ cm}) = 0.43$$

Volumen libre de la torre = (482.55) x (736) / (1000)

$$\text{vol. libre} = 355.16 \text{ cm}^3$$

$$\text{Diámetro equivalente } D_e = \sqrt[4]{\frac{355.16}{\pi}} = 5.78 \text{ cm}$$

sustituyendo y despejando D_e .

$$D_e = 5.79 \text{ cm}$$

$$\text{relación (diámetro torre) / (diámetro equivalente)} = \frac{(6.40)}{(5.78)} = 1.11$$

Cálculo de la masa velocidad.

Líquido que entra a la torre 800 ml/min de solución de NH_3 al 3.5%.

$$(800 \text{ ml/min}) \times (0.99 \text{ g/ml}) = 792 \text{ g/min}$$

$$L = (792 \text{ g/min}) \times (1/26.33 \text{ cm}^2) \times (1 \text{ kg}/1000 \text{ g}) \times (60 \text{ min}/1 \text{ h}) \\ \times (10\,000 \text{ cm}^2/1 \text{ m}^2)$$

$$L = 18\,048.00 \text{ kg/h m}^2$$

gas que asciende por la torre 60.188 l/min mezcla de AIRE- SO_2 al 20%.

$$(60.188 \text{ l/min}) \times (1.58 \text{ g/l}) = 95.35 \text{ g/min}$$

$$G = (95.35 \text{ g/min}) \times (1/26.33 \text{ m}^2) \times (1 \text{ kg}/1000 \text{ g}) \times (60 \text{ min}/1 \text{ h}) \\ \times (10\,000 \text{ cm}^2/1 \text{ m}^2)$$

$$G = 2172.78 \text{ kg/h m}^2$$

a) Cálculo del diámetro

El diámetro de la columna se determina, utilizando el criterio de que dicha columna debe operar con la misma masa velocidad del modelo.

Requerimientos para la unidad prototipo.

Producción 100 ton pulpa seca/día, si se tiene un 65.0% de rendimiento en digestión tenemos entonces 153.84 \pm 154 ton de bagazo seco/día como se requiere 23% - -

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ /materia prima seca, se necesitan entonces - 35.42 ton/día de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ para procesarlo, si se ob-- tiene al 7.5% entonces:

$$(35.42 \text{ ton/día}) \times (1 \text{ día}/24 \text{ h}) \times (1000 \text{ kg}/1 \text{ ton}) \times (1/0.75) =$$

$$l = \frac{1967.73 \text{ kg/h de solución de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3}{}$$

$$(35.42 \text{ ton/día}) \times (1 \text{ día}/24 \text{ h}) \times (1000 \text{ kg}/1 \text{ ton}) \times (64 \text{ g SO}_2$$

$$/116 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3) = 814.25 \text{ kg SO}_2/\text{h}$$

$$(814.25 \text{ kg SO}_2/\text{h}) \times (1/2.75 \text{ g/l}) \times (1000 \text{ g}/1 \text{ kg}) =$$

$$296.09 \text{ m}^3 \text{ SO}_2/\text{h}$$

el total de gases será entonces $1480.45 \text{ m}^3 \text{ AIRE-SO}_2/\text{h}$.

$$(1480.45 \text{ m}^3/\text{h}) \times (1.58 \text{ g/l}) \times (1000 \text{ l}/1 \text{ m}^3) \times (1 \text{ kg}/1000 \text{ g})$$

$$g = \frac{2339.12 \text{ kg AIRE-SO}_2/\text{h}}{}$$

área de flujo = (gas que asciende) / (G del modelo) = g/G

$$A = \frac{(2339.12 \text{ kg/h})}{(2172.78 \text{ kg/h m}^2)} = 1.08 \text{ m}^2$$

despejando el diámetro nos da $D_e = 1.17 \text{ m}$

el diámetro de la torre será entonces $D_t = 1.17 \times 1.11$

Diámetro de la torre 1.30 m .

b) Cálculo de la altura de la zona empacada.

Para este cálculo se aplicó el criterio de que la columna debe mantener la misma relación entre diámetro-altura que el modelo.

$$H = \frac{D_t}{0.43} \quad H = (130 \text{ cm}) / (0.43) = 302.33 \text{ cm}$$

Altura de la zona empacada = 300 cm .

c) Cálculo del empaque.

Material de empaque.- Se considera que puede ser de cualquier tipo, siempre que cumpla con el requisito de proporcionar el mismo volumen libre que el empaque del modelo. En tablas de especificaciones para diferentes tipos de empaques comerciales (Fig. 10), se puede ver que los anillos rasching de 5.08 cm (2 pulgadas de diámetro nominal) cumplen con este requerimiento; diámetro que además satisface el principio de que "en una columna empacada, el diámetro del empaque no debe ser mayor que 1/16 del diámetro de la misma".

De los cálculos y consideraciones anteriores se obtienen las siguientes dimensiones del prototipo de la torre para la obtención de Monosulfito de Amonio:

Diámetro de la torre	1.30 m
Area transversal de la torre	1.33 m ²
Altura de la zona empacada	3.00 m
Volumen de la zona empacada	3.99 m ³
Diámetro del empaque	5.08 cm
Volumen libre del empaque	74.00 %

VI.- EXPERIENCIAS A NIVEL SEMICOMERCIAL

Una vez que se agotaron las posibilidades de experimentación tendientes a establecer las condiciones de operación en el modelo de laboratorio y se fijaron las dimensiones del prototipo, se presentó la oportunidad de que una compañía privada ofreciera sus instalaciones para operar una torre de absorción de escala semicomercial. En dicho equipo, se estudio el comportamiento de las variables establecidas en la etapa anterior, además se pudo adquirir conocimiento, manejo y control de un equipo industrial.

El equipo después de reacondicionarse (Fig. 11) quedó integrado como sigue:

1.- Torre empacada

Altura total	5.00 m
Altura empaque	3.00 m
Diámetro	0.96 m
Empaque anillos rasching	1.5 - 2.0 in

2.- Generador de SO₂

Capacidad de azufre quemado	10.0 ton/día (se usó una derivación).
Temperatura de operación	800-900 °C
Concentración de gases de salida	8.0 % SO ₂

3.- Cambiador de calor

Tipo de cambiador		doble tubo
Temperatura de gases	entrada	500 °C
	salida	60 °C
Fluido de enfriamiento		Agua

4.- 2 Bombas

Capacidad 3 HP

5.- 2 Tanques de almacenamiento cerrados

Capacidad 5.3 y 20.0 m³

6.- Controles

Potenciómetro manual

Termómetro

Rotametros

Válvulas.

Este equipo resultó en términos generales, bastante cerca no al deseado, excepto en:

- a.- Concentración de los gases de combustión, ya que debido a necesidades propias del proceso en operación (planta de H₂SO₄), no pudo ser modificada.
- b.- La temperatura de entrada de los gases a la torre, que debido a la baja eficiencia del cambiador de calor de doble tubo, no pudieron ser enfriados más abajo de 60 °C.

c.- Presencia de óxidos de fierro; como el equipo estuvo mucho tiempo fuera de servicio, la torre presento in crustaciones de óxido de fierro que catalizaron la for mación de sulfatos.

Atendiendo a todas las consideraciones anteriores, se proce dio a la realización de la prueba, con los resultados siguientes:

NH ₃ total inicial	56.90 g/l
NH ₃ total final	33.78 "
NH ₃ libre	14.88 "
(NH ₄) ₂ SO ₃	34.80 "
(NH ₄) ₂ SO ₄	33.77 "
NH ₃ perdido	40.63 %
pH final	9.75 -

Una pequeña cantidad de este licor, fué utilizado para reali zar pruebas de pulpeo, en las cuales se varió la relación de baño es tablecida, debido a la baja concentración de Monosulfito de Amonio en solución, dichas pruebas resultaron altamente satisfactorias, como se ve en las características de la pulpa así obtenida, al compararlas con las de una pulpa producida con un licor generado en la torre de laboratorio (Fig. 12).

La mayor parte de la solución de Monosulfito de Amonio, - se dejo almacenada en un tanque cerrado de fierro (altamente oxidado

e incrustado) por 20 días, sufriendo una oxidación de más del 60% de sulfito a sulfato, esto era de esperarse, de acuerdo a la parte - a) Cap. IV de este trabajo (Fig. 8).

VII.- CONSIDERACIONES DE ORDEN ECONOMICO

Antes de emitir cualquier tipo de conclusiones, es necesario presentar algunas consideraciones de orden económico relacionadas con el proceso de obtención de pulpas al Monosulfito de Amonio (5).

- 1.- Sobre la base de la que la obtención de pulpas celulósicas por este proceso es técnicamente posible, su factibilidad económica dependerá de que las materias primas (bagazo, azufre y amoníaco) se puedan conseguir a precios razonablemente adecuados.
- 2.- Por lo que respecta al bagazo de caña, ya está bien establecido que su costo está en función de su poder calorífico, de sus costos de desmedulado, transporte, almacenamiento y manejo.
- 3.- Siendo México un país productor de azufre, inclusive fuerte exportador, la adquisición de esta materia prima no debe significar problema económico alguno.
- 4.- En lo referente al amoníaco, su precio dependerá del valor que se le quiera dar al gas natural del cual se obtiene, en otras palabras, sólo los países productores de petróleo tienen la posibilidad de disponer de amoníaco a precios relativamente bajos y México es uno de ellos.

5.- Las pulpas celulósicas de bagazo, cruda y blanqueada, hasta ahora obtenidas en LANFI por el proceso al Monosulfito de Amonio, tienen una calidad cuando menos similar, a la de las correspondientes pulpas comerciales de bagazo obtenidas en México por el proceso a la sosa (Fig. 12). Merced a esta similitud, es factible hacer un balance de costos de pulpa, por concepto de reactivo y rendimientos, comparativo entre los dos procesos.

a) Proceso a la sosa.

12 % NaOH/materia prima seca

60 % Rendimiento

2.10 \$/Kg NaOH (*)

para procesar una tonelada de bagazo se necesitan 120 kg de NaOH.

$$(120 \text{ kg}) \times (2.10 \text{ \$/kg}) = 252.00 \text{ \$/ton de bagazo}$$

$$(252.00 \text{ \$/ton de bagazo}) \times (1 \text{ ton de bagazo}/0.60 \text{ ton de pulpa}) =$$

$$\underline{420.00 \text{ \$/ton de pulpa.}}$$

b) Proceso al Monosulfito de Amonio.

23% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ /materia prima seca

65% Rendimiento

1.50 \$/kg de NH_3 (*)

0.53 \$/kg de S

$$\begin{aligned} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 & \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \\ 34 \text{ kg NH}_3 + 32 \text{ kg S} & \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} 116 \text{ kg } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \\ 34 \times 1.50 & = 51.00 \\ 32 \times 0.53 & = \frac{16.96}{67.96} \\ 116 \text{ kg} & \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} 68.00 \$ \\ 1 \text{ kg} & \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \times \quad \times = 0.586 \text{ \$/kg } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \\ \text{para procesar una tonelada de bagazo se necesitan} & \text{---} \\ 230.0 \text{ kg de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 & \\ (230 \text{ kg}) \times (0.586 \text{ \$/kg}) & = 135.00 \text{ \$/ton de bagazo} \\ (135 \text{ \$/ton de bagazo}) \times (1 \text{ ton de bagazo}/0.65 \text{ ton de} & \\ \text{pulpa}) & = \\ & \quad \quad \quad \underline{208.00 \text{ \$/ton de pulpa.}} \end{aligned}$$

(*) precios del 19 de septiembre de 1975.

- 6.- Cuando se producen pulpas a la sosa, las fábricas --
pequeñas compran el reactivo, y éste, sólo incremen-
ta su costo por concepto de almacenamiento.
- En el caso de que se utilizara Monosulfito de Amonio,
una fábrica de pulpa tiene que considerar una inver--
sión en equipo de generación de SO₂, en equipo de al-
macenamiento de NH₃ y por supuesto en una torre de
absorción.

Sin embargo, de acuerdo con el diferencial de precios, no es de dudarse el recomendar tales inversiones.

A mayor abundamiento, las susodichas inversiones - representan un mínimo del total de una planta de pulpa.

VIII.- CONCLUSIONES

- 1.- El diseño de la torre de absorción permite asegurar que sus dimensiones son pequeñas y por lo tanto su costo muy bajo.
- 2.- La planta generadora que suministrará dióxido de azufre a la torre, tiene costos ya establecidos, que demuestran que la inversión por este concepto es relativamente pequeña. - Lo mismo puede decirse de la inversión de los tanques de almacenamiento de NH_3 líquido.
- 3.- Como la experimentación con una torre a nivel semicomercial, permitio aclarar las incógnitas respecto al manejo del licor blanco de Monosulfito de Amonio se concluye que no existirá ninguna dificultad técnica insalvable en la producción de licor blanco y por lo tanto en la obtención de pulpas celulósicas al Monosulfito de Amonio.

IX.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Rojas Gutiérrez, Rafael. - Rendón R.P.
Proceso al Monosulfito de Amonio para la obtención de pulpas celulósicas y nutrientes orgánicos.
A.T.C.P. Vol. IX-Núm. 5.
- 2.- Ingruber, V.O.
Chemical equilibrium in heated sulphite solutions
Pulp and Paper Mag. of Canada.
1965, 66 (4) T-215, T-228.
- 3.- F.F. Bishop - J. F. Honstead
Ammonia-base sulphite pulping liquors.
Their preparation and analysis.
T.A.P.P.I. Vol. 34 Núm. 7 July 1951. pags. 318-323
- 4.- Partington J. R.
A textbook of inorganic chemistry.
McMillan and Company
London, 1950.
pags. 466-467.
- 5.- Proceso (al Monosulfito de Amonio) con menores problemas de contaminación para la obtención de pulpas celulósicas.

LANFI - Quím. Rafael Rojas Gutiérrez, Director General;
Ing. Salvador Carrasco Narro, Director Técnico;
Ing. Jorge A. Castañares Alcalá, Jefe Depto. Celulosa y Papel.

Bernabé Garrido Yáñez y Francisco Gómez Serrano Investigadores.
- (Resumen del trabajo técnico presentado en noviembre de - 1974, en Sao Paulo, Brasil, en la VII Reunión Anual de la Asociación Brasileña de Celulosa y Papel, ABCP).
- 6.- Roy P. Whitney - S. T. Han
Desing basis for ammonia-base sulphite raw-acid towers.
T.A.P.P.I. Vol. 35 Núm. 12 December 1952.
pags. 569-576.

- 7.- T.A.P.P.I.
"Testing methods recommended practices specifications of"
155 East 44th street, New York, 17 N. Y. 1974.

X.- APENDICE

RECUPERACION EN LOS PROCESOS
MAS GENERALIZADOS

PROCESO	KRAFT	SOSA	BISULFITO
Recuperación de Orgánicos	Ligninas Tall- Oil Aguarrás		Levaduras Nutrientes Orgánicos Estabilizadores Lignosulfonatos Cargas para plásticos Carbón Activado
Recuperación de Reactivos	Na ⁺	Na ⁺	Mg ⁺⁺ Na ⁺ NH ₃

Fig. 1

SOLUBILIDADES DE NH₃ Y SO₂ EN H₂O

TEMP.	SOLUBILIDADES (g/100 ml)	
°C	SO ₂	NH ₃
0	20.7	42.3
5	17.7	37.9
10	15.0	35.3
15	12.6	32.1
20	10.7	29.6
25	9.0	26.7
30	7.51	23.7
35	6.28	20.9
40	5.28	18.4

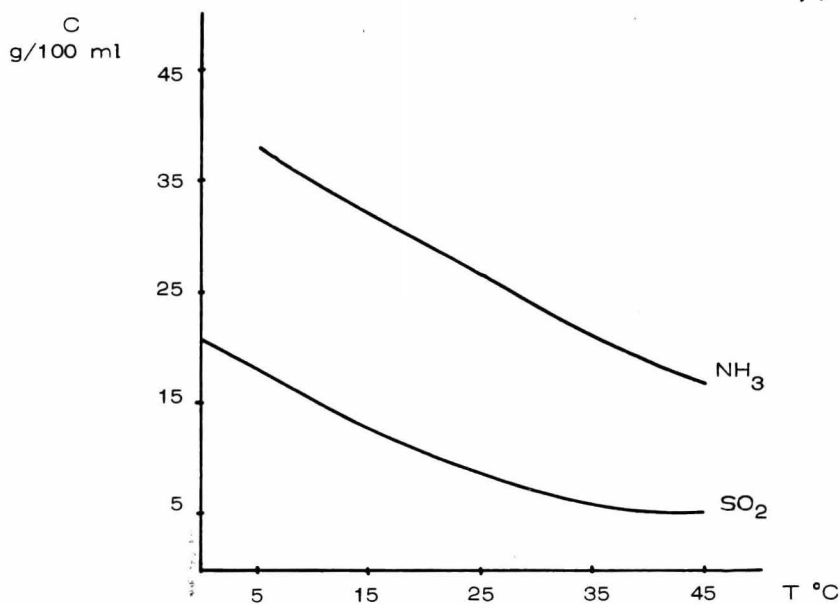


Fig. 2

COMPUESTOS FORMADOS EN EL SISTEMA $\text{SO}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ A

DIFERENTES pHs.

pH	Iones presentes	Compuestos presentes
Mayor de 7.9	NH_4^+ , OH^- , $\text{SO}_3^{=}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ y NH_4OH libre (zona de la base libre)
4.2 a 7.9	$\text{SO}_3^{=}$, HSO_3^-	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_3 (zona del SO_2 combinado)
Menor de 4.2	H^+ , HSO_3^-	NH_4^+ HSO_3^- y SO_2 libre (zona del SO_2 libre)

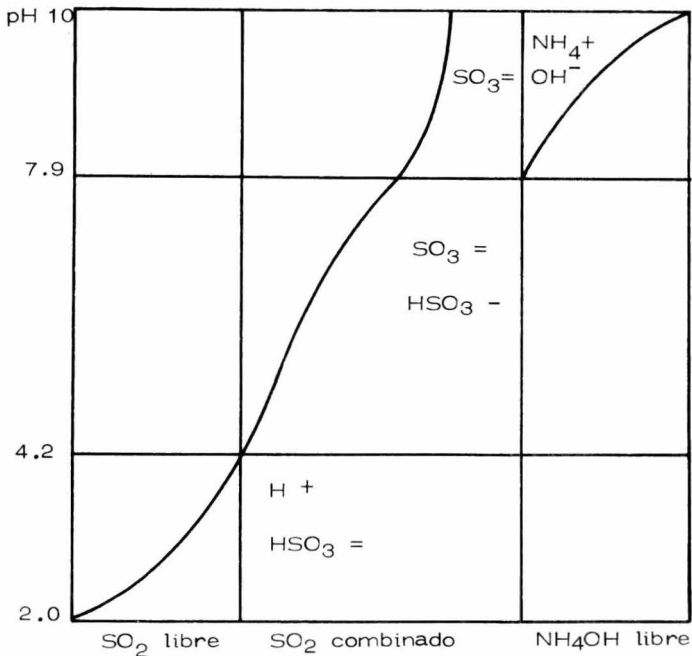
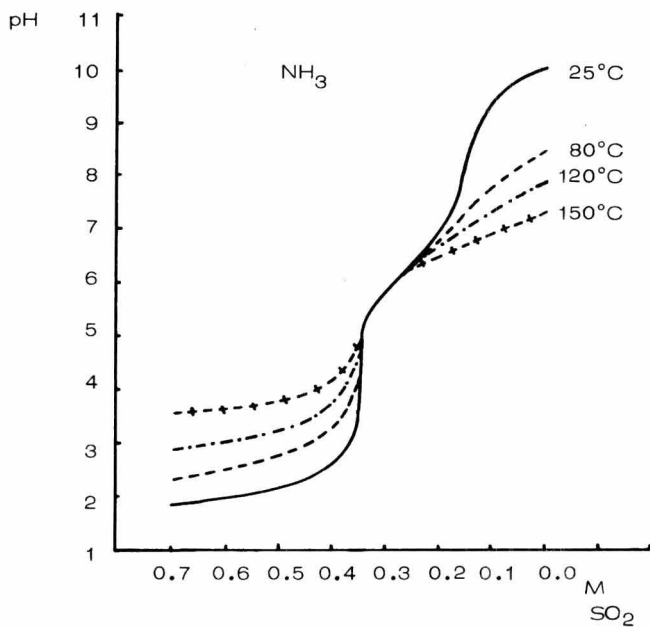
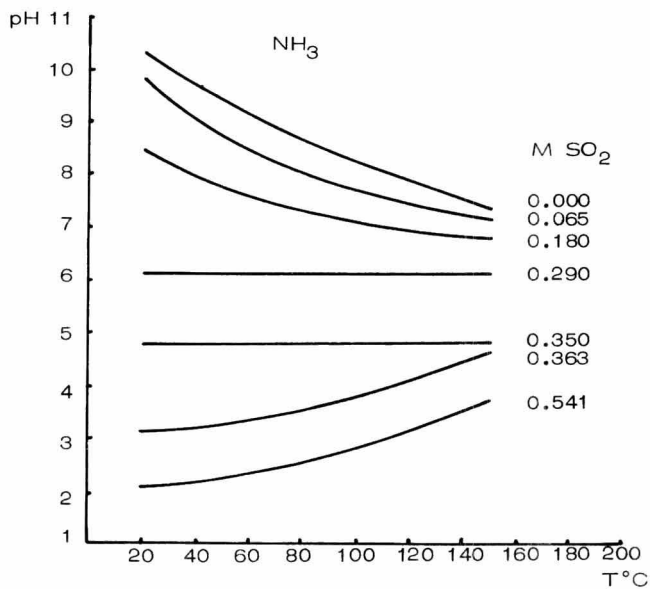


Fig. 3



SISTEMA
 $SO_2-NH_3-H_2O$

0.344 N NH_3
 1.10% SO_2
 combinado



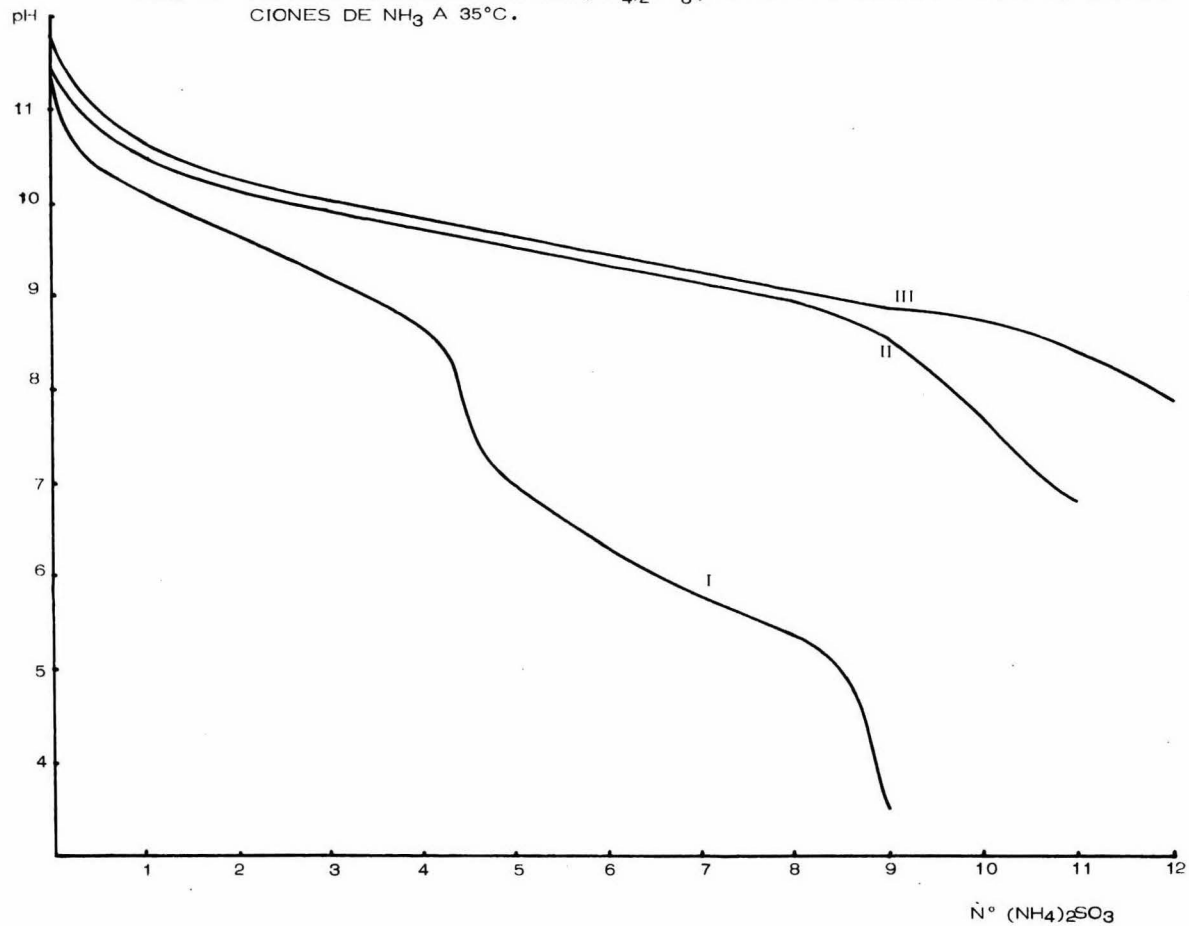
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE EL pH

Fig. 4

pH CONTRA CONCENTRACION DE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, EN
 SOLUCIONES DE VARIAS CONCENTRACIONES
 DE NH_3 A 35°C

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ N°	g/l	I	II	III
		3.0% NH_3 pH	6.0% NH_3 pH	8.0% NH_3 pH
0	0	11.30	11.40	11.75
1	33.23	10.15	10.50	10.65
2	66.46	9.65	10.10	10.33
3	99.69	9.20	9.95	10.06
4	132.92	8.70	9.75	9.85
5	166.15	7.00	9.55	9.66
6	199.38	6.35	9.35	9.46
7	232.61	5.80	9.20	9.26
8	265.84	5.40	8.95	9.10
9	299.06	3.50	8.55	8.90
10	332.29	- - -	7.75	8.73
11	365.73	- - -	6.85	8.43
12	398.75	- - -	- - -	7.90

FIG. 6 CONTRA CONCENTRACION DE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, EN SOLUCIONES DE VARIAS CONCENTRACIONES DE NH_3 A 35°C .



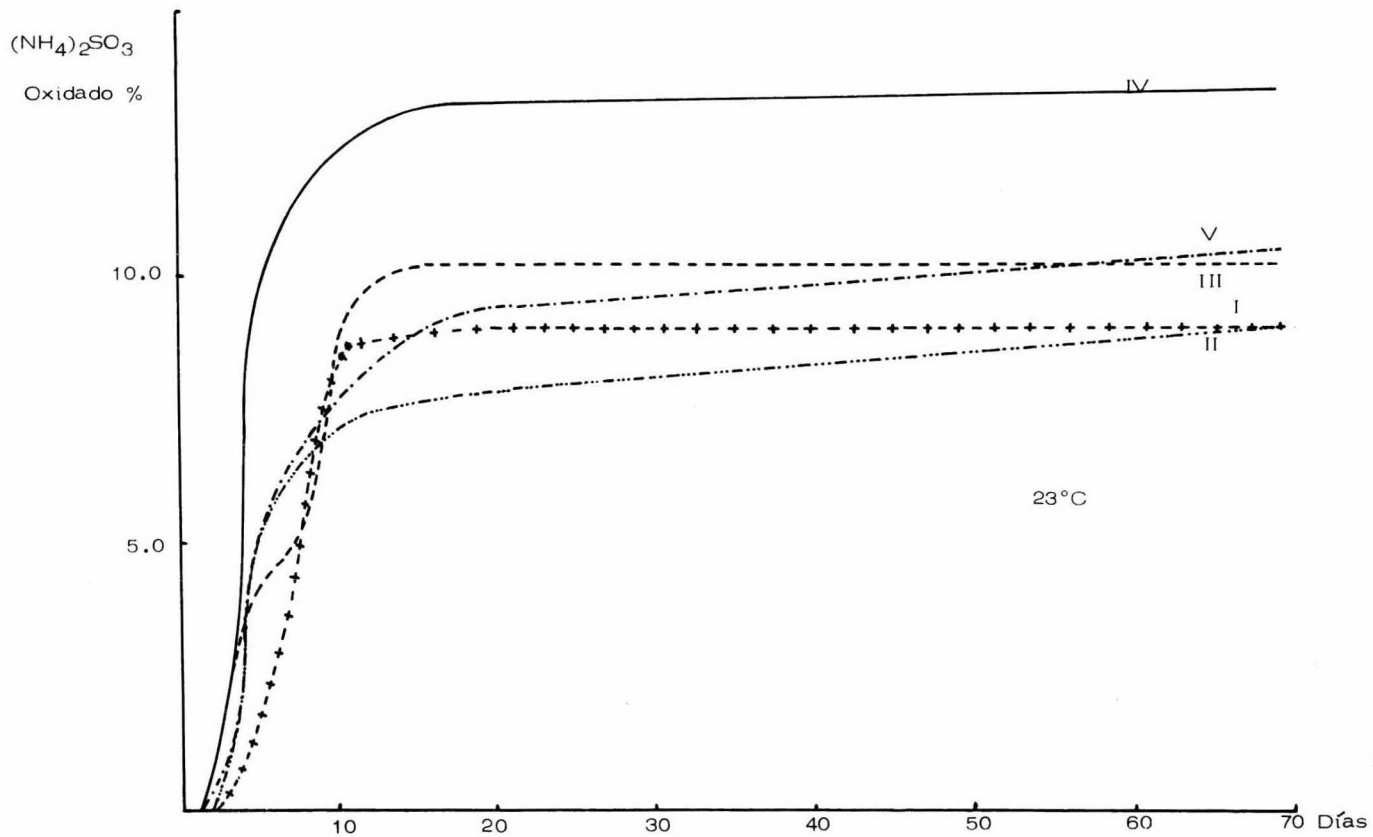
ANALISIS DE LICOR DE COCIMIENTO

			Como NH_3	
NH_3 total inicial	37.0915	g/l	37.0915	g/l
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	73.0750	"	21.4185	"
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.5722	"	0.6626	"
NH_3 total final	35.8190	"	35.8190	"
NH_3 libre	13.7379	"	13.7379	"
NH_3 pérdida	3.4300	%	- - - -	
pH	9.8000	"	- - - -	

PORCENTAJES RESPECTO AL $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

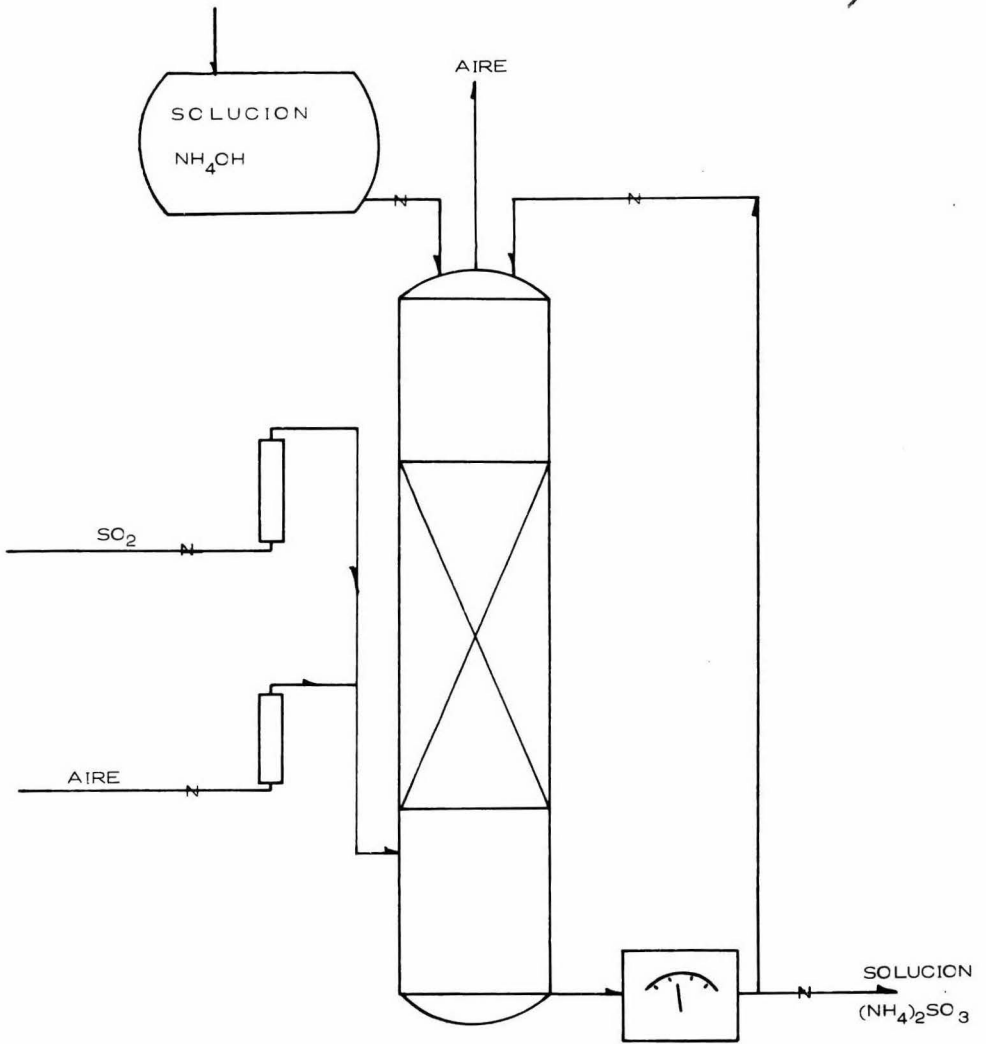
NH_3 libre	18.7997	%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	3.5199	"
SO_2 oxidado a sulfato	3.0004	"

Fig. 7



CURVAS DE OXIDACION DE (NH₄)₂SO₃ a (NH₄)₂SO₄

Fig. 8



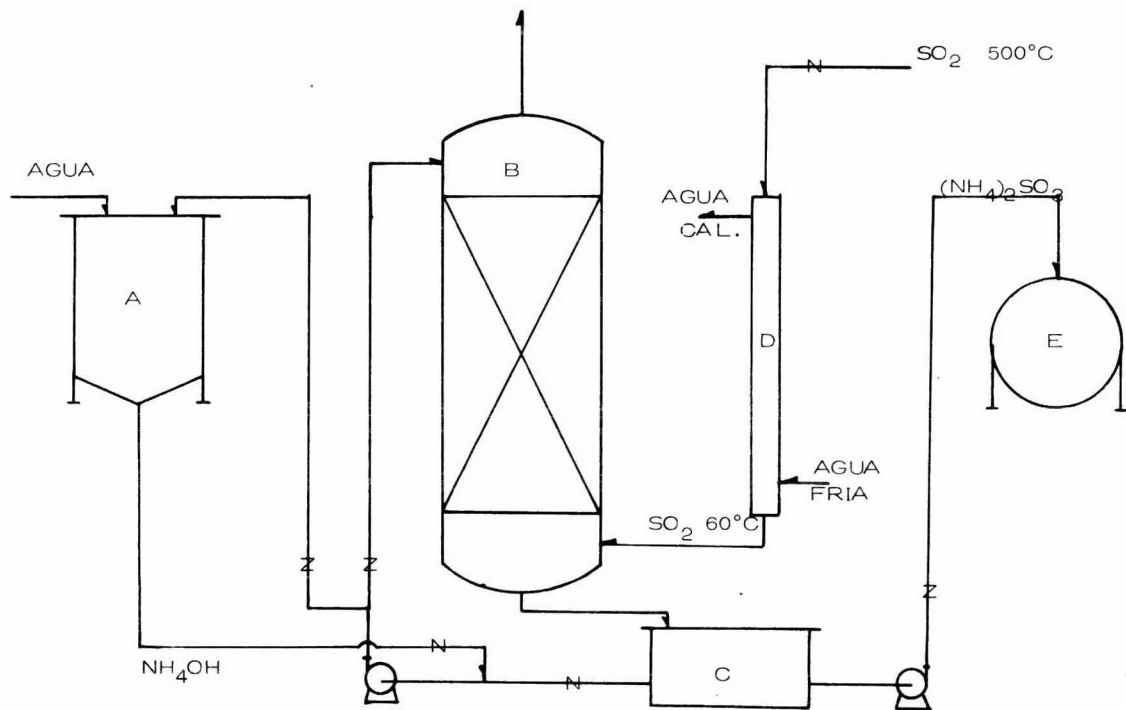
EQUIPO DE LABORATORIO

Fig. 9

CARACTERISTICAS DE EMPAQUES COMERCIALES

DIAMETRO NOMINAL	DIAMETRO EXTERIOR	LONGITUD	ESPESOR DE PARED	NUMERO DE PIEZAS	PESO DEL EMPAQUE	ESPACIO LIBRE	SUPERFICIE. POR VO LUMEN. ²
in	in	in	in	ft ³	lb/ft ³	%	ft ² /ft ³
Rasching Rings							
1	1	1	1/8	1350	40	73	58
2	2	2	1/4	162	37	74	28
3	3	3	3/8	48	40	74	19
Single-Spiral Tiles							
3	3 1/4	3	5/16	63	60	58	40
4	4	4	3/8	31	61	60	32
6	6	6	1/2	9	59	66	21
Triple-Spiral Tiles							
3	3 1/4	3	5/16	63	69	50	50
4	4	4	3/8	31	65	53	40
6	6	6	1/2	9	68	60	24
Cross-Partition Rings							
3	3	3	3/8	74	73	47	41
4	4	4	7/16	31	81	45	30
6	6	6	5/8	9	70	53	20

Fig. 10



- A Almacén de amoníaco
- B Torre empacada
- C Tanque distribuidor
- D Cambiador de calor
- E Almacén del MSA generado.

EQUIPO INDUSTRIAL EXPERIMENTADO Fig. 11

		A	B	C
RENDIMIENTO	%	64.16	66.80	58.00
N° K ₂ Cr ₂ O ₇	-	13.75	15.65	14.30
CANADIAN STD FREENESS	ml	571	604	497
PESO ESPECIFICO APARENTE	g/cc	0.64	0.65	0.63
FACTOR EXPLOSION	-	25.28	22.45	15.00
LARGO RUPTURA	m	5597	4860	3452
ELONGACION	%	1.89	2.50	1.90
FACTOR RASGADO	-	51.52	48.16	53.30
FACTOR DOBLEZ	dd/PBSE	8.03	4.45	2.40
INDICE LONGITUD FIBRA	g	- - -	0.51	0.45
OPACIDAD PHOTOVOLT	%	89.70	86.63	89.70
BLANCURA PHOTOVOLT	%	37.50	41.30	37.40

- A Digestión MSA realizada con licor generado en torre de laboratorio.
- B Digestión MSA realizada con licor generado en prueba semicomercial.
- C Digestión NaOH proceso comercial.

Las pruebas están efectuadas de acuerdo con los métodos TAPPI.