

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN Y RECUPERACIÓN DE
ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN PLANTAS DE
ÁCIDO NÍTRICO

T E S I S D O C T O R A L

por

José Ignacio ZUBIZARRETA ENRIQUEZ

Ingeniero Industrial por la E.T.S. de I.I. de Madrid

MADRID, Enero de 1991

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN Y RECUPERACIÓN DE
ÓXIDOS DE NITRÓGENO EN PLANTAS DE
ÁCIDO NÍTRICO

por

José Ignacio ZUBIZARRETA ENRIQUEZ

Ingeniero Industrial por la E.T.S. de I.I. de Madrid

Director de la Tesis: Dña. M^a Encarnación Rodríguez Hurtado

Madrid, Enero de 1991

TRIBUNAL ENCARGADO DE JUZGAR LA TESIS DOCTORAL

Presidente: D. Juan Miró Chavarría

Vocales: D. Segundo Jiménez Gómez
D. Juan Andrés Legarreta Fernandez
D. Luis Salvador Martínez

Vocal Secretario: D. Eugenio Muñoz Camacho

CALIFICACION OBTENIDA: _____

RESUMEN

En esta Tesis se propone un nuevo proceso de eliminación y recuperación de gases nitrosos procedentes de gases efluentes de plantas de ácido nítrico mediante absorción con ácido sulfúrico en circuito cerrado.

Mediante los datos obtenidos en plantas piloto, se estudia teóricamente la absorción y desorción de los óxidos de nitrógeno en el medio sulfúrico con especial énfasis en la absorción, mediante aplicación de la teoría de la transferencia de materia con reacción química. Se determinan los parámetros fundamentales que definen el fenómeno y se obtiene el modelo matemático que mejor ajusta los resultados. Asimismo, se define el proceso final con balances de materia y energía, geometría y diseño de los equipos necesarios. Se realiza una estimación de la inversión de la planta final así como de los costes operativos en su aplicación a la situación real de una planta industrial.

Se presentan los datos obtenidos de dos plantas piloto, la primera para 150 Nm³/h de gas de proceso de entrada con un contenido de hasta 4.000 ppm NO_x y la segunda para 1.500 Nm³/h.

Los resultados se representan gráficamente y se utiliza el ajuste estadístico por mínimos cuadrados para la obtención de los parámetros fisicoquímicos relevantes comparándolos con estimacio-

nes o valores similares de la bibliografía.

El modelo matemático obtenido permite el diseño de un diagrama de flujo de aplicación a una planta industrial de 45.000 Nm³/h así como las características geométricas principales de los equipos que definen el proceso.

Se presentan los resultados de la evaluación de los materiales metálicos adecuados a estos sistemas en función de los datos recogidos de probetas de corrosión en las plantas piloto.

Finalmente se realiza una estimación del coste de la inversión de la planta en base a ofertas recibidas de suministradores de bienes de equipo y se evalúa el coste operativo del proceso en base a los consumos específicos y costes típicos de materias primas y servicios, permitiendo discutir la economía del proceso.

Como resumen se puede decir que la aportación innovadora y original de este proceso químico objeto de tesis doctoral estriba en conseguir:

a) Un nuevo procedimiento anticontaminante no realizado industrialmente hasta ahora que permite resolver un viejo problema pendiente de la tecnología química: la descontaminación de las plantas de ácido nítrico a un coste prácticamente nulo ya que el coste de operación es en la práctica igual o inferior al del ácido nítrico equivalente recuperado, cumpliendo con la legisla-

ción de niveles de emisión de gas de chimenea.

b) Una nueva vía de ataque para reducir la emisión de óxidos de nitrógeno en centrales térmicas y otros procesos de combustión mediante adaptación de este procedimiento para absorber adicionalmente todo o parte del anhídrido sulfuroso, produciendo como subproductos ácido nítrico y ácido sulfúrico.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea agradecer expresamente a la empresa FESA Fertilizantes Españoles S.A. (ex ERT-Fertilizantes), la confianza depositada en el mismo y las facilidades para la realización y publicación de esta Tesis.

Asimismo desea hacer extensivo su reconocimiento a todo el equipo de personas del Centro de Investigación de FESA en Huelva y de la Factoría de Tablada en Sevilla que colaboraron y trabajaron con gran esfuerzo en la consecución de este nuevo proceso.

INDICE

1.- <u>INTRODUCCION.</u>	1
1.1.- Generalidades.	1
1.2.- Objetivos de esta Tesis.	5
2.- <u>REVISION DE LOS PROCESOS EXISTENTES.</u>	7
2.1.- Absorción extendida con agua.	7
2.2.- Reducción catalítica (selectiva y no selectiva).	10
2.2.1.- Catálisis no selectiva	11
2.2.2.- Catálisis selectiva	12
2.3.- Adsorción.	16
2.4.- Absorción fisicoquímica.	18
2.4.1.- Soluciones alcalinas puras.	19
2.4.2.- Soluciones alcalinas con agente oxidante.	20
2.4.3.- Soluciones alcalinas con agente reductor.	22
2.4.4.- Soluciones con compuestos ferrosos.	24
2.4.5.- Soluciones con carácter ácido.	26
2.4.6.- Otras soluciones.	27
3.- <u>PROCESO ELEGIDO.</u>	29
3.1.- Antecedentes históricos.	30
3.2.- Descripción del proceso.	35

4.- <u>MATERIAL Y METODOS EMPLEADOS.</u>	46
4.1.- Diseño y operación de la primera planta piloto.	47
4.1.1.- Diseño de la planta piloto.	48
4.1.2.- Operación de la planta piloto.	52
4.1.3.- Discusión de resultados primera prueba.	54
4.1.4.- Conclusiones de la primera prueba.	63
4.1.5.- Segunda prueba, a presión.	64
4.1.6.- Discusión de resultados segunda prueba.	66
4.2.- Diseño y operación de la segunda planta piloto.	67
4.2.1.- Diseño de la planta piloto.	68
4.2.2.- Operación de la planta piloto.	71
4.2.3.- Discusión de resultados.	72
4.3.- Equipo de Trabajo para la operación de las unidades.	78
4.4.- Metodología y equipo de laboratorio empleado.	79
4.4.1.- Medios empleados.	81
5.- <u>RESULTADOS OBTENIDOS.</u>	83
5.1.- Listado de los datos obtenidos.	83
5.2.- Representación gráfica de resultados.	90
5.3.- Análisis y transformación de los datos.	92
6.- <u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS.</u>	100
6.1.- Teoría de la transferencia de materia con reacción química.	100
6.2.- Aplicación de la teoría a las pruebas efectuadas.	103

6.3.- Modelo final de cálculo del absorbedor.	117
7.- <u>PROYECTO DE PLANTA FINAL.</u>	122
7.1.- Introducción.	122
7.2.- Especificación de la planta y servicios.	123
7.2.1.- Bases de diseño.	123
7.2.1.1.- Capacidad de la planta.	
7.2.1.2.- Condiciones del emplazamiento.	
7.2.2.- Especificación de gases de salida y condensados.	124
7.2.2.1.- Gas de salida a Cambiador de gas de cola F-2.	
7.2.2.2.- Condensados ácidos procedentes del separador.	
7.2.2.3.- Condensados ácidos procedentes del lavador.	
7.2.2.4.- Acido nítrico concentrado de la instalación de desnitración Schott.	
7.2.2.5.- Gas concentrado en nitrosos a absorción.	
7.2.3.- Especificaciones de materias primas y servicios auxiliares.....	129
7.2.3.1.- Especificaciones de materias primas en límite de batería.	
7.2.3.1.1.- Gas de entrada.	
7.2.3.1.2.- Acido sulfúrico (compensación de pérdidas).	

7.2.3.1.3.- Aire de proceso (Salida del compresor planta de nítrico)	
7.2.3.2.- Especificaciones de servicios auxiliares.	
7.2.3.2.1.- Vapor.	
7.2.3.2.2.- Agua de proceso para lavador.	
7.2.3.2.3.- Agua de refrigeración.	
7.2.3.2.4.- Aire de instrumentos.	
7.2.3.2.5.- Electricidad.	
7.2.4.- Consumos específicos y necesidades de personal.	138
7.2.4.1.- Consumos.	
7.2.4.2.- Personal.	
7.3.- Descripción del proceso.	140
7.4.- Diagramas de proceso y balances de materia y energía.	147
7.5.- Diagramas de tuberías e instrumentos.	149
7.6.- Lista de equipo principal.	152
7.7.- Especificaciones del equipo.	153
7.8.- Lista de instrumentos.	166
7.9.- Lista de motores.	169
7.10.- Estimación de la inversión necesaria.	170
7.11.- Coste del nítrico extra recuperado.	171
8.- <u>CONCLUSIONES.</u>	172
8.1.- Resultados obtenidos y aplicaciones.	172
8.2.- Ventajas diferenciales del nuevo proceso.	174

8.3.-	Posibilidad de nuevas investigaciones.	176
8.4.-	Resumen de conclusiones y objetivos alcanzados.	177
9.-	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	180
10.-	<u>APENDICES.</u>	194
10.1.-	Apéndice I.- Fotografías de la planta piloto.	195
10.2.-	Apéndice II.- Programa en BASIC de resolución general de las ecuaciones diferenciales que definen el comportamiento del absorbedor de NO _x	198
11.-	<u>CURRICULUM VITAE DEL AUTOR.</u>	202

NOMENCLATURA

F	Coeficiente volumétrico función de la temperatura, $(\text{m}^3) (\text{bar}^2) (\text{g}/\text{m}^3)^{1/2}$.
P	Presión absoluta, bar o atm abs.
[NO _x]	Concentración de gas nitroso en salida de absorción, g/m^3 a 20°C y 1 bar abs.
[NO]	Concentración de óxido nítrico en la interfase, moles/m^3 .
[NO ₂]	Concentración de óxido nitroso en la interfase, moles/m^3 .
NTU	Número de unidades de transferencia de materia, adimensional
HTU	Altura de una unidad de transferencia, metros.
h	Altura efectiva de relleno en la torre o columna, metros.
k _G	Coeficiente de transferencia de materia para la fase gaseosa, $\text{Kmol}/(\text{h}) (\text{m}^2) (\text{atm})$.
k _L	Coeficiente de transferencia de materia para la fase líquida, $\text{Kmol}/(\text{h}) (\text{m}^2) (\text{atm})$.
Y _{BM}	Factor de corrección del efecto de gas inerte, siendo igual a la media logarítmica de la concentración total de gas inerte entre la fase global y la película, adim.
k _G [*]	Coeficiente global de transferencia de materia para ambas fases, $\text{Kmol}/(\text{h}) (\text{m}^2) (\text{atm})$.

$k_L^0 = D/y_0$	Coeficiente de transferencia de materia para la absorción y difusión sin reacción en la fase líquida, $\text{Kmol}/(\text{h})(\text{m}^2)(\text{atm})$.
δ	Densidad molar del líquido, Kmol/m^3 .
δ_L	Densidad del líquido, Kg/m^3 .
$\varepsilon = k_L/k_L^0$	Factor de amplificación de la transferencia en la fase líquida por causa de la reacción química, adim.
a	Superficie efectiva por unidad de volumen de relleno, m^2/m^3 .
k_I	Constante de velocidad de reacción de primer o pseudo primer orden, h^{-1} .
G	Flujo total de gas por sección de torre, $\text{Kmol}/(\text{h})(\text{m}^2)$.
H	Coeficiente de Henry de solubilidad media de los gases nitrosos en el líquido, $\text{Kmol}/(\text{m}^3)(\text{atm})$.
y	Fracción molar de componentes en fase gaseosa, adim.
x	Fracción molar de componentes en fase líquida, adim.
D_N	Difusividad media de los componentes nitrosos en la fase líquida, m^2/h .
D	Difusividad de componentes en una fase, m^2/h .
$c = \delta x$	Concentración molar de un componente en fase líquida, Kmol/m^3 .
y_0	Anchura de la película estacionaria en la interfase líquida, m.
W	Fracción en peso de componentes en fase líquida, adim.
K_1	Constante de equilibrio semiempírica gas-líquido de gases nitrosos en medio acuoso, atm^{-2} .

k	Coeficiente de velocidad de reacción de formación de ácido nitrosilsulfúrico en fase líquida, $\text{m}^3/(\text{Kmol})(\text{h})$.
k'	Coeficiente de velocidad de reacción inversa o de hidrólisis del ácido nitrosilsulfúrico en fase líquida, $\text{m}^3/(\text{Kmol})(\text{h})$.
r	Velocidad de reacción, $\text{Kmol}/(\text{m}^3)(\text{h})$.
$K_2 = k/k'$	Constante de equilibrio de la reacción de formación del ácido nitrosilsulfúrico.
H_G	Altura de transferencia debida a la resistencia de la fase gaseosa, m.
H_L	Altura de transferencia debida a la resistencia por difusión y reacción de la fase líquida, m.
$[\text{HNO}_2]$	Concentración molar de ácido nitroso, Kmol/m^3 .
$[\text{HNO}_3]$	Concentración molar de ácido nítrico, Kmol/m^3 .
$[\text{SO}_4\text{NOH}]$	Concentración molar de ácido nitrosilsulfúrico, Kmol/m^3 .
$[\text{H}_2\text{O}]$	Concentración molar de agua, Kmol/m^3 .
MW	Peso molecular medio de la fase gaseosa, Kg/Kmol .
C_p	Calor específico de la fase gaseosa, $\text{Kcal}/(\text{Kg})(^\circ\text{C})$.
c_L	Calor específico de la fase líquida, $\text{Kcal}/(\text{Kg})(^\circ\text{C})$.
Sc	Número adimensional de Schmidt, adim.
Pr	Número adimensional de Prandtl, adim.
T	Temperatura absoluta en grados Kelvin, $^\circ\text{K}$.
L	Flujo de líquido descendente por sección de torre, $\text{Kg}/(\text{m}^2)(\text{h})$.
ΔH_c	Variación de entalpía por condensación y dilución por el vapor de agua del medio líquido, Kcal/Kmol .

ΔH_R	Variación de entalpía por la reacción de formación del ácido nitrosilsulfúrico, Kcal/kmol.
ΔH	Variación de entalpía, Kcal/kmol.
m	Concentración molal de componentes en fase líquida, Kmol/kg de solución.
P_p	Presión parcial del vapor de agua en equilibrio con la fase líquida, atm.

Subíndices generales:

eq	Equilibrio
N	Componentes nitrogenados medios totales.
H	Componente H ₂ O.
H ₂ O	Componente agua.
HNO ₃	Componente ácido nítrico.
HNO ₂	Componente ácido nitroso.
SO ₄ NOH	Componente ácido nitrosilsulfúrico.
NO	Componente óxido nítrico.
NO ₂	Componente óxido nitroso.
corr	Valor corregido.
L	Fase líquida.

Superíndices generales:

1	Entrada a la columna. (También subíndice).
2	Salida de la columna. (También subíndice).
i	Interfase.
*	Equilibrio respecto a la composición de la otra fase.

1.- INTRODUCCION.

1.1.- **Generalidades.**

La depuración de los óxidos de nitrógeno está recibiendo cada día mayor atención debido a la intervención de estos compuestos en procesos atmosféricos de smog fotoquímico, lluvia ácida e incluso, según la altura, parecen interaccionar en la compleja cadena de reacciones que afectan o pueden afectar a la capa de ozono estratosférico (35). Todo ello hace y hará, en el futuro, que la presión legislativa sea cada vez mas exigente en lo relativo a los niveles de emisión.

En las plantas de ácido nítrico, las emisiones de óxidos de nitrógeno, aún siendo pequeñas si se las compara con la de las combustiones en general, y con las de las centrales térmicas en particular representan sin duda alguna un problema, tanto desde el punto de vista de la contaminación y del logro de los niveles marcados por la ley, como por suponer una disminución del rendimiento en la producción del ácido.

Todas las plantas de ácido nítrico actuales están basadas en la oxidación en fase gaseosa del amoníaco con el aire sobre un catalizador heterogéneo, generalmente una aleación de platino y rodio, para formar óxido nítrico (NO); una oxidación posterior más intensa y a menor temperatura produce dióxido de nitrógeno (NO₂) que, posteriormente, es absorbido principalmente a través de su dímero (N₂O₄) con agua para formar ácidos nítrico y nitro-

so. Ya que ambas reacciones, de oxidación del amoníaco y de absorción con agua de los óxidos (NO_2 y N_2O_4) están influenciadas sobremanera por la presión, los diseños de las plantas se caracterizan por la presión en la que operan dichas dos etapas de oxidación y absorción (4).

El diseño de ambas etapas tiene como objetivo principal permitir la producción de una alta concentración de ácido nítrico y en segundo lugar el de conseguir unos gases residuales relativamente libres de óxidos de nitrógeno (3). Este último objetivo se realiza adicionando lo que se conoce como "aire secundario" casi siempre después de la etapa de combustión catalítica del amoníaco en el quemador para no diluir dicho gas excesivamente lo que entrañaría reducir la temperatura requerida en la reacción. La adición de este aire secundario ayuda a conseguir mayor eficiencia. Si se añade poco se reduce la oxidación del NO a NO_2 al rebajar la presión parcial del oxígeno. Por otra parte, un exceso de aire secundario reduce la concentración molar de los óxidos de nitrógeno en el absorbedor, por dilución de los mismos, en detrimento de las reacciones de oxidación y absorción en aquél, conduciendo así también a pérdida de eficiencia.

Las plantas de alta presión modernas consiguen eficiencias de absorción muy por encima del 99 %.

Después de la absorción, el gas de cola, conteniendo principalmente nitrógeno, vapor de agua, oxígeno y óxidos de nitrógeno, se precalienta, enfriando la salida del quemador recuperándose así

el calor, y se expande en una turbina que recupera una parte de la energía de accionamiento del compresor de aire de la planta. El rango típico de concentraciones en el gas residual se presenta en la Tabla I.

Tabla I.- Rango típico de composiciones en un gas de cola.

Nitrógeno	95 - 99 %
Oxígeno	2 - 5 %
NOx	100 - 5000 ppmv
Otros (H2O, CO2, CO)	0 - 2 %

Este gas residual pese a su baja concentración, en general, en gases nitrosos, al mezclarse y diluirse con el aire ambiente a la salida de la chimenea resulta con frecuencia visible como un penacho amarillo rojizo característico. Esa visibilidad ha conducido, en parte, a legislaciones que han limitado las emisiones.

En plantas nuevas el absorbedor se puede diseñar de forma que se cumplan las reglamentaciones mas estrictas de manera que el gas de chimenea resulte prácticamente incoloro, con una presión de trabajo de 8 bar (70). Las plantas antiguas, por el contrario, fueron diseñadas en el pasado con presiones mas reducidas y mayores niveles de descarga de óxidos de nitrógeno a la atmós-

fera. La presión en una planta antigua no puede modificarse ya que ello entrañaría el rediseño de todos los equipos a presión sustituyéndolos por otros nuevos, es decir, en suma, la construcción de una nueva planta y el achatarramiento de la antigua.

Por lo tanto, la solución práctica es instalar equipo adicional que manteniendo la baja presión trate el exceso de NO_x en el gas de cola mediante un proceso viable.

En general hay cuatro tipos de procesos que pueden usarse para reducir las emisiones:

- Absorción extendida con agua.
- Reducción catalítica (selectiva y no selectiva).
- Adsorción.
- Absorción fisicoquímica.

La técnica desarrollada en esta Tesis corresponde al tratamiento de los gases con una solución concentrada de ácido sulfúrico y se puede agrupar, por lo tanto, dentro de la familia de procesos de Absorción fisicoquímica, señalados en último lugar.

1.2.- Objetivos de esta Tesis.

La fábrica que FESA (Fertilizantes Españoles S.A.) tiene en Tablada (Sevilla) necesitaba solucionar con urgencia el problema de emisión de óxidos de nitrógeno de su planta de ácido nítrico, que comprometía la viabilidad de aquél centro de trabajo cara a 1992.

De los procesos existentes, se seleccionó como más adecuado para la planta, un lavado alcalino de la firma ICI, con potasa disuelta en agua y formación de nitrato potásico, de posible venta como fertilizante y que reunía adicionalmente la ventaja de una baja pérdida de carga; exigencia ésta muy importante para el complejo, a fin de no reducir la capacidad de la instalación. Sin embargo, aparte del coste muy elevado de la inversión necesaria en la nueva planta, el proceso introducía unos altos costes operativos no compensados con la venta del producto, e incluso existían incertidumbres respecto a la posible compra, precio y disponibilidad de la potasa, materia prima esencial del proceso. Adicionalmente el proceso no garantizaba reducir la emisión por debajo de las 500 ppmv.

En esta Tesis se describen los resultados obtenidos en dos plantas piloto diseñadas y operadas por el autor según un proceso de absorción de óxidos de nitrógeno con ácido sulfúrico, cuya aplicación para este tipo de plantas de ácido nítrico es singular y no realizada que se sepa en el mundo.

El proceso químico se ha patentado (100) y en la Tesis se señalan, también, las variables fundamentales del proceso y su importancia relativa. Asimismo se discute a la luz de la teoría de la transferencia de materia con reacción química, el estudio y obtención de los parámetros fisicoquímicos básicos que permiten simular y escalar el proceso. Este desarrollo facilitó al autor la confianza en el diseño básico de la planta final que se describe también y de la que fue también responsable; planta, cuya construcción e ingeniería de detalle está en fase de desarrollo en la actualidad, estando pendiente la decisión de llevarla a cabo en 1991.

2.- REVISION DE LOS PROCESOS EXISTENTES.

A continuación se realiza una revisión de los principales procesos de tratamiento de gases de cola.

2.1.- **Absorción extendida con agua.**

Esta técnica se basa en incrementar los volúmenes de absorción o equipos necesarios y en bajar las temperaturas de la absorción. Su desventaja está en que los volúmenes de torre necesarios para reducir la concentración de gases nitrosos crece fuertemente al reducirse ésta.

La estimación del tamaño necesario se puede deducir de la fórmula siguiente (3)

$$V = \frac{F}{P^2 [\text{NO}_x]^{1/2}}$$

donde V es el volumen necesario expresado en m³/Tm de NO₃H fabricado por hora, P es la presión en bar absolutas, y [NO_x] es la concentración de gas nitroso en salida expresado en g NO₃H/m³ de gas a 20 grados y 1 bar abs. La constante F varía con la temperatura como se presenta en la Tabla II (3).

Entre los procesos comercializados pueden citarse los siguientes:

- Weatherly, desarrollado por Weatherly Inc. en Atlanta (E.E. U.U.) que puede usarse para plantas nuevas y para el reacondicionamiento (revamping) de plantas antiguas. Utiliza agua refrigerada especial (2-7° C) obtenida mediante un equipo adicional de freón y requiere modificar el número de platos del absorbedor o incorporar una nueva torre. El método se aplica sólo a plantas que operan por encima de las 9 bar.

Existen unas decenas de plantas incorporando este proceso en el mundo (87).

-IPROCHIM denomina IAS (Intensive Absortion System) a su

Tabla II.- Coeficiente de la fórmula del volumen (3).

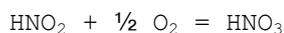
T °C	F
15	2.000
25	2.400
35	3.100
45	3.800

proceso de absorción extendida desarrollado en Rumania. Consiste en un diseño de torre de platos perforados que operan en régimen de espuma con lo que se consigue una mayor eficiencia aplicable al caso de plantas de la gama de media-alta presión, mediante la sustitución de los platos de la torre de absorción existente por

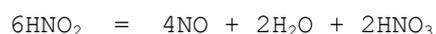
los de nuevo diseño (4).

-Rhône-Poulenc dispone de un proceso patentado denominado HEA (High Efficiency Absorption) que puede análogamente ser instalado tanto en plantas de nueva construcción, como formando parte de los cambios requeridos en el "revamping" de una planta existente para un mejor rendimiento o para cumplir los requisitos medioambientales.

El proceso se basa en favorecer el mecanismo de oxidación en fase líquida del NO_2H , no del NO en fase gaseosa que consume mucho espacio inútil en las torres de absorción convencionales según la ecuación:



Este compuesto, NO_2H , se forma por disolución del NO y NO_2 gaseosos y su combinación posterior con el agua en la fase líquida; y también se produce algo en la fase gaseosa por la misma reacción en menor proporción; y por otra parte contribuye a la formación del ácido nítrico a través de la cadena de reacciones siguiente:



siendo la segunda reacción la de formación del ácido nítrico a partir de la descomposición del ácido nitroso en la fase líquida.

De esta manera el ahorro que representa el espacio muerto que se rescata de las torres de absorción existentes se utiliza para aumentar la superficie específica gas-líquido y de esta manera se incrementa la absorción. El diseño del plato para promover ese contacto que implique una oxidación intensa del ácido nitroso permite así aumentar el rendimiento.

Aunque el proceso puede usarse sólo en plantas de alta-media presión, debe combinarse con un proceso de abatimiento catalítico, ya que no permite bajar económicamente de las 1.000 a 1.500 ppmv de NO_x a una presión de 3-4 bars (69).

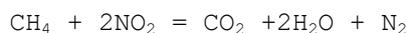
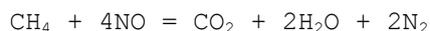
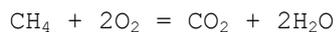
2.2.- Reducción catalítica (selectiva y no selectiva).

La reducción catalítica del gas de cola ha sido el método preferido y más extendido, tanto por razones históricas, ya que fue patentado por Fauser en 1924, como por su simplicidad y facilidad de implantación.

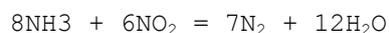
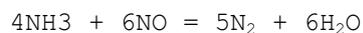
La técnica se basa en añadir un combustible, generalmente gaseoso, por debajo del límite de inflamabilidad a la corriente de gas de cola y hacerlo reaccionar sobre un catalizador de manera que se produzca nitrógeno y vapor de agua. En general además de reaccionar el combustible con los óxidos de nitrógeno, también reacciona con el oxígeno que les acompaña. En el caso de que la preferencia de la reacción sea la combinación con el oxígeno, el proceso se denomina "catalítico no selectivo", lo que significa

por lo tanto un mayor consumo de combustible.

Las reacciones que tienen lugar en un proceso no selectivo utilizando por ejemplo, metano como combustible son las siguientes:



Si, en cambio, se utiliza un tipo diferente de catalizador y como combustible amoníaco, las reacciones para esta catálisis selectiva resultan:



A continuación se revisan los principales procesos comerciales.

2.2.1.- Catálisis no selectiva.

En estos procesos el catalizador suele ser platino, pentóxido de vanadio, u óxidos de hierro o de titanio sobre un soporte adecuado. La cantidad de combustible necesaria es generalmente la estequiométrica necesaria para la reducción del oxígeno libre y combinado presente en la mezcla. Cualquier exceso aparecerá contaminando el efluente. Por otra parte se produce también monóxido de carbono e incluso ácido cianhídrico como polución

adicional. Es posible operar con defecto de combustible de manera que se produzca la eliminación del oxígeno libre y la parcial reducción de los óxidos de nitrógeno a NO, lo que permite decolorar el gas, sin reducir la emisión.

Entre los procesos comerciales se encuentran los siguientes:

-Weatherly, cuya unidad de abatimiento opera con una salida de 670-800°C que en muchos casos supera la permitida a la entrada de la turbina de expansión, por lo que se requiere uno o dos cambiadores de enfriamiento, uno de los cuales puede ser una caldera de recuperación (87).

-Du Pont, en cuyo proceso el gas de cola se precalienta, previo paso por un eliminador de gotas, por intercambio con la salida del reactor de dos lechos; el gas se divide en dos corrientes, una de las cuales entra en el primer lecho, y la segunda entra mezclada con el efluente del primero en el segundo lecho. En ambas entradas se mezclan las corrientes con gas natural antes de pasar por los lechos catalíticos (4).

2.2.2.- Catálisis selectiva.

En la catálisis selectiva se emplea comercialmente en exclusiva el amoníaco como combustible reductor. Ya que el oxígeno, en estos procesos, no tiene que ser consumido en la reacción, el consumo de combustible, en este caso amoníaco es menor que en los procesos catalíticos no selectivos. Además la temperatura es

menor, lo que resulta mas económico. El rango usual de temperaturas es de 250 a 300°C, aunque a veces puede ser tan alta como 400-500°C. De todas maneras, en contrapartida, estos procesos resultan caros de operación, por el alto precio del amoníaco; y existe un residual de este gas presente en el efluente que puede depositar sales amónicas en la turbina de cola con riesgo de explosiones; si la temperatura es inferior a la de sublimación del nitrato o nitrito amónicos a la presión de operación.

Entre los procesos comerciales destacan los siguientes:

-BASF empezó a investigar su proceso en los años 60 con una familia de catalizadores, inicialmente nobles (Pt, Pd, Rh, Ru) siendo finalmente en la actualidad pentóxido de vanadio sobre un soporte de alúmina el que considera mas adecuado. Opera a baja temperatura y el catalizador es particularmente sensible a la deposición de productos alcalinos, por lo que la cantidad de amoníaco debe controlarse de manera muy precisa. Por lo general se produce un incremento de 10°C por cada 1000 ppmv NO_x. El contenido de amoníaco en el efluente no supera las 20 ppmv pudiendose reducir los NO_x a niveles por debajo de las 100 ppmv. Para disminuir la pérdida de carga en el lecho catalítico el catalizador se dispone en el lecho en una cesta de manera que el flujo del gas discurre en forma anular. El licenciante del proceso Uhde GmbH, de Dortmund en Alemania ha instalado una veintena de plantas en todo el mundo.

En el proceso BASF el gas se precalienta y en una unidad mezcla-

dora se adiciona el amoníaco, pasando a continuación la mezcla al reactor catalítico en donde la caída de presión es de 0,25 bar; recuperandose el calor por intercambio con la entrada mediante un intercambiador.

-Chevron Research, adquirida por la Gulf Oil es propietaria de un proceso de abatimiento catalítico cuyo reactor puede instalarse corriente arriba o abajo de la turbina de expansión. La temperatura ha de ser superior a 210°C para evitar la formación de nitrato y nitrito amónico en el lecho catalítico. El rango de presiones de operación se extiende de la presión atmosférica a la alta presión (4).

-Didier Engineering, dispone de un proceso que no solamente ha sido aplicado a plantas de ácido nítrico sino también a centrales térmicas, plantas de producción de ácido adípico y otras. Didier de Essen en la República Federal de Alemania utiliza como catalizador óxido de cromo. El gas de cola precalentado y a temperatura constante se introduce en el reactor que dispone de varios lechos de catalizador dosificandose el amoníaco en distintas proporciones entre los lechos (4).

-ESPINDESA, es una sociedad española que comercializa un proceso para muy baja temperatura (200°C) y también para alta temperatura con distinto catalizador. El catalizador es del tipo de metal precioso soportado por alúmina. A diferencia de otros procesos que requieren precalentamiento del gas, se diseña el catalizador de manera que se adapte a la temperatura del proceso,

lo que se traduce en un menor coste (58).

-Rhône-Poulenc, sostiene que su catalizador dispone de actividad elevada, incluso a 180°C, sin deposición de sales amónicas y sin precalentamiento del gas. Un sólo lecho catalítico basta en el reactor de flujo radial para reducir la pérdida de carga. El catalizador es del tipo de óxido de vanadio sobre pastillas de alúmina (69).

2.3.- Adsorción.

La adsorción del NO_x sobre un lecho de sólidos aunque factible desde el punto de vista fisicoquímico, no ha sido comercializada ampliamente, siendo la principal razón su excesivo coste tanto de inversión en equipo, duplicado en general para permitir su regeneración, como por los derivados del consumo del adsorbente como consecuencia de su degradación con el tiempo, alto consumo energético etc..

Entre los procesos que pueden citarse destacan los siguientes:

-Nissan Engineering. Utiliza un proceso de dos lechos de tamices moleculares, que permite alcanzar las 10 ppmv de NO_x . Consiste en el enfriamiento del gas a unos 10°C con eliminación del condensado seguido por la introducción de la corriente gaseosa en el lecho adsorbente, que retiene en primer lugar la humedad y después el NO_2 , ya que el lecho cataliza la oxidación del NO a NO_2 en presencia de cantidades superiores al 1% de O_2 . Posteriormente y mediante un compresor de aire y un horno, se regenera en contracorriente el lecho, retornando el aire y gases a la planta de ácido nítrico.

La eficiencia del proceso es muy alta, por encima del 95 % y no depende del contenido de oxígeno del gas. Existen referencias de alguna planta con este proceso en Japón (4).

-COFAZ. Este proceso francés usa un lecho de carbón activo como adsorbente y para evitar su degradación por el ácido nítrico que se va formando y que incluso afectaría a la seguridad de la planta, se realiza un riego en continuo y simultáneo con agua durante el paso del gas, obteniéndose una solución diluída de ácido nítrico que puede recuperarse. De esta manera también se elude la necesidad de regeneración térmica del lecho.

De todas maneras los datos publicados indican que para las aplicaciones de baja-media presión 3-4 bar, no permite rebajar la cifra de las 1.000 ppmv de NO_x (70).

2.4.- Absorción fisicoquímica.

El uso de una solución para el lavado de los gases es sin ninguna duda el método más simple y efectivo de tratamiento. Con plantas operando a 5 bar y utilizando sosa o potasa en solución acuosa se pueden alcanzar emisiones de 200 ppmv (70). Si existe un mercado para el producto resultante nitrito o nitrato, el lavado alcalino es el procedimiento más adecuado. Sin embargo si no puede utilizarse la solución agotada, sería trasladar el problema de contaminación de gases a aguas residuales.

Se revisan en profundidad la recopilación de estudios, patentes y procesos de absorción fisicoquímica de los que hay abundante bibliografía en los últimos años y que están muy relacionados con el proceso investigado objeto de esta Tesis doctoral.

Los procesos los podemos catalogar por el tipo de solución absorbente en:

- Soluciones alcalinas puras.
- Soluciones alcalinas con agente reductor.
- Soluciones alcalinas con agente oxidante.
- Soluciones de compuestos ferrosos.
- Soluciones con carácter ácido.
- Otras soluciones.

2.4.1.- Soluciones alcalinas puras.

Se emplean para intensificar y aumentar la eficacia de la absorción a través de la reacción con los compuestos ácidos que se forman por solución de los óxidos de nitrógeno con el álcali libre en solución.

Un trabajo interesante de partida para la reactividad de los óxidos de nitrógeno con agua es el publicado por Komiyama e Inoue (49) en el cual se obtiene para un rango de concentraciones de 10 a 5000 ppm para el NO_2 y de 100 a 100000 ppm de NO a presión atmosférica y temperatura ambiente lo siguiente:

El mecanismo dominante en la absorción de mezclas de NO y NO_2 es su disolución simultánea seguida por una rápida reacción con agua para formar HNO_2 .

Otro trabajo con soluciones alcalinas es el de Aoki y otros (6), para condiciones similares de trabajo se obtiene la influencia de la alcalinidad de la solución sobre la velocidad de absorción:

Cuando se emplean soluciones de NaOH , las velocidades de absorción son independientes de la concentración si ésta es superior a 100 moles/ m^3 y disminuye rápidamente para concentraciones menores de 10 moles/ m^3 .

La presencia de NO acelera la absorción de NO_2 .

La ecuación que se obtiene para la velocidad de absorción es la siguiente (6):

$$N_A = K [\text{NO}] \cdot [\text{NO}_2] \quad K = 0,055 \text{ m}^4/(\text{mol})(\text{s})$$

siendo $[\text{NO}]$ y $[\text{NO}_2]$ las concentraciones en la interfase en moles/m³ y N_A la velocidad de absorción expresada en mol/(s)(m²).

Aoki y sus colaboradores establecen así que el mecanismo de transferencia está gobernado por la difusión del NO y NO₂ en la película líquida obteniéndose una velocidad dos órdenes de magnitud que con agua pura.

2.4.2.- Soluciones alcalinas con agente oxidante.

El óxido nítrico es mucho menos soluble y reactivo que el NO₂ por ello se agregan sustancias que puedan oxidarlo. Destacan como agentes oxidantes el permanganato potásico (KMnO₄) y el hipoclorito sódico.

Sada y sus colaboradores (79) con relación a soluciones acuosas de NaOH y KMnO₄ establecen como conclusiones que la reacción de oxidación del NO y reducción del permanganato es de primer orden respecto al NO y al KMnO₄ dando como ecuación: (79)

$$N_{\text{NO}} = [\text{NO}] \cdot (k [\text{KMnO}_4] D_{\text{NO}})^{1/2}$$

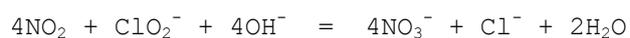
Donde $[\text{NO}]$ y $[\text{KMnO}_4]$ son respectivamente las concentraciones

molares de óxido nítrico y permanganato potásico en la película líquida, D_{NO} es la difusividad del NO en el líquido y la constante de velocidad de reacción de segundo orden k viene afectada por la concentración de NaOH aumentando al hacerlo ésta.

Análogamente Sada y colaboradores han publicado trabajos en los cuales el agente oxidante es el $NaClO_2$ en lugar del $KMnO_4$, siendo el motivo del cambio el menor coste y fácil tratamiento del hipoclorito sódico en el líquido residual.

Establecen que la velocidad de reacción es de orden 2 respecto al NO y de orden uno respecto del $NaClO_2$ siempre que la concentración de éste último sea mayor de 0,8M.

En otro trabajo de Sada y colaboradores (74) se aborda el estudio de la absorción del NO y NO_2 separadamente. Para el caso del NO_2 la reacción es la siguiente:



Considerando que resulta de segundo orden para el NO_2 y de primer orden para concentraciones de hipoclorito superiores a 1M.

Por lo que se refiere al NO se encuentra un salto en la velocidad cuando las concentraciones interfaciales de NO varían de $5 \cdot 10^{-7}$ mol/l y $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Por encima de esos valores el orden está próximo a dos mientras que para valores inferiores es de uno.

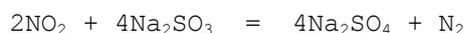
Una aplicación industrial que valida estos trabajos es el proceso japonés MON de Nissan Engineering que emplea el permanganato y la sosa con una eficacia del 90% obteniendo como subproductos nitrato potásico de uso fertilizante y dióxido de manganeso que puede regenerarse de nuevo a permanganato (47).

2.4.3.- Soluciones alcalinas con agente reductor.

Otro camino para resolver el problema de la eliminación de óxidos de nitrógeno es proceder en sentido inverso al anterior, es decir, utilizar un agente capaz de reducir los óxidos a nitrógeno libre.

Como agentes reductores suelen aparecer el sulfito y bisulfito sódicos (45) (91) (90) (89), aunque también existen trabajos con yoduros de metales alcalinos (85) (8).

Entre los trabajos de la bibliografía se dispone del publicado por Takeuchi y Yamanaka (91) en el cual se investiga el comportamiento del NO₂. La reacción resulta:



Se puede observar el efecto positivo que puede tener en el gas el SO₂ que puede ser absorbido y transformado al mismo tiempo que los gases nitrosos.

Takeuchi, Ando y Kizawa (90) han investigado la absorción del NO y NO₂ por separado en una disolución de sulfito sódico. Para el comportamiento del NO encuentran que la absorción no depende de la concentración de sulfito en el rango de los datos experimentales, estableciéndose la ecuación (90):

$$N_{\text{NO}} = (2/3 k D_{\text{NO}} (H P_{\text{NO}})^{3/2})^{1/2}$$

siendo N_{NO} la velocidad de absorción molar por unidad de superficie, k la constante de velocidad de reacción, H la constante de Henry para el NO y P_{NO} la presión parcial de óxido nítrico en el gas y D_{NO} la difusividad del NO en el agua.

Por el contrario, la presencia del NO₂ afecta positivamente a la absorción del NO a través de compuestos intermedios como el N₂O₃ y el HNO₂. Las experiencias con NO₂ consiguieron eficacias muy elevadas (99%), con una concentración de sulfito superior a 0,05M. El mecanismo de reacción se establece por medio de la existencia de dos reacciones, por un lado la reacción de hidrólisis que da lugar a la formación de ácidos nitroso y nítrico y por otro a la reacción con el sulfito que da lugar a la formación de nitrógeno libre.

El gas de cola de las plantas de ácido nítrico suele llevar cantidades más o menos importantes de O₂. Su comportamiento frente a soluciones de sulfitos es negativo pues provoca la oxidación de éste a sulfato. Takeuchi, Takahashi y Kizawa han buscado un aditivo inhibidor (89). Los aditivos encontrados, en

orden de importancia son, hidroquinona, mono, di y trietanolamina.

2.4.4.- Soluciones con compuestos ferrosos.

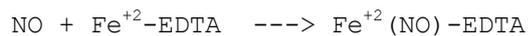
Se ha comprobado la capacidad de ciertos compuestos de Fe para reaccionar con el óxido nítrico y formar complejos de coordinación. Se cita por ejemplo al sulfato ferroso y a los complejos del ácido etilendiaminotetracético de Fe^{+2} y Fe^{+3} . Tomando como referencia los trabajos de Kustin e Hikita, Sada y colaboradores (73) han realizado experiencias con los compuestos arriba mencionados.

Respecto del FeSO_4 establecen la reacción de formación reversible del complejo:



El complejo es inestable y su formación puede estudiarse aplicando la teoría de la absorción con reacción química reversible.

En otros trabajos posteriores, Sada y colaboradores (71) (72) (76), han estudiado el comportamiento del NO en soluciones acuosas de Fe^{+2} - EDTA y Fe^{+3} - EDTA con y sin agentes reductores. En el primero de los casos obtuvieron la constante de velocidad de reacción para la formación del complejo de coordinación:



Se deduce que los valores análogos para la solución de sulfato ferroso son bastante más altos. Así estiman que el régimen de reacción para el sulfato es instantáneo, mientras que para las soluciones acuosas del complejo Fe^{+2} - EDTA es intermedio entre un régimen de reacción rápida e instantáneo. Las experiencias análogas realizadas con soluciones de Fe^{+3} - EDTA resultan todavía inferiores a las del ion Fe^{+2} aún cuando son menos sensibles al efecto del O_2 libre.

En 1985 Bosio y colaboradores (16) publicaron un trabajo empleando soluciones acuosas diluidas de ácido sulfúrico con altas concentraciones de sulfato ferroso. El desarrollo del trabajo tiene en cuenta las publicaciones citadas de Kustin, Hikita y Sada. Las conclusiones del trabajo permiten evaluar de forma satisfactoria la velocidad de absorción estableciéndose que la cinética de la absorción del NO_2 es similar a la del NO diferenciándose en un factor igual a la relación de solubilidades físicas. El mecanismo propuesto en la fase líquida es en dos etapas, en la primera de las cuales tiene lugar la reducción del NO_2 a NO por efecto del ion Fe^{+2} y en la segunda la formación del complejo de coordinación $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ que es la etapa controlante como ya se ha descrito.

Finalmente conviene citar de pasada algunos otros procesos y patentes, desarrollados con otros compuestos de Fe: Lavado con solución de Fe^{+2} , SO_3^{-2} y una alcanolamina (86). Absorción con

solución de sulfato ferroso y ácido sulfúrico (60). Lavado por medio de solución de sulfitos, sal ferrosa y acetatos (80).

2.4.5.- Soluciones con carácter ácido.

La información disponible hace referencia a los ácidos nítrico y sulfúrico como agentes oxidantes capaces de transformar el NO a NO₂, el primero y de obtener complejos inestables de coordinación el segundo.

En 1980, J.B. Lefers y otros (55) publicaron un trabajo sobre el empleo de ácido nítrico concentrado para la eliminación de los óxidos de nitrógeno de los gases de cola de las instalaciones de fabricación de ácido nítrico.

En 1983 G. Carta y R.L. Pigford (20) publicaron otro artículo de pruebas de laboratorio de absorción de soluciones de ácido nítrico. La idea básica de los experimentos era lograr la eliminación del óxido nítrico oxidándolo a HNO₂ quedando retenido en la solución. Después la solución se regeneraría por stripping de los óxidos de nitrógeno que serían recuperados análogamente a la operación de blanqueo del ácido en el proceso del ácido nítrico. Las conclusiones a las que llegan, indican que se trata de un caso especial de absorción de un gas con reacción química de orden cero respecto del gas reaccionante y de pseudo primer orden respecto del producto de la reacción, lo cual presenta notables diferencias con los casos usuales de absorción con reacción química.

2.4.6.- Otras soluciones.

Se pueden citar los siguientes procesos y patentes:

Solución acuosa de sosa catalizada con carbón activo (5).

Soluciones acuosas de amoníaco y carbonatos previa oxidación con ozono (6).

Soluciones alcalinas con sulfito y tiosulfato sódicos previa oxidación con ozono como oxidante del NO (36).

Soluciones alcalinas con sosa y sulfito sódico previa oxidación con ozono (93).

Soluciones de NaClO_2 previa oxidación con ozono o dióxido de cloro (82).

Solución de agua oxigenada (28) (29) (40).

Solución alcalina previa mezcla con ozono (95).

Solución de hipoclorito sódico (52).

Soluciones acuosas de hipoclorito cálcico con un alquilfenol hidroxiacetilado (61).

Solución de hipoclorito activada fotoquímicamente (33).

Solución de hipocloritos alcalinos y alcalinotérreos (44).

Solución acuosa de urea, ácido perclórico, y perclorato sódico o potásico (54).

Solución alcalina de tiourea (1).

Solución de bióxido de tiourea (42).

Soluciones acuosas de urea (41).

Soluciones acuosas de urea y ácido sulfúrico (23).

Soluciones de sulfuros y sulfitos (52).

Soluciones de sulfato amónico (81).

Soluciones de permanganato potásico (46).

Soluciones de nitrato amónico (31).

3.- PROCESO ELEGIDO.

Como se ha señalado en el Capítulo 2, al revisar los procesos existentes y su problemática: la absorción extendida con agua no resulta muy eficaz, los procesos de adsorción son muy costosos en operación e instalaciones, los procesos de reducción catalítica consumen energía o amoníaco que es un producto eminentemente energético, la absorción alcalina es problemática por los subproductos de difícil colocación en el mercado y no totalmente eficaz, y las otras absorciones corren peor suerte por anti-económicas. Puede decirse, en resumen, que los procesos que sobreviven actualmente son combinaciones de absorciones alcalinas o extendidas con procesos de catálisis selectiva; generando en cualquier caso altos extracostes de operación y amortización de las instalaciones que gravan el coste del nítrico producido.

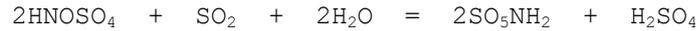
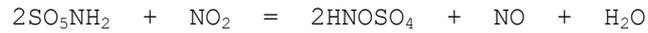
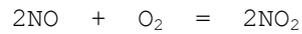
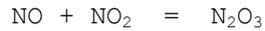
El procedimiento objeto de esta investigación consiste en la absorción de los óxidos de nitrógeno procedentes de la chimenea de la planta de ácido nítrico con ácido sulfúrico de concentración determinada, a temperatura ambiente con formación de ácido nitrosilsulfúrico. El líquido resultante se procesa a temperatura elevada en otro aparato de contacto gas-líquido donde mediante aire caliente, vapor y según los casos vacío, se arrastran los óxidos de nitrógeno concentrados en una corriente gaseosa que puede reincorporarse al proceso de fabricación convencional de la planta de ácido nítrico. De esta manera se regenera también el ácido sulfúrico concentrado inicial que se recircula nuevamente al proceso de absorción.

3.1.- Antecedentes históricos.

La absorción y desorción de óxidos de nitrógeno por soluciones de ácido sulfúrico en presencia de anhídrido sulfuroso se remonta a mediados del siglo XVIII con los primeros procesos industriales de fabricación de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo. La primera instalación descrita se remonta al año 1746 0. En la torre de Gay-Lussac tenía lugar la absorción y en la torre de Glover la desorción y posterior recirculación de los óxidos de nitrógeno que servían de catalizadores participando en las reacciones de oxidación e hidratación del anhídrido sulfuroso, con el oxígeno del aire y el agua respectivamente, a ácido sulfúrico en las cámaras.

Durante los años 1925-1950 se realizaron trabajos de investigación encaminados a estudiar el mecanismo de la absorción y desorción de los óxidos de nitrógeno por el ácido sulfúrico, con la perspectiva de perfeccionar los procesos comerciales patentados de fabricación en gran escala del ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo.

Recordemos que desde un punto de vista teórico, el mecanismo de las reacciones que se desarrollaban en las cámaras de plomo resultaron siempre muy complejas y se admitía ya en los años veinte de este siglo, de acuerdo con los trabajos de Sorel, Lunge, Raschig y Berl que las principales reacciones eran:



y como reacción global transcurriendo en fase gaseosa:



Estas reacciones permitían explicar de manera satisfactoria los fenómenos observados en la operación de las cámaras y en las torres de absorción y desorción. Así en las paradas inoportunas con baja alimentación de agua se producía la formación del ácido nitrosilsulfúrico (HNOSO_4) de color azul intenso o violeta.

Berl atribuyó como consecuencia de sus trabajos una gran importancia a dicho ácido violeta y demostró que la reacción global podía acelerarse al aumentar la presión. La aparición posterior de los procesos intensivos a base de torres de relleno, condujo a modificaciones de las teorías anteriores; Petersen demostró que la reacción principal de oxidación del anhídrido sulfuroso transcurre en fase líquida, en combinación con el ácido nitrosilsulfúrico y los productos de combinación de éste ácido. El mecanismo que propuso fue el de disolución del anhídrido sulfuroso en el ácido sulfúrico, oxidación en fase líquida de éste bajo

la acción del ácido nitroso disuelto que lo transforma en ácido sulfúrico liberándose óxido nítrico del líquido al gas; oxidación posterior en fase gaseosa del óxido nítrico a dióxido con el oxígeno en fase gaseosa y posterior transformación en óxido nitroso; y por último, absorción del anhídrido nitroso por el ácido sulfúrico en la torre de Gay-Lussac en forma de ácido nitrosilsulfúrico (62).

En resumen el ciclo comprende una reacción homogénea en fase gaseosa, dos reacciones de absorción y una reacción en fase líquida. P.Kachkaroff consideró que la formación del ácido sulfúrico en fase líquida es una reacción bimolecular y Salsas Serra en los años cincuenta distinguía entre la nitrosidad total del ácido y la nitrosidad activa o eficaz, dependiendo del grado de disociación del ácido nitrosilsulfúrico (62).

Dado que la tecnología de las plantas de ácido sulfúrico evolucionó en los años 50 hacia los modernos procesos de contacto catalítico, mas simples, no ha habido interés hasta ahora en poner al día una tecnología olvidada.

Algunas aproximaciones modernas del proceso de las cámaras se conocen a través de la literatura, para aplicaciones especiales. Así se describe la planta Goslar en Alemania de CIBA-Geigy que trata una corriente de mezcla de gases nitrosos y SO_2 con un proceso tipo Petersen (66) modernizado y patentado por CIBA-Geigy (24).

También se conoce la aplicación de estas técnicas para la purificación de mezclas de gases nitrosos; así en la literatura aparece un proceso norteamericano patentado para la obtención de NO purificado mediante absorción de la mezcla de gases con ácido sulfúrico y desorción con vapor de agua sin oxígeno y posterior absorción con agua para eliminar el NO₂ dejando el NO puro (14).

Se conocen también intentos de llevar a cabo un proceso análogo para el control de emisiones de NO_x en centrales térmicas. Así la NAPCA (National Air Pollution Control Administration) patrocinó una investigación en 1970 llevada a cabo por Tyco Laboratories encaminada a desarrollar un proceso de lavado con ácido sulfúrico concentrado, para el control simultáneo del SO₂, pero parece que fue desechada su puesta en práctica por ser excesivamente caro (11).

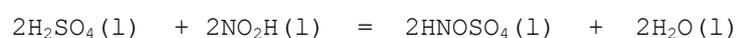
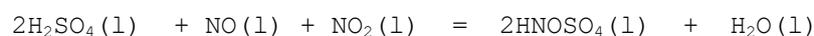
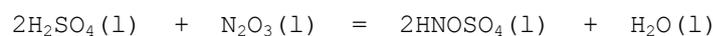
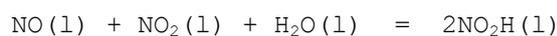
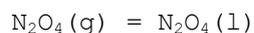
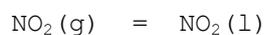
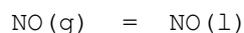
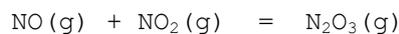
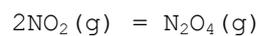
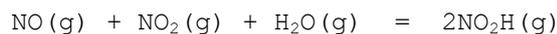
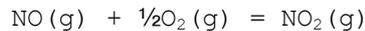
En 1986 un artículo aparecido en Ingeniería Química suscrito por Casals y Peipoch (21) fue especialmente revelador; el artículo es un resumen del trabajo ganador en la IV Convocatoria del Premio a la Creatividad concedido por el Colegio Oficial de Ingenieros Industriales de Cataluña en 1986; en el trabajo se exponen las experiencias realizadas a nivel planta piloto y posterior diseño básico de una planta depuradora de óxidos de nitrógeno para la compañía francesa SNPE (Société Nationale des Poudres et Explosifs) en su factoría de Sorgues, en gases evacuados procedentes de nitraciones orgánicas con mezclas sulfonítricas. Dada la simplicidad del proceso, a presión atmosférica, y con valores de rendimiento importantes; resultaba interesante profundizar en el

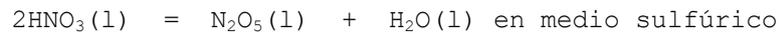
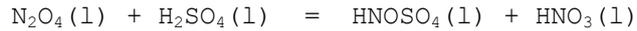
mismo y desarrollar su aplicación a las plantas de ácido nítrico.

3.2.- Descripción del proceso.

El objeto del proceso es un procedimiento y una instalación para llevar a cabo la recuperación y aprovechamiento de los óxidos de nitrógeno contenidos en los gases de emisión de plantas de ácido nítrico. El procedimiento se basa en la absorción y reacción química de los NO_x con el ácido sulfúrico concentrado formándose ácido nitrosilsulfúrico (HNOSO_4). Esta reacción puede invertirse luego, mediante arrastre de los óxidos absorbidos, obteniéndose una corriente suficientemente rica como para poder ser aprovechada.

En la absorción y desorción de los óxidos de nitrógeno con la solución de ácido sulfúrico y agua están implicadas las reacciones siguientes:





Las cuatro primeras reacciones se dan en la fase gaseosa, las siete últimas se dan en la fase líquida siendo el resto los equilibrios de solubilidad en la interfase.

Estas reacciones y equilibrios químicos relacionan entre sí las diferentes concentraciones de los compuestos que intervienen; lo que significa que al modificar la temperatura y presión del sistema reaccionante, en la operación del sistema, se producen cambios en dichas concentraciones como consecuencia de la ley de acción de masas. Es evidente que el incremento de la presión favorece la absorción al aumentar la solubilidad de los gases en el líquido, y el efecto es inverso en la desorción. En cuanto a la temperatura, al aumentar ésta crece la tensión de vapor de los gases absorbidos tanto por su menor solubilidad como por el efecto térmico que produce la descomposición del ácido nitrosil-sulfúrico. Sin embargo, una menor temperatura favorece la absorción, al aumentar la solubilidad de los gases y la desaparición de éstos por reacción de formación del ácido nitrosilsulfúrico. En la práctica resulta preferible realizar la operación de absorción a temperaturas cercanas a la del agua de refrigeración de los servicios generales del complejo en el que se ubica la planta.

Las condiciones específicas para cada caso particular de aplicación del procedimiento dependerán, también, de las condiciones en las que se encuentre la corriente de NO_x sobre la que se va a trabajar, así como también de las condiciones que se requieran luego para el aprovechamiento de la corriente gaseosa concentrada desorbida. Lo anterior es válido, principalmente, para la presión de trabajo que debe ajustarse a las disponibilidad del gas de cola antes de recuperar su energía de presión en la turbina de expansión.

La etapa de absorción se lleva a cabo en un aparato de contacto gas-líquido que opera en contracorriente, para una mayor eficiencia, en el que se introduce el ácido sulfúrico concentrado por la parte superior y la corriente gaseosa de gases nitrosos por la inferior. Se obtiene así por la parte superior una corriente gaseosa purificada y por la inferior una corriente de ácido sulfúrico cargado de gases absorbidos y reaccionados. La corriente purificada, antes de su emisión, puede aprovecharse mecánicamente, por lo que, para asegurarse de que no arrastra vesículas de ácido sulfúrico que corroerían los álabes de la turbina de cola, se hace pasar por un lavador con agua.

Con objeto de conseguir una mayor eficiencia en el proceso, habida cuenta de la alta relación de líquido a gas que es preciso poner en contacto, resulta beneficioso realizar una recirculación parcial del ácido cargado mezclándolo con ácido puro procedente de la etapa de desorción; pudiendo esta mezcla realizarse directamente en la propia torre de absorción al diseñar el último

tramo de torre para baja relación de líquido a gas e introduciendo el líquido purificado por la parte superior y la recirculación por una entrada intermedia. El mantenimiento de la recirculación exige que la operación se realice de modo que la presión de vapor de los gases nitrosos absorbidos sea inferior a la presión parcial que éstos han de tener en la emisión a la salida de la torre.

Por otra parte hay que tener en cuenta la exotermicidad de las reacciones de formación del ácido nitrosilsulfúrico así como el calor desprendido en la condensación y disolución del vapor de agua contenido en la corriente que se alimenta y que acompaña a los gases nitrosos; considerando que se trabaja con ácido sulfúrico concentrado de muy baja tensión de vapor de agua , se deduce de esto que el ácido fácilmente seque el gas al mismo tiempo que disuelve los gases nitrosos. Por dicho motivo es preciso enfriar la corriente en recirculación en un cambiador de calor antes de reincorporarla de nuevo a la etapa de absorción.

Operando con ácido sulfúrico de concentración comprendida entre el 70 y el 80% en peso se consiguen, con facilidad, eficacias superiores al 80% en menos de dos metros de relleno. Operando con mayores concentraciones de ácido se favorece la absorción, pero desfavorece la desorción ya que ésta requiere temperaturas de ebullición del ácido que se incrementan exponencialmente con la concentración. Por ello es en general, apropiado en la práctica, mantenerse en un rango de concentraciones del 77-79% en peso de H_2SO_4 .

La etapa de desorción requiere, previamente a la misma, un calentamiento del ácido sulfúrico cargado; este calentamiento se realiza ventajosamente por intercambio de calor con la corriente de ácido sulfúrico desorbido, de modo que se consigue un buen aprovechamiento energético.

La temperatura de la etapa de desorción se elige de manera que se mantenga el equilibrio del contenido de agua de la solución de ácido sulfúrico. Es decir, dado que los componentes mayoritarios son ácido sulfúrico, ácido nitrosilsulfúrico y agua, por la regla de las fases, fijada una composición porcentual de dos de los componentes, para el equilibrio de las dos fases: líquida y vapor, y dada la presión de operación, la temperatura es fija. Dos fases, tres componentes básicos y por lo tanto tres libertades; elegidas tres: la composición de dos componentes, y la presión; el resto de variables no pueden cambiar. Así puede entenderse el control de la desorción que consiste en aportar el calor necesario para evaporar el agua de tal manera que para la presión o vacío de trabajo se mantengan las temperaturas en la torre. Si bajan éstas manteniéndose la presión debe aportarse más calor a la corriente de entrada o al hervidor de la torre para mantener las concentraciones, ya que el ácido se habrá diluido cambiando su composición.

En general debe evitarse operar por encima de los 180 °C, debido a que el material adecuado para la transferencia de calor a éstas temperaturas en un medio tan agresivo es el tántalo, y no hay

garantía de su comportamiento a la corrosión por encima de los 200 °C. Por lo que en función de la concentración del ácido sulfúrico a mantener en el sistema se elige la presión (menor que la atmosférica) de operación más adecuada.

La corriente enriquecida en NO_x y cargada de vapor de agua previo enfriamiento y condensación se reincorpora a la planta de ácido nítrico. El condensado ácido, que es una solución más o menos concentrada en ácido nítrico, se bombea al tanque de condensados ácidos de que dispone la planta de ácido nítrico. En cuanto a la fase gaseosa incondensable, se comprime con un pequeño compresor del tipo de anillo líquido y se incorpora a la parte baja de la torre de absorción o en salida de la torre o sección de la torre de absorción conocida como desnitradora del ácido nítrico final.

La instalación en que se lleva a cabo el procedimiento descrito consta esencialmente de:

Un separador de gotas para la corriente de gases nitrosos, previa a la etapa de absorción, a fin de reducir al mínimo el aporte de agua a la planta de recuperación. El arrastre de gotas tiene lugar por efecto mecánico del flujo gaseoso en la torre de absorción de la planta de ácido nítrico y es conveniente minimizar el aporte de agua a la etapa de absorción, pues todo el agua entrante requerirá energía (vapor de agua) para mantener la concentración del ácido recirculante.

Un aparato de contacto gas-líquido o absorbedor que opera en general a presión; por lo general una columna de platos o de relleno a la que se alimenta por su parte inferior una corriente gaseosa de la que se quiere recuperar los NO_x , y en su parte superior una corriente líquida formada por ácido sulfúrico regenerado y por una corriente de ácido parcialmente cargado de NO_x . Por fondo del aparato se extrae una corriente de ácido cargado de NO_x y por cabeza una corriente gaseosa de bajo contenido de NO_x .

Un aparato de contacto gas-líquido o desorbedor que opera a vacío, tipo columna de relleno o de platos, a la que se alimenta por su parte superior una corriente de ácido cargado con NO_x , y en su parte inferior vapor de agua o nada. Por cabeza del aparato se extrae una corriente enriquecida en NO_x , y por fondo una corriente de ácido sulfúrico concentrado y regenerado.

Un cambiador de calor o enfriador donde al mismo tiempo se enfría con agua de refrigeración la corriente de ácido regenerado junto con la de recirculación de ácido cargado antes de proceder a su introducción al absorbedor.

Un intercambiador de calor o recuperador donde se intercambian calor la corriente de ácido cargado proveniente de la absorción y la corriente de ácido regenerado que deja el aparato donde se realiza la desorción, de modo que esta corriente se enfría y aquella se calienta.

Un cambiador de calor o recalentador donde se calienta la corriente de ácido cargado antes de alimentarse al aparato que realiza la desorción.

Un intercambiador de fondo de columna o hervidor donde se adiciona el calor necesario para evaporar el agua en exceso y para romper la molécula de ácido nitrosilsulfúrico.

Un intercambiador de calor o condensador donde se enfría con agua de refrigeración la corriente enriquecida en NO_x que abandona la desorción produciéndose la condensación del vapor de agua contenido en los gases.

Un separador de condensado al que se alimenta la corriente enfriada procedente del condensador separándose el condensado de los gases incondensables.

Un compresor que comprime los gases incondensables, principalmente NO_x , para reincorporarlos a la planta de ácido nítrico.

Un lavador con agua para la corriente gaseosa exenta de gases nitrosos de salida de la absorción para la eliminación de las vesículas de ácido sulfúrico que pudieran arrastrarse por efecto mecánico por el flujo de la corriente gaseosa.

Los materiales que se precisan para los elementos y aparatos de la instalación son materiales anticorrosivos. Así en la absorción se requiere como material metálico el Sanicro 28 . Como plásticos

más adecuados: el PVC reforzado con poliéster y fibra de vidrio, y el teflón. El cambiador refrigerante de ácido en recirculación puede ser de grafito. La desorción es usual hacerla en vidrio al borosilicato, incluidos los cambiadores de menor temperatura. El hervidor y recalentador tubulares han de ser de tántalo.

En la Figura N° 1 se representa una instalación específica.

El gas cargado de óxidos de nitrógeno **(1)** pasa por un separador de condensado **F-1** para eliminar el líquido arrastrado, entrando en la columna **T-1** donde en contracorriente se introduce ácido sulfúrico **(2)** en circulación que es bombeado a través de la bomba **P-1** y el intercambiador de agua de refrigeración **E-1**. El gas a la salida de **T-1** pasa por un lavador y separador de gotas con recirculación de agua **F-2** antes de enviarse al proceso de la planta de ácido nítrico por la corriente **(3)**; por lo general a través de los intercambiadores de gas de cola que preceden la turbina de recuperación o expansión, para proceder después a su descarga atmosférica.

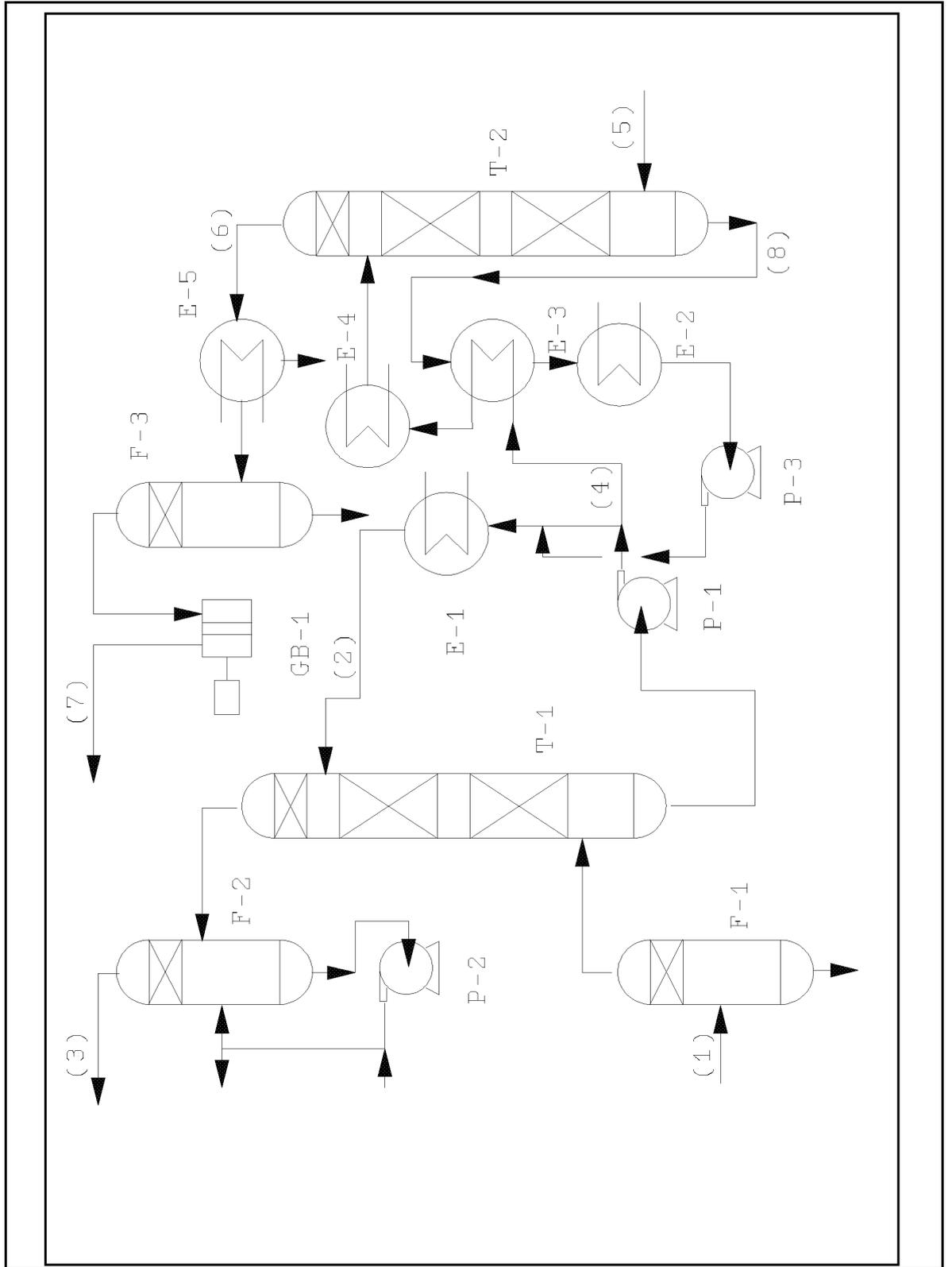


Figura.1 Diagrama de flujo del proceso.

Una parte del líquido en circulación (4) se sangra vía el intercambiador **E-3** en contracorriente con sulfúrico regenerado y posteriormente por el cambiador de vapor **E-4** pasando a la cabeza de la torre **T-2** donde se inyecta en contracorriente vapor de agua o incluso aire por el fondo (5) que arrastra los gases nitrosos concentrados recogiendo en la parte superior (6) y enfriándose con agua de refrigeración en el intercambiador **E-5** donde se separa algo de condensado, separándose el resto en **F-3** para ser la corriente finalmente comprimida por el compresor **GB-1** y enviada al proceso de la planta de ácido nítrico (7). Por lo general, esta corriente se envía a la salida de la torre de desnitración, caso de ser ésta independiente de la torre de absorción, o en otro caso a la torre de absorción principal vía los cambiadores previos a la misma.

El ácido sulfúrico regenerado (8) se bombea por la bomba **P-3**, enfriándose antes en el intercambiador **E-2** con agua de refrigeración, incorporándose de nuevo al sulfúrico en recirculación para la absorción.

4.- MATERIAL Y METODOS EMPLEADOS.

La investigación y el laboratorio suelen mantener una conexión débil con el resto de los trabajos de una empresa. Se suele dar por sentado que la subdivisión del trabajo exige que la ingeniería de proceso vaya detrás de la investigación una vez terminada ésta, y la ingeniería de detalle después de la terminación de aquélla siendo la fase final de puesta en marcha encomendada finalmente a la producción o fabricación.

En esta investigación se ha producido un nexo de unión fuerte y paralelo, que raras veces se presenta, entre el ensayo, el proceso químico teórico-práctico, la ingeniería de diseño, y la operación; lo que se ha traducido en un importante ahorro de tiempo y medios que ha permitido la detección oportuna de los problemas que se fueron planteando y la obtención rápida de soluciones. Todo ello gracias al equipo multidisciplinario de personas que han trabajado de forma concurrente en el proyecto bajo la dirección del autor sin seguir los patrones clásicos históricos y una metodología antigua probada ya ineficaz.

Se diseñaron y construyeron bajo la dirección del autor dos plantas piloto que fueron la fuente de datos sobre el comportamiento del proceso con arranques y paradas intermitentes durante dos años.

4.1.- Diseño y operación de la primera planta piloto.

Se diseñó una primera planta piloto cuyo objetivo era juzgar la viabilidad del proceso de absorción. Se definió por lo tanto un balance de materia preliminar, tomando como base los resultados de la bibliografía, en cuanto a condiciones de flujo en el contacto gas-líquido (21), y considerando su posible escalado industrial. Se observó no obstante, ya en el inicio, que para tener un riego aceptable del relleno en la torre, era necesario la recirculación del ácido sulfúrico en continuo. La razón de esta obligación era la relación muy importante de caudal de líquido a retención de NO_x por paso, ya que resultaba, incluso considerando un rendimiento del 100 %, un incremento de concentración por pasada muy inferior al 1 % como NO_2H .

Por lo cual la planta se dispuso, desde un principio, y pese a que complicaba la instalación, con la posibilidad de recircular de la salida de la torre a la entrada, con una bomba adicional, una buena parte del ácido, para concentrarlo así en nitrosos, purgando sólo una parte, la que fuera precisa para mantener las condiciones estacionarias y un buen rendimiento, compatible con la mayor economía posible en la regeneración posterior del ácido nitrado necesaria en la planta de diseño final para hacer el proceso cerrado, sin consumo alguno de ácido. Se estableció así como objetivo minimizar la purga siendo por otra parte factible durante las pruebas piloto, la incorporación del ácido sulfúrico diluido cargado de nitrosos a una planta de superfosfato que formaba parte del complejo, por lo que podía evitarse el

tratamiento de neutralización del ácido que hubiera sido necesario para su vertido en condiciones seguras.

La planta se instaló en la factoría de Tablada en Sevilla, con lo que se garantizaba el suministro de los gases nitrosos en condiciones de operación, el ácido sulfúrico y su descarga, así como la realización de los análisis necesarios.

4.1.1.- Diseño de la planta piloto.

Definidos los objetivos y establecido el plan de trabajo, se diseñó una torre de PVC de 250 mm de diámetro y de 2300 mm de altura, a partir de tubería estándar DIN PN-6, rellena de anillos Raschig de 20x20 mm, confeccionados a mano a partir de tubo de PVC de 3/4 de pulgada; para un total de unos 60 litros, equivalentes a 1200 mm de altura en la torre (ver Figura 2). Esta disponía de dos casquetes o caps estándar de PVC soldados en los extremos del tubo y de tres juegos de bridas estándar transversales para la introducción del relleno y para acceso a los elementos de soporte del mismo y al eliminador de gotas, siendo aquellos de varilla también de PVC. Se utilizó rafia de polietileno como tela soporte final. En la parte superior se diseñó un eliminador de gotas compuesto de fibra de vidrio en sandwich entre malla de PVC, accesible para su colocación entre los pares de bridas superiores. La tubuladura superior de líquido, también desmontable disponía de un sencillo distribuidor realizado con doble T de 1 pulgada de PVC con tres agujeros de 2 mm por ramal más uno central. Disponía de cuatro tubuladuras, para entrada y

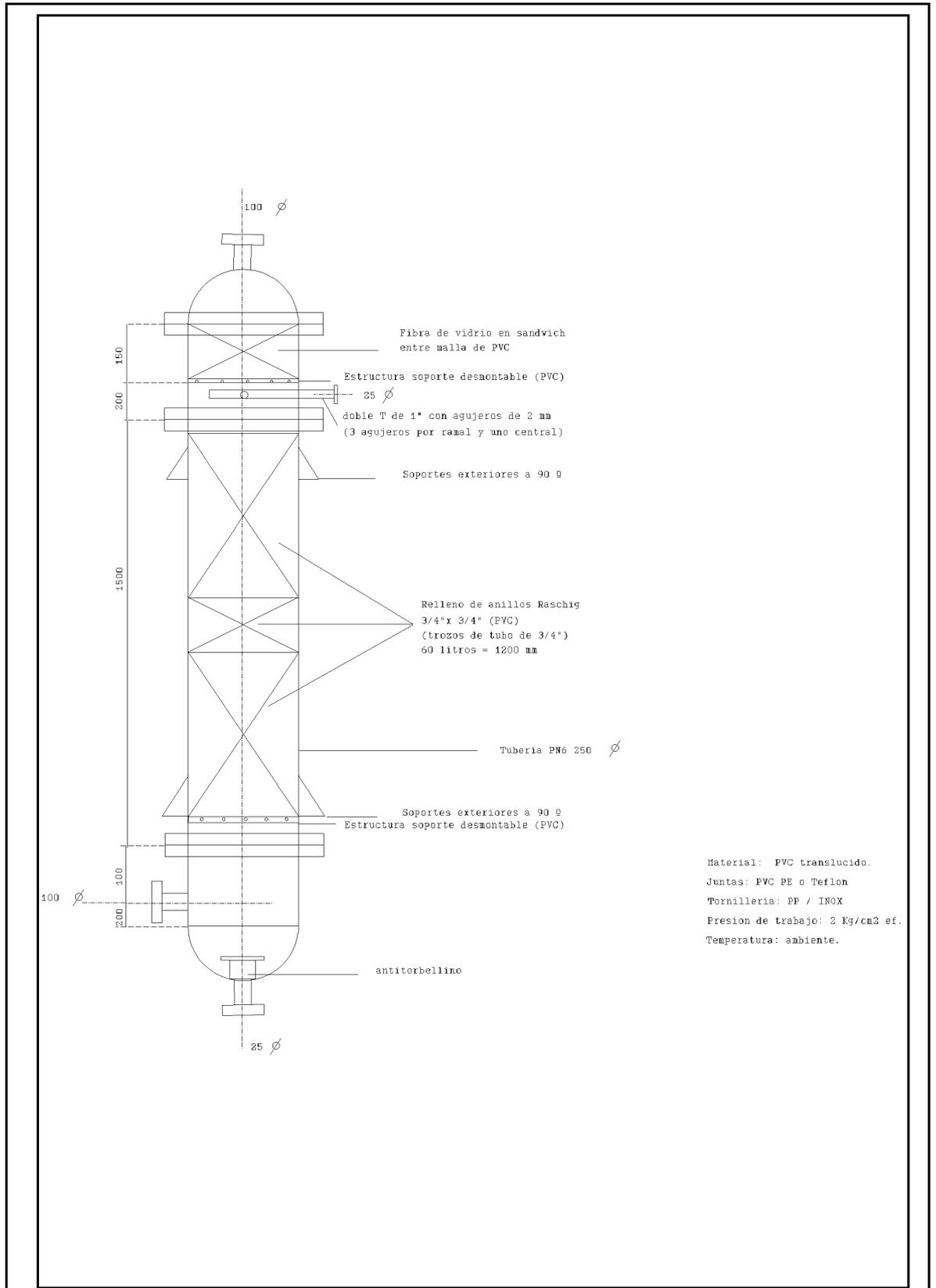


Figura.2 Torre de Absorción.

salida de gas de 4 pulgadas y para líquido de 1 pulgada. La torre se soportaba con una estructura tubular desmontable, de las utilizadas para andamiaje, disponiendo de cuatro soportes acartelados de pletina gruesa de PVC soldados con orificios para atornillarse a la estructura, y a dos alturas. El montaje permitía que el fondo de la torre estuviera a un metro del suelo para permitir una buena altura neta de aspiración de la bomba para aspiración y trasiego del ácido de fondo. El transporte de la torre resultaba muy sencillo en un camión convencional, recostada sobre la estructura tubular longitudinal. La torre disponía también en su parte inferior de un nivel visual realizado con tubería de PVC transparente y dos válvulas de macho de PVC para aislarlo.

La instalación constaba además de la torre ya descrita de dos tanques de polietileno para ácido de 1 M³, un bidón de 200 litros que servía como intercambiador de calor, donde con agua de refrigeración y unas vueltas de manguera sumergida se mantenía la temperatura; dos bombas, una vertical para el tanque de ácido limpio, y otra peristáltica para el ácido de fondo de torre y recirculación; dos rotámetros y una placa de orificio para la medida de caudales, así como termómetros y manómetros. La transferencia de flujos se hacía por medio de mangueras de PVC reforzado; si bien había algunos tramos de PVC rígido, para mayor seguridad, en la zona de la bomba peristáltica y recirculación a la torre. El esquema de conjunto se presenta en la Figura 3.

Tabla III.- Resultados de las pruebas de absorción.

Día	Hora	Líqu.Recirc l/h	Líqu.Entr/Sal. l/h	Gas NM ³ /h	Pérd.Carga mmH ₂ O
22/1	16.30	378,9	130,7	71	-
23/1	12.50	378,9	130,7	71	120
23/1	16.15	522,8	522,8	71	-

NOTAS:

Presión: Atmosférica. Temperatura: 25°C.

Conc. ácido entrada: 82,34 % SO₄H₂.

Conc. ácido salida: 82,28 % y 81,53 % penúltima y última medidas respectivamente.

NO_x entrada: 2700, 2900, 2800 ppmv respectivamente.

NO_x salida: 1100, 1200, 1100 ppmv respectivamente.

NO₂H contenido en ácido de salida: 0,147 y 0,0367 % en peso, primera y última medidas.

Los valores de NO₂H corresponden a la salida de la torre y se refieren al total de compuestos oxidables al permanganato de la muestra recogida expresados como ácido nitroso.

Los valores de concentración de sulfúrico se refieren a los análisis de la acidez total de las muestras expresado como ácido sulfúrico.

La torre e instalación se concluyó de acuerdo con el programa de trabajo, en un mes, y en la fecha prevista se instaló la torre y accesorios para la prueba, realizándose la misma durante los días 22 y 23 de enero de 1988.

4.1.2.- Operación de la planta piloto.

Los resultados de la misma después de corrección de medidores, según las condiciones de operación se presentan en la Tabla III. Durante las pruebas, la operación resultó estable y sin incidencias que destacar. Fue necesario durante la prueba inicial del sistema con agua, sustituir la bomba de recirculación por una bomba magnética de mayor presión, al resultar pequeña la prevista. Los medidores mantenían los flujos uniformes y sólo resultaba necesario corregir el flujo de salida de vez en cuando para mantener el nivel de la torre.

El aspecto de la chimenea de salida de gases nitrosos era prácticamente incoloro, aunque fijándose bien durante un rato se podía adivinar una ligera tonalidad por refracción de la luz.

La toma de muestras consistió en mantener dos balones de vidrio de recogida de gases, para la entrada y salida de la torre, provistos de trampas para recogida de gotas de líquido en barrido continuo durante horas, siendo sustituidos por otros nuevos en las tomas de muestra, al retirarlos para el análisis de gases.

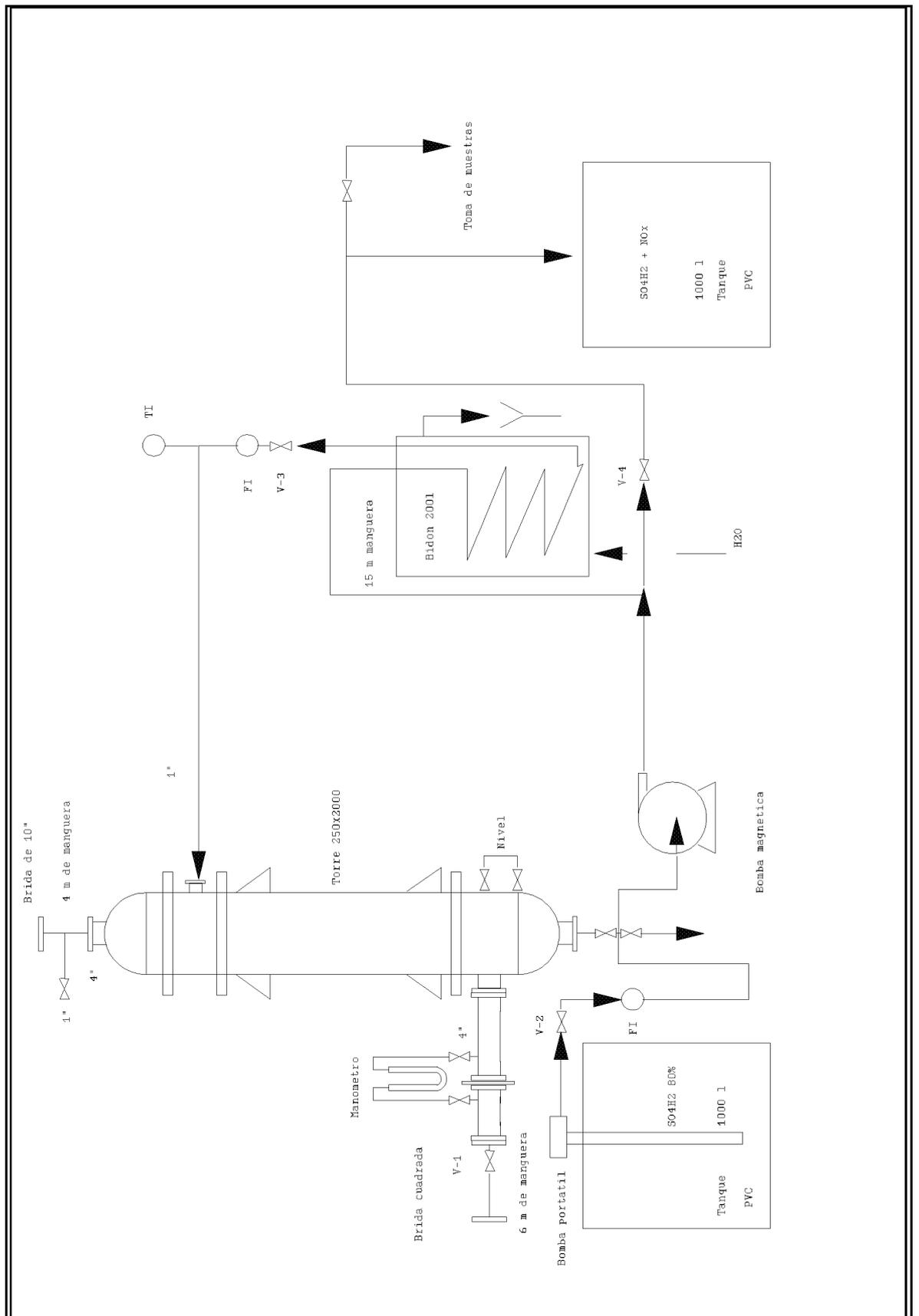


Figura.3 Instalación piloto N° 1.

En todo momento se mantuvo la torre a presión atmosférica, puesto que se regulaba el gas a la entrada a la misma, siendo la descarga libre a través de una chimenea existente; la temperatura fue en todo momento constante entre 24-26°C, al mantenerse la refrigeración al cambiador con agua.

Las mangueras de interconexión de los equipos se conectaban mediante abrazaderas, por lo que no resultaba posible levantar la presión del sistema, ya que en otro caso la operación se habría vuelto insegura y peligrosa. Hubo algunos fallos en los extremos de las mangueras al principio de la operación que se corrigieron apretando los tornillos de las abrazaderas y las bridas de acoplamiento.

4.1.3.- Discusión de resultados primera prueba.

De acuerdo con los resultados obtenidos se absorbieron alrededor de 1700 ppm de NO_x que sobre los totales a la entrada representaron una eliminación del 60%.

Haciendo un balance de materia con los flujos de entrada y salida se obtiene lo siguiente:

Balance de nitrógeno absorbido del gas:

Por la reacción:



$$\frac{71 \text{ NM}^3/\text{h} \times 1700 \text{ ppm} \times 47 \text{ Kg/Kmol} \times 10^{-6}}{22,414 \text{ NM}^3/\text{Kmol}} = 0,252 \text{ Kg/h NO}_2\text{H.}$$

expresado como ácido nitroso, resultó ser aproximadamente la misma cantidad en todas las pruebas.

Balance de nitrógeno en el ácido:

Por análisis expresado también por el laboratorio como ácido nitroso, se tiene para las últimas dos series:

$$\frac{0,147 \text{ Kg NO}_2\text{H} \times 1,75 \text{ Kg/l} \times 130,7 \text{ l/h}}{100 \text{ Kg}(\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})} = 0,336 \text{ Kg/h NO}_2\text{H}$$

$$\frac{0,0367 \text{ Kg NO}_2\text{H} \times 1,75 \text{ Kg/l} \times 522,8 \text{ l/h}}{100 \text{ Kg}(\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})} = 0,336 \text{ Kg/h NO}_2\text{H}$$

Por lo tanto se obtiene una diferencia neta de 0,336 menos 0,252, es decir de 0,084 Kg/h de NO₂H en el gas que equivale a un 25% de descuadre en el balance.

Haciendo un balance similar para el agua, se observa que el orden de magnitud del agua absorbida, aún suponiendo el gas saturado y

teniendo incluso en cuenta el agua de formación por reacción, considerando todo el gas nitroso absorbido convertido a nitrosil-sulfúrico, es de menos del 0,1 %. Sin embargo el efecto de dilución del ácido fué como se señala en las notas de la Tabla III de hasta de 0,8 %. Presumiblemente la diferencia obedecía a arrastre de líquido hacia la torre, como pudo confirmarse más tarde, puesto que la fuerte reducción de concentración para el ácido de salida no podría justificarse de otro modo. La torre de relleno actuó pues como desvesiculador captando ese arrastre de condensados procedentes del último plato de la torre de absorción de la planta de ácido nítrico y esto explica un mayor contenido de nitrosos del ácido procedente de estos condensados ácidos.

Podemos ahora analizar el rendimiento de la absorción en la torre mediante una forma simplificada de la teoría de película, aplicada a la transferencia de materia de un componente gaseoso soluble entre fases. Como se puede deducir de la teoría, por ejemplo en Sherwood y otros (83)(84), el grupo adimensional $G/k_G P y_{BM}$ es teóricamente independiente de la concentración y de la presión. Por otra parte la altura del relleno se relaciona con las fracciones molares de entrada y salida de la torre de la forma dada por la ecuación siguiente:

$$h = \int_{y_2}^{y_1} \left(\frac{G}{K_G P y_{BM} a} \right) \cdot \frac{y_{BM} dy}{(1-y)(y-y^i)}$$

siendo, y_{BM} la media logarítmica dada por la fórmula:

$$Y_{BM} = \frac{(1-y) - (1-y^i)}{\ln(1-y)/(1-y^i)}$$

Donde los y , y^i son las fracciones molares del soluto en la fase gaseosa global y en la película respectivamente, k_G es el coeficiente de transferencia de materia, P la presión absoluta y a el área de transferencia efectiva por unidad de volumen.

El término de la izquierda bajo el signo integral tiene las dimensiones de longitud y se designa como altura de una unidad de transferencia HTU (height of a transfer unit) y al ser independiente de la concentración puede salir fuera del signo integral. La integral restante que resulta se define como el número de unidades de transferencia NTU (number of gas-phase transfer units). De modo que resulta,

$$NTU = \int_{y_2}^{y_1} \frac{Y_{BM} dy}{(1-y)(y-y^i)}$$

y también,

$$h = HTU \cdot NTU$$

Por otra parte en este caso, Y_{BM} media logarítmica de las fracciones molares del total de gases insolubles en el seno de la fase global y en la interfase podemos considerarla la unidad sin error, así como también a todos los efectos $(1-y)$. Por lo que si adicionalmente suponemos para simplificar que la concentración en

la interfase gaseosa y^i es aproximadamente cero (hipótesis de gas muy soluble o resistencia en fase líquida despreciable, podemos integrar obteniendo:

$$NTU = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dy}{Y} = \ln \frac{Y_1}{Y_2}$$

La torre piloto, de acuerdo con las condiciones de operación ($L = 13508 \text{ Kg/h/m}^2$ y $G = 1807 \text{ Kg/h/m}^2$) se operó muy alejada de las condiciones de inundación (30-40 %), lo que traducido en valores de altura de transferencia unitaria para el relleno, y sólo para la resistencia en la fase gas, daría una $H_G = 0,4 \text{ m.}$, de acuerdo con los valores de la literatura (63). La altura de transferencia realmente obtenida, considerando una altura eficaz de relleno de 1 m, es decir, que los veinte centímetros de relleno restantes, se consideran perdidos por efectos de borde en el flujo y su distribución, resulta de poco más de un metro. Exactamente, considerando despreciable la presión parcial de nitrosos en el líquido:

$$NTU = \ln \frac{2800}{1100} = 0,93$$

$$HTU = \frac{h}{NTU} = \frac{1}{0,93} = 1,075 \text{ m}$$

Por lo tanto la resistencia dominante en la transferencia de materia está en la fase líquida que multiplica por más de dos la altura neta de transferencia.

Podemos observar también que la transferencia ha sido independiente del flujo de líquido al aumentar éste en la última prueba casi un 40%, por lo que podemos decir siguiendo a Carberry 0, pag. 266, que la reacción es de tipo rápido e independiente del coeficiente de película k_L . Por consiguiente era posible formular la hipótesis de que al aumentar la solubilidad del gas como consecuencia del aumento de presión, en caso de llevar a cabo la absorción a presión, la transferencia del gas al líquido aumentaría, según la siguiente ecuación que se puede plantear simplificando el fenómeno:



Suponiendo la absorción y reacción de los gases en la fase líquida como limitantes también del proceso de transferencia. En un diferencial de altura de torre se tiene por balance de materia:

$$dN = k_G a P (y - y^i) S dh = k_L a \delta (x^i - 0) \epsilon S dh = -G S dy$$

Siendo N , el número de Kmoles de nitrógeno transferidos por hora; k_G , el coeficiente de transferencia para la fase gaseosa, $\text{Kmol}/(\text{h})(\text{m}^2)(\text{atm})$; a , la superficie efectiva por unidad de volumen del relleno; P , la presión absoluta en atm.; y , y^i , las fracciones molares de gases nitrosos en el seno del gas y en la interfa-

se respectivamente ; h , la altura del relleno en metros; k_L , el coeficiente de transferencia de materia para la fase líquida, $\text{Kmol}/(\text{h})(\text{m}^2)(\text{Kmol}/\text{m}^3)$; δ , la densidad molar, Kmol/m^3 ; $c^i = \delta x^i$, la concentración molar de gases nitrosos en la interfase líquida, en donde x^i es la fracción molar en la misma; ε , el factor de amplifi-

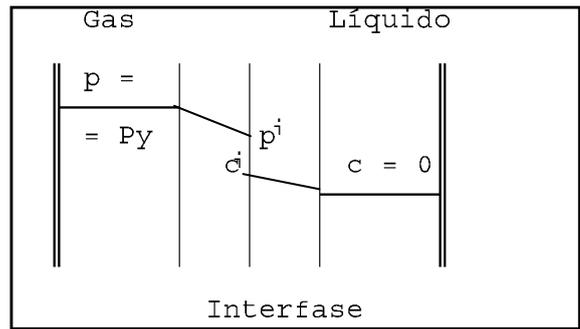


Figura.4 Modelo de absorción.

cación para reacción rápida de pseudo primer orden, que puede considerarse igual a $(k_I D_N)^{1/2}/k_L$, donde k_I es la constante de la reacción considerada de primer orden de formación del ácido nitrosilsulfúrico (h^{-1}), D_N la difusividad media en el líquido (m^2/h) para los gases nitrosos; S , la superficie transversal de la torre en m^2 ; G , es el flujo de gas total en $\text{Kmol}/\text{h}(\text{m}^2)$ de sección de torre.

Además por el equilibrio en la interfase:

$$Py^i = H^{-1}\delta x^i$$

donde H , es el coeficiente de Henry de solubilidad media de los gases ($\text{Kmol}/(\text{m}^3)(\text{atm})$).

Eliminando las concentraciones de equilibrio en la interfase e integrando resulta:

$$h = \frac{G}{K_G^+ aP} \left(\int_{y_2}^{y_1} \frac{1}{y} dy \right) = \frac{G}{K_G^+ aP} \ln \frac{y_1}{y_2}$$

en donde definimos K_G^* , coeficiente global de transferencia, por la expresión:

$$\frac{1}{K_G^* a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{1}{H (D_N k_L)^{1/2} a}$$

de forma que,

$$h = HTU \cdot NTU$$

y finalmente,

$$HTU = \frac{G}{k_G a P} + \frac{G}{H (D_N k_L)^{1/2} a P} = H_G + H_L = 0,4 + \frac{0,675}{P}$$

Siendo H_G independiente de la presión (84), y como se señaló anteriormente para los flujos de operación en la prueba, de un valor de 0,4 m aproximadamente. H_L , de resultados de la misma tendrá que ser 0,67 aproximadamente.

Por lo tanto podemos plantear extrapolando a más presión, la ecuación:

$$NUT = \ln \frac{Y_1}{Y_2} = \frac{1}{0,4 + \frac{0,675}{P}} \quad \text{a flujo } G \text{ constante.}$$

Como caso particular se obtiene para $P = 1 \text{ atm}$, $NUT = 0,93$.

Se puede deducir de ésta hipótesis el comportamiento a mayor presión que sería el siguiente: Para una presión disponible en la planta de ácido nítrico de 2 Kg/cm^2 manométricos, se deduciría de la fórmula anterior para el mismo flujo molar, sustituyendo P por 3 atm abs ; la HTU valdría $0,6275$ y NUT sería igual a $1,6$; es decir para una entrada de 3500 ppm de NO_x , la salida sería de unas 700 ppm , consiguiendo así un 80% de rendimiento de absorción en un metro de relleno.

Estas consideraciones permitieron seguir adelante con el proyecto reformando la pequeña instalación lo suficiente para realizar una prueba a presión.

4.1.4.- Conclusiones de la primera prueba.

1) La prueba se realizó a presión atmosférica, lo que redujo la solubilidad de los gases nitrosos en el ácido.

2) El rendimiento no fué bueno, alcanzando sólo el 60 %.

3) Los balances de materia en líquido y gas detectaban diferencias atribuibles a efectos de arrastre de líquido.

4) El análisis de la transferencia de de materia señalaba un efecto de resistencia no sólo en la fase gas (40%) sino también en la fase líquida (60%).

5) Al variar el flujo de líquido no hubo cambio en la absorción, lo que teóricamente señalaba una reacción de tipo rápido independiente de la resistencia debida a la difusión hidrodinámica en el líquido.

6) Esta resistencia en la fase líquida podía reducirse según un desarrollo simple, aplicando la teoría de película, mediante la elevación de la presión.

7) Se podía cuantificar la mejoría del rendimiento a 3 bar abs., que permitiría pasar del 60% a presión atmosférica al 80%.

8) La prueba a presión caso de no haber confirmado las hipótesis anteriores hubiera obligado a la cancelación de las

pruebas, ya que el proceso hubiera sido poco viable.

4.1.5.- Segunda prueba, a presión.

En el segundo conjunto de experiencias se pretendía probar la validez del planteamiento de la discusión anterior, ya que de confirmarse dichos valores, el rendimiento era lo suficientemente atractivo como para considerar muy en serio un proceso de éstas características.

Dado que la torre se había diseñado para soportar una presión tres veces superior a la de trabajo, las modificaciones que fue necesario acometer fueron principalmente la sustitución de las mangueras por tubería rígida de PVC de presión nominal 6 Kg/cm². Asimismo se pensaba incrementar el flujo gaseoso para conocer el efecto de éste sobre la absorción, por lo que se rediseñó la placa de medida de orificio para una menor pérdida de carga. Por otro lado se eliminó el enfriador de manguera en bidón, ya que se había comprobado que las pérdidas térmicas de la propia instalación (dada su elevada relación superficie a volumen) compensaban aproximadamente las del aporte térmico debidas a la reacción de los nitrosos y a la absorción de vapor de agua.

La prueba se llevó a cabo los días 10,11 y 12 de Febrero de 1988 y los resultados se presentan en la Tabla IV.

Tabla IV.- Resultados Pruebas de Absorción a presión.

Día	Hora	NO _x ent. ppm	NO _x sal ppm	Gas Nm ³ /h	Líqu.e/s l/h	NO ₂ H %	T °C
10	12,50	2700	700	75	130,7	-	-
10	14,50	2500	540	75	130,7	0,195	30
10	16,00	2500	540	75	130,7	0,195	-
11	13,00	2600	650	150	130,7	0,340	27
11	14,00	2900	820	150	40	0,760	33
11	15,00	2900	540	53	130,7	0,174	31
12	13,00	2900	540	150	40	0,62	29
12	14,30	3200	540	150	20	1,23	32

NOTAS:

Siendo el sulfúrico de entrada del 79,97 % en peso salvo en el último día, por cambio de tanque que fue del 80,25 %.

Se midió la pérdida de carga del lecho el primer día siendo de 104 mm H₂O.

La recirculación se mantuvo constante en 378,9 l/h en toda la prueba.

La temperatura de entrada del ácido y el gas osciló entre 15 y 20°C.

La presión se mantuvo constante entre 2,95 y 3,0 bar abs.

El valor de NO₂H corresponde al valor en salida de la torre.

En el apartado 4.4.- Metodología y equipo de laboratorio empleado, se discute el procedimiento de análisis.

4.1.6.- Discusión de resultados segunda prueba.

Cómo se puede observar de los resultados presentados se deduce la bondad del modelo, pese a su simplicidad, obteniéndose valores del 80% de rendimiento en la retención por el ácido de los nitrosos contenidos en el gas de cola, que eran los esperados y el objetivo a alcanzar en la prueba a presión.

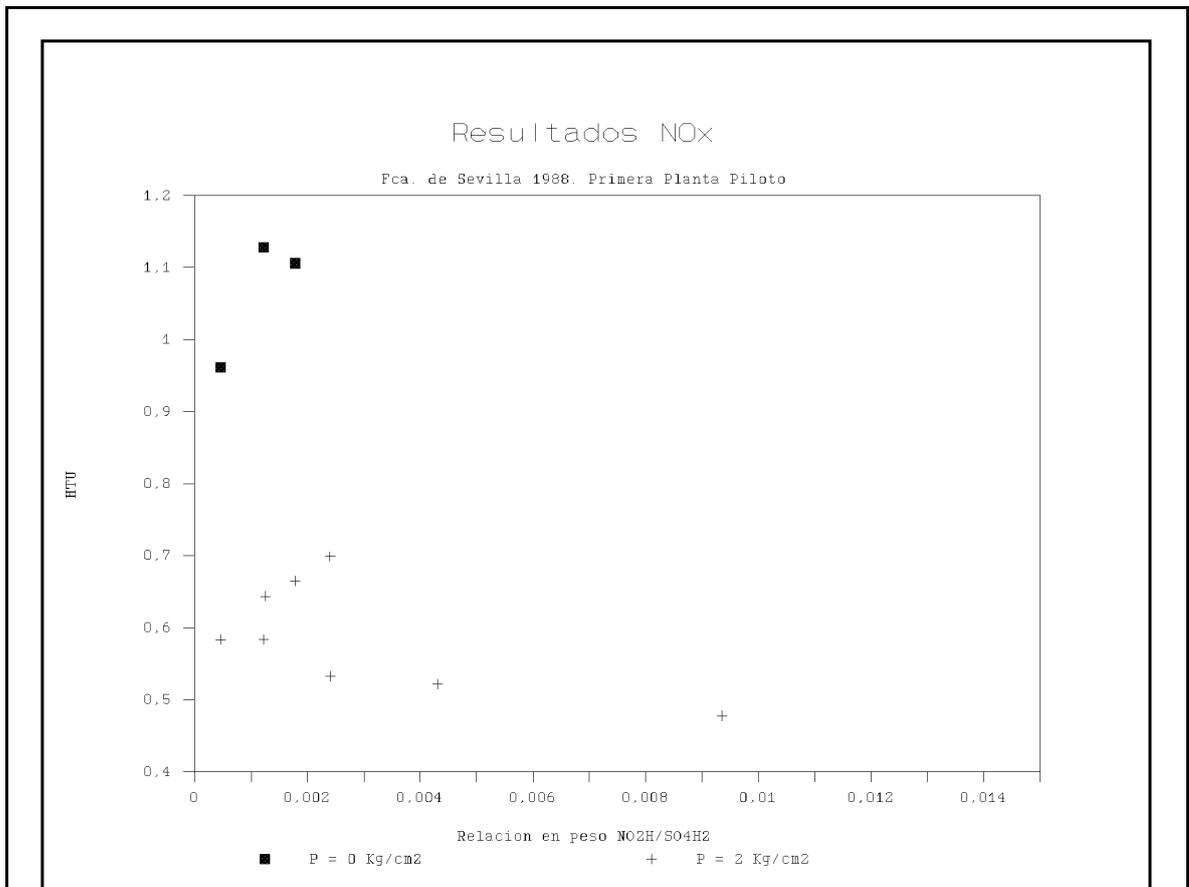


Figura.5. Altura de una unidad de transferencia torre pequeña.

Asimismo se puede observar que al duplicar el flujo de gas se mantuvo la eficiencia, lo que mueve a pensar que la mayor turbulencia compensó la mayor carga de nitrosos; al aumentar los coeficientes de película y reducirse H_G al trabajar cerca de condiciones de inundación (85 %) e incrementarse la difusividad en el líquido D_{NO} , compensando ambos el mayor valor de G . En la Figura.5 se presentan gráficamente los resultados de la prueba en un gráfico de la altura de una unidad de transferencia (HTU en metros) en función de la relación NO_2H/SO_4H_2 en salida para los resultados de ambas pruebas donde se puede observar el efecto de la presión y la poca influencia que tuvo las concentraciones de los ácidos sulfúrico y nitroso en el líquido para el rango de valores de la experiencia.

4.2.- Diseño y operación de la segunda planta piloto.

Ante los buenos resultados obtenidos se decidió el escalado de la planta piloto en un orden de magnitud, autorizándose la construcción de una unidad demostrativa del proceso capaz de tratar entre 1.000 y 2.000 Nm^3/h de gas, como etapa previa para acometer la construcción de la planta final de 45,000 Nm^3/h que trataría todo el gas de la planta de ácido nítrico. Este escalado supuso una inversión de 6,5 millones de pts., a las que hubo que añadir 2 millones más de la unidad piloto de desorción.

4.2.1.- Diseño de la planta piloto.

Para la construcción de esta nueva unidad piloto la factoría de Sevilla aportó la construcción de las líneas de entrada y salida de ácido sulfúrico al área de tanques y planta de Superfosfato respectivamente, así como la puesta a punto de un intercambiador de grafito disponible de una vieja instalación de dilución de ácido sulfúrico en desuso. Para la instalación de desorción se contactó con la firma Schott Ibérica representante de la firma alemana Schott AG, a la que conocíamos como propietaria de procesos de desnitración en instalaciones de nitraciones orgánicas para explosivos, y se mostró interesada en colaborar en el desarrollo del proceso, ofreciéndonos una planta piloto de vidrio para probar la eficacia de la desnitración e integración en el proceso global y garantizar posteriormente la unidad final, ya que las condiciones de diseño exigidas no eran las de un proceso de desnitración convencional.

La parte superior de la torre de absorción disponía de un cabezal embridado, con boca de hombre, para acceso al plato distribuidor de líquido y a las tuberías interiores de reparto, así como al eliminador de gotas o nieblas, facilitando su desmontaje. Esta zona sufrió durante las pruebas hidráulicas grietas entre la brida principal al cuerpo de la torre y la boca de hombre. Estas grietas, inicialmente se achacaron a tensiones provocadas por la soldadura del cuerpo al plato distribuidor, pero eliminada la soldadura, y reparadas, se siguieron produciendo, achacándose a fallo de diseño por la excesiva concentración de tensiones en la

proximidad de la boca de hombre y la brida principal. Finalmente se decidió realizar un nuevo diseño del cabezal, conjuntamente con el fabricante, eliminando la boca de hombre superior y colocando en la estructura soporte exterior una ménsula, que permitiera el acceso a las partes internas de la torre, desmontando los tornillos de la brida principal y tirando del cabezal hacia arriba.

Durante la operación del equipo, se produjeron incidencias de fugas en juntas, inicialmente de neopreno, que se sustituyeron por teflón elástico.

Hay que señalar aquí la importancia que las medidas de seguridad, tanto en el diseño como en la operación de la planta, tuvieron para este proyecto; habida cuenta de la peligrosidad en el manejo del ácido sulfúrico concentrado a presión, y la gran responsabilidad que ante la eventualidad de una fuga pudiera tener lugar.

En la Figura.6 se presenta el diagrama de flujo de esta segunda planta piloto. La planta como puede observarse se compone de dos unidades perfectamente diferenciadas: La unidad de absorción, compuesta principalmente por el separador y torre de absorción, ambos equipos de PVC reforzado con poliéster; y la unidad de desorción, diseñada en vidrio por la firma Schott.

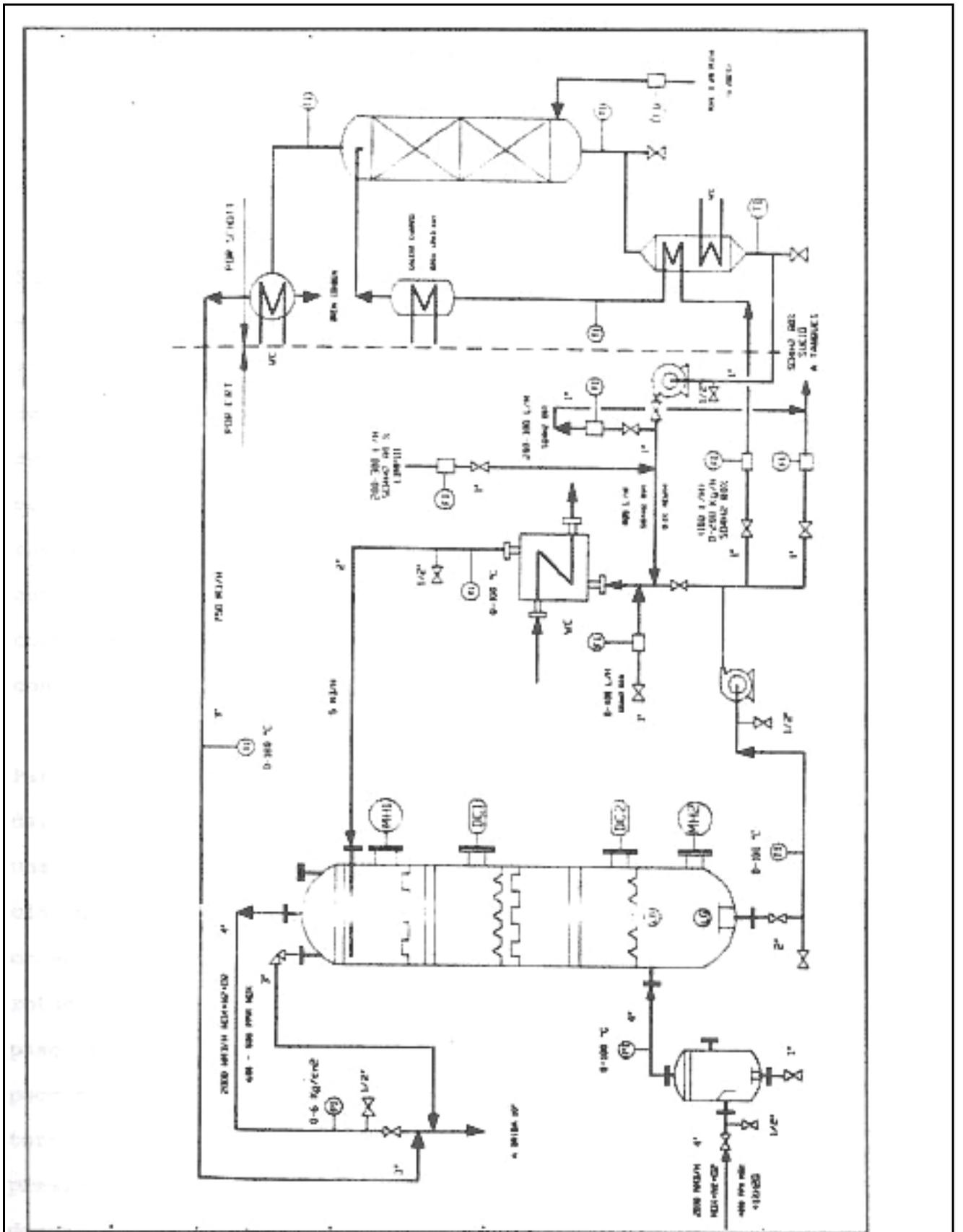


Figura.6 Diagrama de flujo segunda planta piloto.

4.2.2.- Operación de la planta piloto.

La operación del proceso resultaba sencilla tanto en su puesta en marcha como en el mantenimiento de la misma.

Se realizaron dos tipos de pruebas, ya que la unidad de absorción estuvo terminada varios meses antes que la desorción. Inicialmente se realizaron pruebas con la unidad de absorción. Para ello se alimentaba en continuo ácido fresco procedente de un tanque de ácido sulfúrico de concentración constante y se purgaba simultáneamente ácido con nitrosos procedente de la recirculación enviándose a través de tubería a la planta de Superfosfato. Dado que ambas líneas estaban provistas de rotámetros, se podían controlar fácilmente ambos flujos y mantener el nivel de la torre con pequeños ajustes cada dos o tres horas.

Para la puesta en marcha se comprobaba inicialmente el llenado del tanque de ácido sulfúrico de alimentación al que se tomaba una muestra de concentración. Se conectaba la bomba de alimentación del tanque, y se hacía nivel en la torre. Posteriormente se conectaba la bomba de recirculación y se estabilizaban los rotámetros en los valores previstos para la prueba. Se abría el paso de agua al cambiador y se comenzaba a alimentar gas poco a poco manteniendo la presión mediante la válvula de salida de la torre de absorción. Se comprobaban los caudales y la caída de presión de la torre hasta alcanzar las condiciones de flujo deseadas. Posteriormente una vez estabilizada la planta se tomaba nota de las condiciones y parámetros de marcha cada hora y se

efectuaba una toma de muestras de gases cada dos o tres horas.

Cuando estuvo en servicio la instalación Schott, se procedía de la misma manera para la puesta en marcha de la absorción, indicada anteriormente, y posteriormente se abría ligeramente la válvula de paso a la instalación de vidrio para llenarla de ácido. Se abrían las válvulas de agua de refrigeración al cambiador enfriador de fondos, y al condensador de cabeza, manteniendo una presión de agua inferior a 3 bar. Se conectaba la bomba de alimentación de ácido sucio estabilizando el caudal en el valor apropiado, reduciendo el aporte de ácido fresco e incorporando a través de la válvula apropiada ácido desnitrado a la aspiración de la bomba de recirculación. Se conectaba a continuación el cuadro eléctrico, controlando las temperaturas con un indicador digital a través de sensores (termorresistencias) colocados en el calentador de cuarzo y en la torre de desorción. Por último se conectaba el ventilador y termostato de calefacción en caso de usar aire de arrastre o se abría la válvula de vapor en caso de usar vapor de arrastre. Una vez conseguida la temperatura de alimentación de ácido y aire o vapor de 150 °C se procedía a la toma de muestras de ácido de alimentación y ácido tratado de salida cada dos o tres horas.

4.2.3.- Discusión de resultados.

El objetivo de las pruebas era diseñar con seguridad la futura unidad para el tratamiento de los gases de toda la planta de ácido nítrico a fin de cumplir la legislación en materia de

contaminación atmosférica. Para lo cual era necesario bajar hasta valores inferiores a las 550 ppm de NO_x. Otro punto importante a investigar era el material más adecuado a emplear para la futura torre de absorción. Por extrapolación se podía ver que para una torre de más de 2,5 metros de diámetro el plástico no podía ser una solución fácil, y lo ideal era buscar un material metálico resistente; por lo que se recurrió a una firma especializada en aceros inoxidable de aplicaciones difíciles, Sandvik, a fin de introducir testigos de corrosión en la torre de al menos dos aceros que permitieran conocer el grado de corrosión del material con el tiempo en las condiciones de servicio.

Podemos distinguir dos tipos de pruebas: Con sólo la absorción en marcha y con la absorción y desorción en servicio.

1) Pruebas con sólo la absorción.

Se trabajó con unos 1.400 Nm³/h de gas de cola con un contenido en nitrosos entre 3.200 y 3.800 ppm de NO_x y con un caudal de riego de 14.000 Kg/h aproximadamente. Se concluye del conjunto de datos de las pruebas realizadas que, para un ácido de riego con una concentración superior al 73% en peso de SO₄H₂ como ácido libre en la mezcla, los gases de salida tenían menos de 550 ppm de NO_x.

2) Pruebas con absorción y desorción en marcha.

Se trabajó con unos 300 Nm³/h de gas de cola, con un contenido

entre 2.100 y 3.300 ppm de NO_x ; siendo el caudal del ácido de riego de unos 10.000 Kg/h. La conclusión vuelve a ser que para concentraciones inferiores al 73% en peso de SO_4H_2 en el ácido de riego a la entrada de la columna, los gases de salida tienen entre 1.400 y 2.000 ppm de NO_x . Para concentraciones superiores al 73% la salida está por debajo de las 600 ppm de NO_x .

Tanto en el caso 1) como el 2) se pudo constatar que en primer lugar la influencia del contenido de NO_2H equivalente en el líquido parece de índole secundaria hasta un máximo de un 5% en peso y que la influencia de la presión de la absorción y la temperatura son también variables de segundo orden en el resultado de los valores de salida de NO_x para los intervalos en los que se trabajó (1,8 a 2,1 Kg/cm^2 de presión y 19 a 30 °C de temperatura). Análogamente y de menos significación resultan todavía el resto de variables como los flujos de gas y líquido.

En la unidad de desorción se llevaron a cabo cuatro tipos de experiencias cuyo fin último era diseñar la unidad para desorber los nitrosos contenidos en el ácido hasta un nivel inferior a 0,5% en peso de NO_2H equivalente. Las pruebas se llevaron a cabo con la colaboración de Schott, a fin de que los resultados les permitieran diseñar con garantía la unidad final de vidrio.

Las cuatro pruebas fueron, desorción con aire, desorción con vapor estando parada la absorción, desorción con vapor añadiendo ácido nítrico a la corriente de entrada estando también parada la absorción, y desorción con vapor estando en marcha la absorción.

En todas ellas se introdujo a la unidad alrededor de 100 Kg/h de ácido sucio, con un contenido de nitrosos entre el 2,3 al 3,8% en peso expresado como NO_2H equivalente. Señalaremos a continuación los resultados generales de las cuatro pruebas. (En la Tabla VI, se presenta el listado de los datos de operación de la planta piloto).

1) Desorción sólo con aire.

Se trabajó con concentraciones de SO_4H_2 (no de acidez total) entre el 70,2 y el 77,4% en peso y valores de nitrosos a la entrada entre el 2,1 y el 3,8% en peso de NO_2H equivalente. Los resultados fueron, una diferencia entre la entrada y la salida entre el 0,5 y el 1,8% siendo el valor medio del 1%. A valores más bajos de concentración de SO_4H_2 a la entrada, mayor desnitración a la salida. La influencia de la concentración de nitrosos en el ácido a la entrada no influyó significativamente. Al pasar el ácido por la torre se concentró incrementándose el porcentaje de concentración en unas dos unidades. A la salida de los gases nitrosos se produjeron unos condensados en el condensador entre 1 y 3 l/h por 100 Kg/h de alimentación de ácido; este condensado tenía entre el 6 y el 27% en peso de ácido nítrico trazas de ácido sulfúrico (entre 0,1 y 0,4% en peso).

2) Desorción con vapor.

Al sustituirse el aire por vapor se alcanzaron valores de NO_2H equivalentes en el ácido de salida inferiores al 0,3% en peso,

con lo que el objetivo fijado se había conseguido.

3) Desorción con vapor, añadiendo ácido nítrico.

Se añadió un 1% en peso de ácido nítrico a la masa de ácido del fondo de torre de absorción, obteniéndose a la salida de la desorción valores de NO_2H equivalente inferiores a 0,1% en peso.

4) Desorción con vapor y absorción en marcha.

Una última prueba final de larga duración (48 horas) desorbiendo con vapor y manteniendo la absorción en marcha, ya que en las pruebas con vapor anteriores no se introducía gas a la absorción recirculando el ácido nitrado de fondo de torre, confirmó los resultados anteriores.

Sin embargo hubo una dilución muy acusada del ácido sulfúrico al pasar por la unidad (del 73% al 68% en peso en las 48 horas), con el consiguiente empeoramiento progresivo de la absorción. La causa podría ser, la menor temperatura del vapor de entrada, al haberse introducido menos cantidad que en las pruebas anteriores y ser muy importantes las pérdidas térmicas en la línea de vapor además de no estar preparada y diseñada la unidad Schott para concentrar el ácido debido al aporte de agua al sistema a través de los gases a la absorción. La firma Schott consideró suficientes las pruebas para diseñar la unidad definitiva, que harían trabajar a vacío para disminuir las temperaturas del ácido y evaporar el agua incorporada en la absorción.

Pese a ello se consideró oportuno realizar una última prueba a vacío con vapor para confirmar los datos obtenidos. Para lo cual durante los días 16, 17 y 18 de Noviembre de 1989 después de haber acondicionado la planta, incorporando una bomba de vacío y un hervidor auxiliar de vidrio, se realizó dicha prueba final trabajando a un vacío de 500 mbar y con una temperatura del ácido inferior a los 180 °C. Fue necesaria la adición de ácido nítrico durante la prueba para reducir la concentración de nitrosos en el ácido de salida de desnitración a fin de romper la molécula de nitrosilsulfúrico y conseguir valores cercanos a 0,5% en peso. De todas formas la absorción tuvo buenos valores incluso con concentración de nitrosos en el ácido del 4,5%.

4.3.- Equipo de Trabajo para la operación de las unidades.

Para la operación de las unidades se constituyó un equipo de trabajo compuesto por personal investigador y de operación de la planta de ácido nítrico.

Durante las maniobras de arranque y parada era necesaria la presencia del jefe de la planta y del contraamaestre de la misma, ya que se producían ligeras alteraciones en la planta de ácido nítrico al vehicular parte del gas al proceso. Durante la marcha había siempre una persona al menos al cuidado de la planta en un área acordonada por motivos de seguridad y se tomaban lecturas de los aparatos cada hora. Como la planta trabajó durante períodos largos de tiempo, fue necesario poner al personal a turnos de 8 y 12 horas durante la marcha continuada de la unidad.

Para los análisis de laboratorio, habida cuenta que el personal del mismo era limitado, era preciso recurrir a doblar el turno de algún analista para poder obtener valores tempranos que permitieran tomar medidas en la planta para estabilizarla en concentraciones; dejando el resto de determinaciones como sobrecarga de trabajo en las jornadas siguientes.

El personal investigador fue de tres personas incluido el autor, y aunque al principio no intervino el personal de operaciones de la factoría durante las primeras pruebas, posteriormente fueron asimilando y aceptando el proceso y colaboraron al máximo poniendo operadores de la propia planta de ácido como superviso-

res y operadores del nuevo proceso.

El equipo de mantenimiento de la factoría intervino cuando fue requerido para cambios de juntas y desmontajes y montajes de las unidades, así como reparación de bombas, sustitución de juntas, grietas en tuberías etc. que fueron surgiendo durante las diversas operaciones.

Por otra parte un equipo de ingeniería de la oficina técnica del centro de I+D bajo la dirección del autor intervino también durante la etapa de cambios y modificaciones de la instalación para la adquisición de bombas, rotámetros, recálculo de placas de orificio de medida etc..

4.4.- Metodología y equipo de laboratorio empleado.

Las pruebas se registraban de acuerdo con un impreso diseñado con este fin, en donde se relacionaban las mediciones horarias de los aparatos de medida y control, así como los análisis de laboratorio realizados posteriormente sobre las muestras recogidas a intervalos regulares.

Sobre estas hojas de marcha se realizaban balances de materia, previa corrección de los medidores para las condiciones de operación que afectaban la medida. Así la presión corregía la medida de la placa de orificio de medida del caudal de gas, la temperatura también afectaba a la medida de la placa por el cambio de la densidad del gas. Análogamente se corregía la

lectura de los rotámetros por influencia de la concentración del ácido y la temperatura de acuerdo con los datos del fabricante.

Durante los ensayos realizados hubo un especial interés en chequear los análisis realizados por diversos métodos, y sobre todo comprobar si la incorporación de los nitrosos al ácido sulfúrico era en forma de ácido nitroso o de ácido nítrico.

La analítica de rutina determinaba mediante valoración del ácido muestreado, con sosa normalizada, la acidez total expresada en % SO_4H_2 en la que lógicamente podrían estar otros ácidos como el NO_2H y el NO_3H así como el nitrosilsulfúrico NOSO_4H . Se realizaba además con otra porción de la muestra una valoración con permanganato para obtener los compuestos oxidables, presumiblemente el NO_2H y el NOSO_4H , expresados en NO_2H equivalente en % en peso de muestra.

Sobre varias de las muestras se realizó en dos ocasiones una determinación de nitrógeno total por valoración Kjeldahl en un aparato Micro-Kjeldhal del laboratorio de control de la factoría de Tablada, habida cuenta que esta valoración es típica para la determinación de la riqueza en los fertilizantes y estaba en operación habitual en el laboratorio. Los resultados encontrados expresados en NO_2H fueron virtualmente idénticos a los obtenidos por valoración con permanganato, así de valores 3,24%, 2,09%, y 3,75% en NO_2H por valoración con permanganato en una de las ocasiones, se obtuvieron 3,31%, 2,10% y 3,75% respectivamente por valoración Kjeldahl; con lo que se puede concluir que el ácido

nítrico no estuvo presente en el sistema.

4.4.1.- Medios empleados.

Para la determinación de los análisis de laboratorio se utilizaron los medios del Laboratorio de proceso y control de calidad de la Factoría de Tablada (Sevilla) así como su metodología analítica. Las tomas de gases se realizaban con matraces en forma de balones esféricos normalizados de 500 centímetros cúbicos y se disponían en barrido continuo desde una toma a la siguiente, disponiendo de trampas de líquido previas. La metodología para la determinación del contenido total de NO_x en el gas es el conocido método normalizado en las plantas de ácido nítrico del agua oxigenada, utilizada para oxidar el NO a NO_2 aditivándose con una jeringa al matraz esférico y posterior retrovaloración de un exceso de sosa añadida por el mismo procedimiento. Para el análisis de los líquidos se utilizaba la determinación de la acidez total por valoración con sosa normalizada y del permanganato para la determinación de los compuestos oxidables, expresándolos en % en peso de NO_2H equivalente. Se hicieron adicionalmente algunas determinaciones de impurezas de ácido sulfúrico en condensados de ácido nítrico por valoración de sulfatos, así como la concentración de ácido nítrico de los mismos.

Para el análisis de los datos, representación gráfica de los resultados, ajuste estadístico, simulaciones, etc.. el autor utilizó un ordenador personal Apple II Plus de su propiedad desde

1980 y que ha convertido en PC compatible con disco duro de 40 Mbytes con electrónica adicional, conservando la doble posibilidad de ejecución de programas.

Como logicales utilizados para el diseño asistido de planos etc. se utilizó AUTOCAD V.9. Para las simulaciones de la planta total en su combinación de absorción y desorción para el balance de materia y determinación de las condiciones óptimas de diseño se empleó el paquete EUREKA; La regresión lineal y la matriz de correlación de los datos se realizó con el programa MICROSTAT, para la representación de gráficos y transformación de variables se utilizó la hoja electrónica LOTUS 123 V.2 en español y para algunos otros el programa HARVARD GRAPHICS. Para la realización edición y confección de la Tesis se utilizó el procesador de textos WORDPERFECT V.5.0 en español y una impresora laser HP Laserjet II.

5.- RESULTADOS OBTENIDOS.

En este capítulo se revisan y analizan los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en las plantas piloto.

5.1.- **Listado de los datos obtenidos.**

En la Tabla V se presentan los datos de operación y analíticos correspondientes a la primera planta piloto con detalle del significado de las variables relacionadas. En la Tabla VI se presentan aquellos obtenidos en la segunda planta piloto donde las variables son las mismas que en la tabla anterior.

Por otra parte se evaluaron los resultados de pérdida de peso obtenidos de la introducción de probetas para ensayos de corrosión de dos metales: Sandvik Sanicro 28 y Sandvik SX. Ambos metales sugeridos por una casa especializada, de acuerdo con las últimas novedades de la metalurgia aplicada a las plantas de ácido sulfúrico en condiciones difíciles de concentración y temperatura. Las características del primero de los aceros se presenta en la Tabla VII. No se revelan las del SX.

Se introdujeron dos probetas de cada tipo de metal, una con soldadura y otra sin soldadura y se realizaron en dos períodos distintos para los mismos especímenes. Como era de esperar, para materiales resistentes a la corrosión, la velocidad de corrosión de las cuatro probetas ensayadas es menor en el segundo período que en el primero, como se puede observar en la Tabla VIII de re

Tabla V.- Listado de datos de operación primera planta piloto.

NOXIN	NOXOUT	S	NO2H	Prel	G	Tliq
ppm	ppm	% peso	% peso	Kg/cm2	Nm3/h	°C
2700	1100	82,34	0,147	0	71	23
2900	1200	82,28	0,1	0	71	23
2800	1100	81,53	0,037	0	71	23
2700	700	79,97	0,1	2	75	25
2500	540	81,32	0,195	2	75	25
2500	540	81,05	0,195	2	75	26
2600	650	81,28	0,35	2	150	22
2900	820	81,27	0,76	2	150	26
2900	540	81,32	0,174	2	53	25
2900	540	79,8	0,62	1,95	150	25
3200	540	80,03	1,2	1,95	150	28

NOTAS:

El %S representa la acidez libre total por valoración con sosa y expresada en ácido sulfúrico.

El %NO2H representa el contenido de compuestos oxidables al permanganato expresados en NO2H.

La presión es manométrica en la entrada a la columna.

Tabla VI.- Listado de datos de operación segunda planta piloto.

NOXIN	NOXOUT	S	NO2H	Prel	G	Tliq
ppm	ppm	% peso	% peso	Kg/cm2	Nm3/h	°C
3021	322	77,22	1,68	1,90	768	28
3048	1314	76,05	3,25	1,90	768	29
3500	500	76,62	0,96	1,90	563	30
3200	600	76,54	1,46	1,85	461	31
3807	687	79,28	1,00	1,60	2000	37
4531	741	82,85	1,07	1,60	2000	40
4213	756	76,10	1,07	1,60	2000	39
4030	635	79,32	1,04	1,60	2000	33
4112	694	75,64	1,05	1,70	2000	33
3596	527	75,51	0,93	1,70	2000	31
3752	751	75,57	1,50	1,70	2000	36
3630	485	74,68	1,88	1,70	1530	27
3610	526	74,91	2,11	1,70	1530	27
3635	640	74,69	2,65	1,70	1530	28
3711	950	74,10	2,72	1,70	1530	28
3837	1214	74,09	2,45	1,70	1530	29
3377	1641	72,61	0,52	1,67	1500	34
3268	1024	71,48	0,77	1,68	1500	35
3494	478	75,33	1,35	1,69	1500	30
3388	527	73,44	1,67	1,69	1500	32
3600	441	74,76	2,13	1,69	1500	31
3568	543	75,39	1,11	1,69	1500	32
3261	379	75,22	0,97	1,69	1500	32
2711	314	74,13	0,93	2,00	768	22
2868	581	74,10	2,15	2,00	768	23
2920	1070	75,19	3,56	2,00	512	22
2640	1340	74,28	3,24	2,00	512	22
3316	1569	75,04	3,38	2,00	640	18
2962	1575	75,02	3,22	2,00	640	20
3273	1969	75,04	3,20	2,00	640	22
2602	1648	75,10	3,30	2,00	640	22
2751	1460	73,46	3,33	2,00	640	20
2859	1747	73,41	3,18	2,00	640	19
2673	1502	73,49	2,98	2,10	461	19
2473	1398	73,45	2,97	2,10	461	21
2833	1552	73,52	2,97	2,10	461	23

Tabla VI.- Listado de datos de operación.(Continuación).

NOXIN	NOXOUT	S	NO2H	Prel	G	Tliq
ppm	ppm	% peso	% peso	Kg/cm2	Nm3/h	°C
1910	374	76,27	2,18	2,10	461	17
2260	482	76,12	2,68	2,10	461	22
2260	533	76,99	2,76	2,10	461	21
1830	504	77,10	3,16	2,10	461	19
2110	538	77,32	3,66	2,10	461	20
2470	438	77,46	3,65	2,10	461	18
2366	644	77,59	3,74	2,10	461	23
2713	411	78,23	3,85	2,10	300	18
3361	512	78,66	4,31	2,10	300	20
3043	316	79,14	2,53	2,10	300	17
2641	371	78,92	2,44	2,10	300	16
2749	467	80,47	3,65	2,10	300	14
2251	421	80,57	3,92	2,10	300	14
3462	732	80,78	5,18	2,10	300	18
3545	1726	74,52	1,93	2,10	300	20
3420	1444	74,30	1,84	2,10	300	22
3405	1059	73,20	1,74	2,10	300	22
3470	740	72,72	1,76	2,10	300	22
2988	1501	70,61	1,82	2,10	300	20
3202	1715	69,48	1,62	2,10	300	19
2757	747	72,97	1,56	1,80	1000	21
2763	1693	71,22	1,92	1,80	1000	20
2781	2041	67,04	1,82	1,80	1000	20
2567	2149	63,81	0,26	1,80	1000	20
2353	322	76,50	0,65	2,00	360	21
2434	585	75,50	1,37	2,00	360	22
2862	325	74,20	0,71	1,80	400	28
2620	1150	73,40	2,30	1,80	400	28
2919	1517	71,90	2,73	1,80	400	26
3472	2380	71,80	2,13	1,80	400	26
2888	326	84,20	0,80	1,90	400	26
2803	321	83,60	0,83	1,90	400	29
3114	321	82,20	2,40	1,90	400	29
3224	330	82,10	3,68	1,90	400	24
3033	560	81,50	4,46	1,70	800	26
3216	1100	80,00	5,29	1,70	800	28

Tabla VI.- Listado de datos de operación.(Continuación).

NOXIN	NOXOUT	S	NO2H	Pre1	G	Tliq
ppm	ppm	% peso	% peso	Kg/cm2	Nm3/h	°C
3224	330	82,10	3,68	1,90	400	24
3033	560	81,50	4,46	1,70	800	26
3216	1100	80,00	5,29	1,70	800	28
2999	995	78,40	3,21	1,80	450	24
3320	663	77,60	3,78	1,90	450	24
3214	534	76,90	2,94	1,90	450	24
3011	642	76,20	4,53	1,90	450	26

Tabla VII.- Características del acero Sandvik Sanicro 28.

Sanicro 28 Acero inox. austenítico de muy bajo cont. en C.

Composición química %

C máx.	Si máx.	Mn máx.	P máx.	S máx.	Cr	Ni	Mo	Cu
0,020	1,0	2,0	0,025	0,015	27	31	3,5	1,0

Especificaciones: ASTM B 668 para tubos y ASTM B 709 para chapa.

Aprobado para uso en equipos a presión en ASME

Sección VIII Div.1.

Tipo de acero DIN X1 NiCrMoCu 31 27.

Límite elástico (0,2%) 220 N/mm² mín.

Carga de rotura 500-750 N/mm². Dureza Vickers 160.

Tabla VIII.- Ensayos de Corrosión 2ª Planta Piloto.

<u>Probeta tipo</u>	<u>Peso inicial</u>	<u>Peso final</u>	<u>Vel. de Corr.</u>	
		(gramos)	(gramos)	(mm/año)
Primer periodo (50 horas de marcha)				
SAN 28-477305	60,0606		60,0526	0,034
SAN 28-471305	60,3141		60,2997	0,060
SX 964- W12 (1)	119,4944		119,4851	0,037
SX 964- W12 (2)	118,5256		118,5153	0,041
Segundo Período (41,5 horas de marcha)				
SAN 28-477305	60,0526		60,0470	0,030
SAN 28-471305	60,2997		60,2940	0,028
SX 964- W12 (1)	119,4851		119,4806	0,025
SX 964- W12 (2)	118,5153		118,5113	0,023

sultados. Dicha disminución es también lógicamente mayor en las probetas soldadas que en las no soldadas. Ello se debe a que los resultados del primer periodo vienen a menudo incrementados por pérdidas de material procedentes de "defectos" en la preparación de las probetas (resto de rebabas).

En todos los casos se observa que la velocidad de corrosión es bastante inferior a 0,1 mm/año, y puede considerarse que ambos materiales Sanicro 28 y Sandvik SX, tanto soldados como sin soldadura, presentarán un buen comportamiento en el medio ensayado y a las temperaturas de trabajo.

Un examen microscópico de las probetas permitió comprobar el buen comportamiento de los materiales, al no detectarse ningún ataque localizado (corrosión intergranular o por picaduras), tanto en el metal base como en las soldaduras y zonas próximas afectadas por el calor.

5.2.- Representación gráfica de resultados.

En la Figura. 7 se representa una gráfica con la distribución de los resultados por frecuencia de NO_x a la salida de las torres de absorción, para intervalos regulares de 100 ppm.

Se puede observar que al mismo tiempo que aparecen hasta un 14% de valores inferiores a las 400 ppm de NO_x , existe un amplio porcentaje de valores superiores con una moda entre 500-600 ppm.

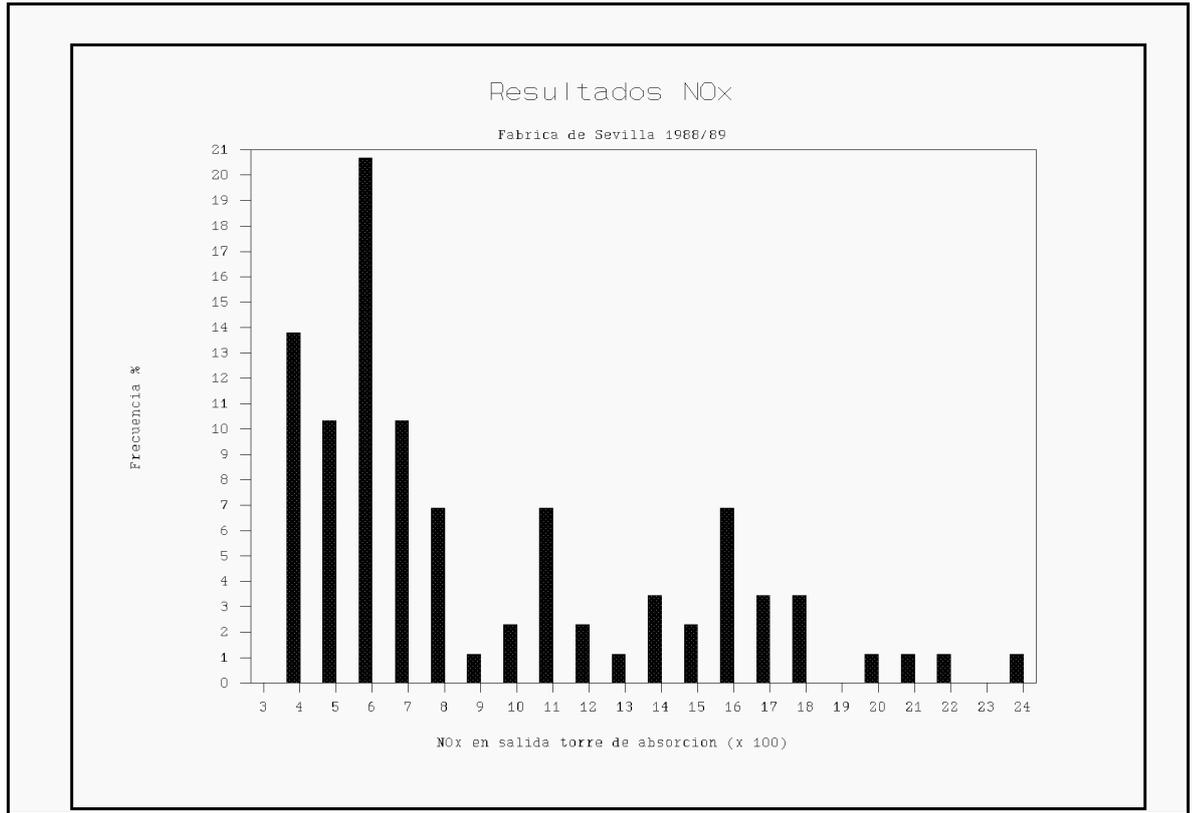


Figura.7 Distribución de resultados de absorción NO_x.

En la Figura. 8 se puede observar la distribución del rendimiento como porcentaje del NO_x de entrada absorbido. Se puede observar que la distribución es aproximadamente bimodal con más del 50% de resultados superiores al 80% de rendimiento junto con una alta proporción, 18%, de valores inferiores al 50% de rendimiento.

Este carácter marcadamente bimodal de la distribución de rendimientos, hace pensar en un fenómeno alternativo , no único, para explicar este comportamiento.

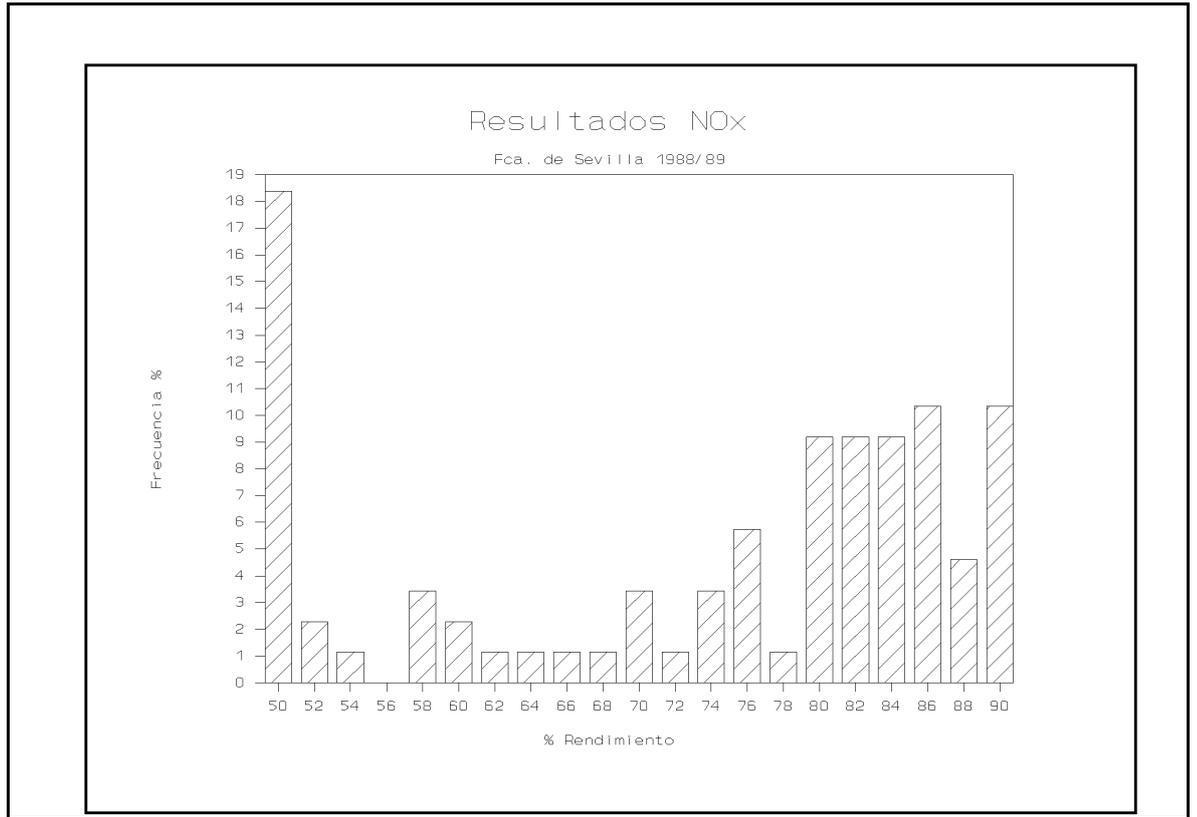


Figura.8. Distribución de rendimientos.

.4.- Análisis y transformación de los datos.

Aplicando el modelo simple presentado en el Capítulo 4 puede obtenerse la altura de una unidad de transferencia (HTU) como:

$$HTU = \frac{1,7}{\ln \frac{Y_N^1}{Y_N^2}}$$

en la que se han deducido 0,3 m del total de 2 metros de relleno para cubrir efectos de no uniformidad de flujo en cabeza y cola

de la columna. Asimismo se considera que el número de unidades de transferencia viene dado por la ecuación:

$$NUT = \ln \frac{Y_N^2}{Y_N^1}$$

en la que Y_N^1 y Y_N^2 son las fracciones molares de NO_x en la entrada y salida de la torre respectivamente.

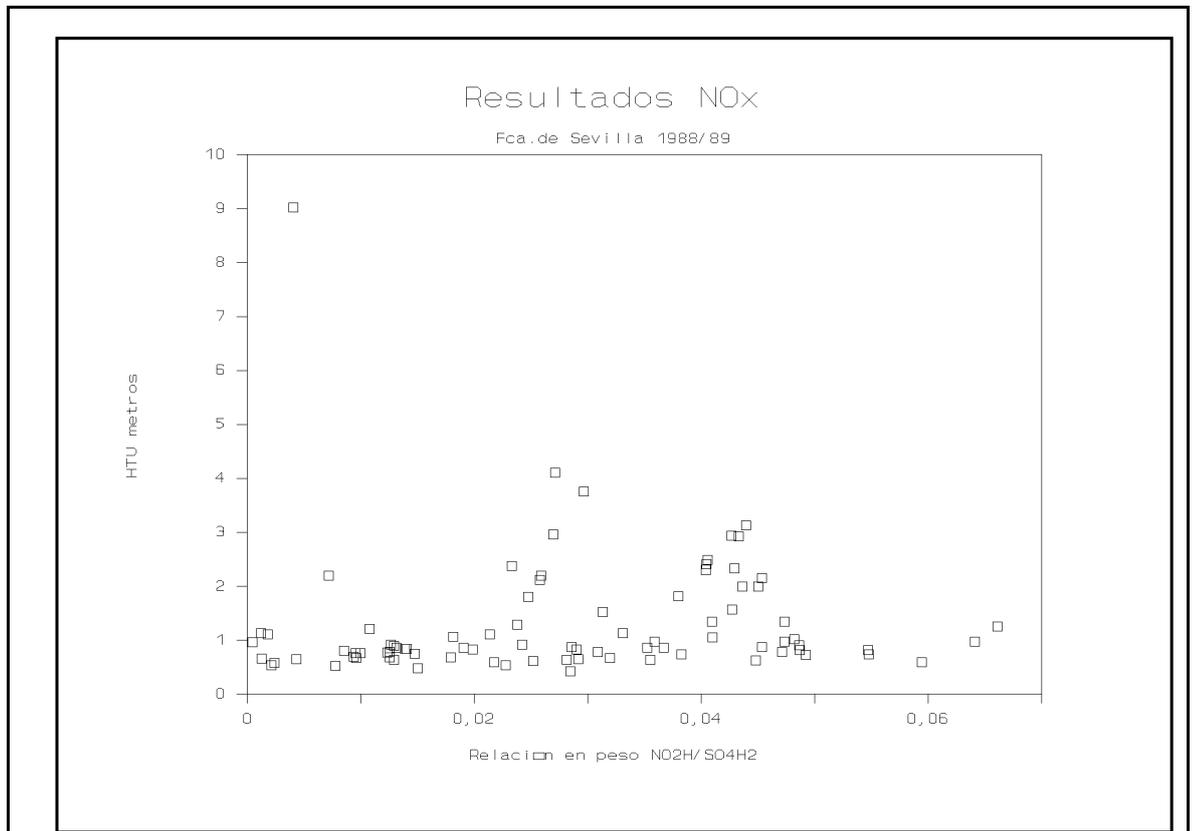


Figura.9. Altura de una unidad de transferencia absorción NO_x

Representando, ahora, los datos experimentales utilizando la ecuación simplificada de la altura de una unidad de transferencia

(HTU), indicada más arriba, para todos los datos de operación de la segunda planta piloto se obtiene la Figura. 9 en la que se presentan los valores calculados de la HTU en función de la relación en peso $\text{HNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ en la salida del líquido de la torre a fin de observar cualquier efecto de mayor concentración de nitrosos en el líquido o menor concentración de sulfúrico que permitiera por la mayor proporción de agua, la hidrólisis del ácido nitrosilsulfúrico; aumentando por ello en ambos casos presumiblemente la HTU.

Como podemos ver en la figura, no sucede así y los valores de mayor HTU se encuentran dispersos y no necesariamente relacionados, al menos aparentemente con altos valores de la relación en peso $\text{HNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$.

De una correlación matricial de todos los datos de operación, para las variables consideradas: G , T_L , P , NO_x entrada, NO_x en salida, y composición del líquido con la HTU (Tabla IX), podemos observar que el contenido en H_2SO_4 es el que produce un valor en la correlación significativamente más alto que para el resto de las otras variables. Este resultado se refleja gráficamente en la Figura. 10 en la que se observa un agrupamiento de los datos de bajo HTU para las mayores concentraciones de ácido sulfúrico, superiores a un 76 % y de los mayores valores a las concentraciones más bajas. Este efecto puede observarse más acentuado en la Figura. 11 para la variación en el contenido de HNO_2 en las bajas concentraciones medias de ácido sulfúrico como parámetro, permite

Tabla IX.- Matriz de correlación de los datos de operación.

----- MATRIZ DE CORRELACION -----
 HEADER DATA FOR: C:NOX2 LABEL: Resultados NOx Fca. de Sevilla 26/12/89.
 NUMBER OF CASES: 76 NUMBER OF VARIABLES: 8

 Matriz de Correlación de Datos de Operacion Planta Piloto num.2

ROW	COL.	RAW SSCP	ADJUSTED SSCP	VAR-COVAR.	CORR
noxin	noxin	7.410370E+08	2.132671E+07	2.843561E+05	1.00000
NOXOUT	noxin	2.090083E+08	5.848169E+05	7.797559E+03	.02716
SO4H2	noxin	1.772784E+07	8.315669E+03	1.108756E+02	.05914
NO2H	noxin	5.389698E+05	-1.353153E+04	-1.804204E+02	-.28826
P rel	noxin	4.403546E+05	-4.471377E+03	-5.961836E+01	-.65071
G Nm3/h	noxin	2.023690E+08	1.483737E+07	1.978317E+05	.66439
HTU	noxin	3.291266E+05	-8.938115E+03	-1.191749E+02	-.18226
Tliq	noxin	5.967859E+06	1.646567E+05	2.195422E+03	.69509

ROW	COL.	RAW SSCP	ADJUSTED SSCP	VAR-COVAR.	CORR
NOXOUT	NOXOUT	8.210572E+07	2.174760E+07	2.899680E+05	1.00000
SO4H2	NOXOUT	5.038957E+06	-9.250421E+04	-1.233389E+03	-.65149
NO2H	NOXOUT	1.624998E+05	2.498929E+03	3.331906E+01	.05272
P rel	NOXOUT	1.292143E+05	3.955343E+02	5.273791E+00	.05700
G Nm3/h	NOXOUT	5.240798E+07	-1.899981E+06	-2.533308E+04	-.08425
HTU	NOXOUT	1.383610E+05	4.045957E+04	5.394610E+02	.81699
Tliq	NOXOUT	1.641716E+06	-3.885457E+04	-5.180609E+02	-.16243

ROW	COL.	RAW SSCP	ADJUSTED SSCP	VAR-COVAR.	CORR
SO4H2	SO4H2	4.371880E+05	9.270257E+02	1.236034E+01	1.00000
NO2H	SO4H2	1.369526E+04	9.248627E+01	1.233150E+00	.29883
P rel	SO4H2	1.095357E+04	1.794009E+00	2.392012E-02	.03960
G Nm3/h	SO4H2	4.603325E+06	-1.377019E+04	-1.836026E+02	-.09352
HTU	SO4H2	8.112647E+03	-2.106253E+02	-2.808338E+00	-.65143
Tliq	SO4H2	1.430350E+05	1.581194E+02	2.108259E+00	.10124

ROW	COL.	RAW SSCP	ADJUSTED SSCP	VAR-COVAR.	CORR
NO2H	NO2H	5.274642E+02	1.033246E+02	1.377661E+00	1.00000
P rel	NO2H	3.479387E+02	6.458345E+00	8.611126E-02	.42700
G Nm3/h	NO2H	1.215455E+05	-2.241726E+04	-2.988968E+02	-.45605
HTU	NO2H	2.510695E+02	-8.453248E+00	-1.127100E-01	-.07831
Tliq	NO2H	4.196294E+03	-2.586604E+02	-3.448805E+00	-.49608

ROW	COL.	RAW SSCP	ADJUSTED SSCP	VAR-COVAR.	CORR
P rel	P rel	2.771443E+02	2.214004E+00	2.952005E-02	1.00000
G Nm3/h	P rel	1.098720E+05	-6.034326E+03	-8.045768E+01	-.83863
HTU	P rel	2.101569E+02	1.211777E+00	1.615703E-02	.07669
Tliq	P rel	3.522533E+03	-6.420897E+01	-8.561196E-01	-.84126

ROW	COL.	RAW SSCP	ADJUSTED SSCP	VAR-COVAR.	CORR
G Nm3/h	G Nm3/h	7.224958E+07	2.338533E+07	3.118043E+05	1.00000
HTU	G Nm3/h	8.254282E+04	-5.545148E+03	-7.393531E+01	-.10798
Tliq	G Nm3/h	1.701996E+06	1.898821E+05	2.531761E+03	.76548

ROW	COL.	RAW SSCP	ADJUSTED SSCP	VAR-COVAR.	CORR
HTU	HTU	2.715666E+02	1.127697E+02	1.503596E+00	1.00000
Tliq	HTU	2.584076E+03	-1.418231E+02	-1.890974E+00	-.26036

ROW	COL.	RAW SSCP	ADJUSTED SSCP	VAR-COVAR.	CORR
Tliq	Tliq	4.942386E+04	2.631207E+03	3.508276E+01	1.00000

----- CORRELATION MATRIX -----

	noxin	NOXOUT	SO4H2	NO2H	P rel	G Nm3/h	HTU	Tliq
noxin	1.00000							
NOXOUT	.02716	1.00000						
SO4H2	-.05914	-.65149	1.00000					
NO2H	-.28826	.05272	.29883	1.00000				
P rel	-.65071	.05700	.03960	.42700	1.00000			
G Nm3/h	.66439	-.08425	-.09352	-.45605	-.83863	1.00000		
HTU	-.18226	.81699	-.65143	-.07831	.07669	-.10798	1.00000	
Tliq	.69509	-.16243	.10124	-.49608	-.84126	.76548	-.26036	1.00000

CRITICAL VALUE (1-tail, .05) = + or - .19021
 CRITICAL VALUE (2-tail, .05) = +/- .22550

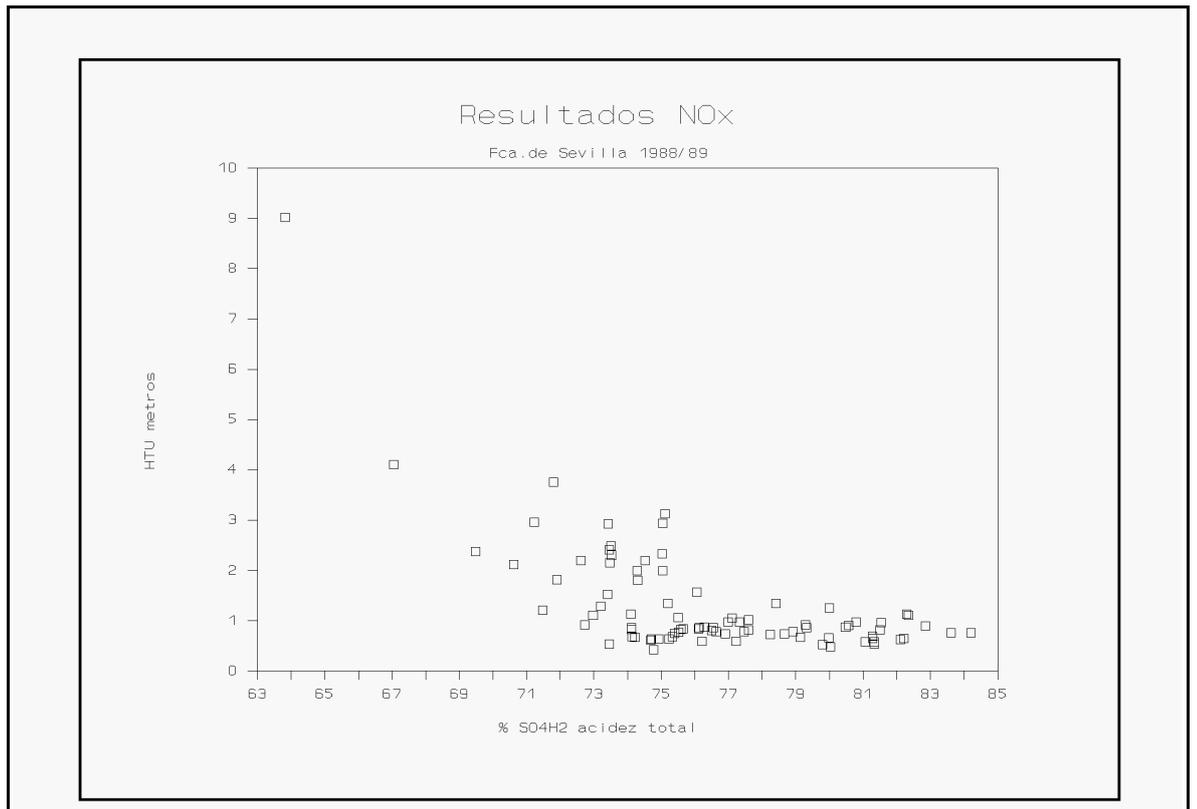


Figura.10. HTU en función de la concentración del ácido.

pensar en un efecto de equilibrio en el contenido de nitrógeno del líquido, o valor límite, para una concentración media de ácido, cuyo valor parece que va haciéndose mayor conforme la concentración del ácido va aumentando.

Es decir según nuestra hipótesis, el modelo simple se hace válido cuando se está muy alejado del equilibrio, es decir, cuando el valor que saturaría el ácido con los compuestos nitrosos para la composición del gas fuera muy elevado, circunstancia que tiene lugar cuando la concentración del ácido sulfúrico es alta. Para bajas concentraciones sucede lo contrario, el contenido de

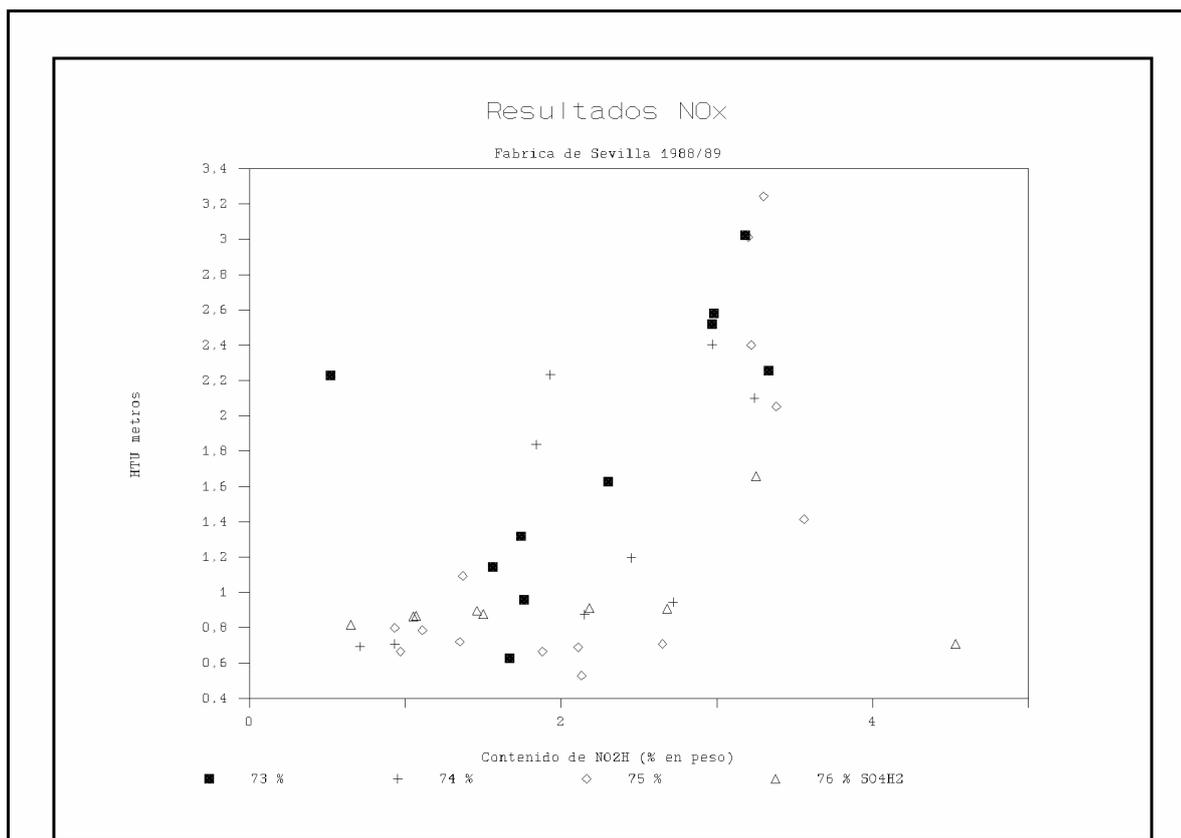


Figura.11. Variación del HTU con el %NO₂H.

equilibrio en el líquido es pequeño, y se alcanzaron con facilidad valores cercanos a él en las pruebas de la planta piloto, que dieron como resultado bajos rendimientos y por la ecuación anterior altos valores de HTU.

El conocimiento del equilibrio entre los gases nitrosos y el contenido en nitrosos del medio sulfúrico, se puede encontrar en la bibliografía de los estudios de fabricación del ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo. Varlamov (96) en 1950 se propuso explicar los datos de equilibrio de diversos autores, Sanfourche y Roudier, Elliott, Kleist, Wilkins y Weber, mediante una ecuación semiempírica de la presión parcial del

anhídrido nitroso, N_2O_3 (NO y NO_2 en partes iguales en volumen) sobre ácido sulfúrico en función de la concentración del ácido y de la tensión de vapor del agua a la temperatura de operación, mediante la fórmula:

$$H = 10^A \text{ donde } H \text{ es el coeficiente de Henry (atm / \%N}_2\text{O}_3)$$

siendo el parámetro A función de la concentración de ácido:

$$A = (6,4353s - 2,1795)\log P_w^0 + 18,4857 - 0,279s \quad 65 < s < 73,5\%$$

$$A = (2,2275s - 0,1642)\log P_w^0 + 1,88750 - 0,052s \quad 73,5 < s < 84\%$$

y donde P_w^0 es la presión de vapor del agua a la temperatura de operación, s es la concentración del ácido, expresándose la concentración total de nitrosos en el ácido como porcentaje en peso de N_2O_3 .

Varlamov indica que sus fórmulas son válidas para concentraciones de anhídrido nitroso hasta el 7-9 % y temperaturas de 35 a 150°C.

Aplicando estas fórmulas a los resultados de las experiencias, mediante la aplicación de la ecuación para la obtención del número de unidades de transferencia, dada por

$$NUT = \ln \frac{Y_N^2 - Y_N^*}{Y_N^1 - Y_N^*}$$

donde Y_N^* es el equilibrio en fracción molar de NO + NO_2 en el gas

correspondiente al líquido de composición conocida, no se obtiene mas que una pequeña mejoría en los resultados de la HTU, pero persisten las diferencias señaladas anteriormente. Este resultado hace pensar en posibles errores o erratas en la fórmula de Varlamov, o bien que resulta de aplicación a un sistema con SO_2 en gran exceso y en condiciones de mas alta temperatura, en su correlación a los resultados de las plantas de fabricación de cámaras de plomo, tales que la invalidan para el sistema estudiado.

En el siguiente capítulo se propone un modelo de equilibrio sustentado sobre bases teóricas que permiten correlacionar adecuadamente los valores de la HTU de los resultados experimentales.

6.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

6.1.- **Teoría de la transferencia de materia con reacción química.**

El primer modelo termodinámico que fue propuesto en la investigación de procesos de transporte de materia es el conocido por modelo de película, originalmente propuesto por Nernst en 1904. Posteriormente en 1923 fue aplicado al transporte de calor y materia por Whitman utilizando el concepto de doble película para la teoría de absorción de gases. Ya el propio Whitman reconocía que el modelo era una simplificación de la realidad al existir una discontinuidad en la película que no era lógico que pudiera suceder en la realidad del fenómeno físico. Modelos posteriores más reales como el de Higbie de penetración que considera paquetes pequeños de fluido que continuamente se renuevan en la interfase y se ponen en contacto mezclándose en las fases; mejorado a su vez por Danckwerts en el que se rechaza la hipótesis de Higbie de igual tiempo de renovación considerando una distribución de probabilidad de las edades de los elementos de fluido. Estos modelos aún cuando permiten un mejor planteamiento físico del modelo, haciéndolo más acorde con la realidad, también lo hacen más complicado de tratar matemáticamente.

Habida cuenta que el modelo o teoría de película pese a sus limitaciones permite obtener resultados prácticos equivalentes, se mantiene la tendencia a desarrollar en el seno del mismo expresiones más simples que, en cualquier caso, han validado los

otros modelos más complejos.

Considerando, por lo tanto, una película estacionaria en la interfase líquido-gas en la que tiene lugar una reacción química de primer orden, según Hatta y tal como indican Sherwood y otros (83):

$$D \frac{\delta^2 c}{\delta y^2} = k_1 c \quad c(0) = c^i \quad c(y_0) = 0 \text{ en la película}$$

que es la ley de convección de Fick con reacción dada por $r = k_1 c$, donde c es la concentración del reactante siendo c^i con el superíndice i , en la condición de contorno, el valor en la interfase de la película líquida, D es la difusividad del mismo en el líquido, k_1 es la constante de velocidad de primer orden para el reactante que desaparece en la reacción, e y_0 , es de acuerdo con la teoría de película el espesor de la misma, estacionaria en la interfase que viene dada por,

$$y_0 = \frac{D}{k_L^0}$$

en donde k_L^0 es el coeficiente de transferencia de materia sin reacción química.

Integrando la ecuación diferencial resulta:

$$c = c^i \frac{\sinh [a(y_0 - y)]}{\sinh (ay_0)}$$

donde $a = (k_I/D)^{1/2}$.

La velocidad de transferencia de materia (N) se obtiene de la derivada $\delta c/\delta y$ en la interfase, resultando:

$$N = D \frac{-dc}{dy} = \frac{Dc^i}{y_0} \frac{ay_0 \cosh(ay_0)}{\sinh(ay_0)} \quad \text{en } y = 0$$

Ya que $D/y_0 = k_L^0$, y definiendo $k_L = N/c^i$ como el coeficiente de transferencia de materia con reacción química y $\varepsilon = k_L/k_L^0$ como el factor de intensificación por efecto de la reacción química; se obtiene entonces:

$$\varepsilon = \frac{ay_0}{\text{Th}(ay_0)}$$

Se puede fácilmente deducir que $\varepsilon \rightarrow 1$ en el límite cuando $k_I \rightarrow 0$ y por lo tanto $ay_0 \rightarrow 0$; como resulta lógico suponer en ausencia de reacción química. Por otra parte para valores grandes de ay_0 , es decir para soluciones muy reactivas, el límite de la tangente hiperbólica para $k_I \rightarrow \infty$, $ay_0 \rightarrow \infty$, es la unidad y por lo tanto la aproximación asintótica de ε es $\varepsilon \rightarrow ay_0$. La aproximación es menor del 1% para $ay_0 > 2,6$. Por consiguiente, en este caso, en el que consideramos la reacción "rápida" se cumple:

$$N = k_L c^i = (k_I D)^{1/2} c^i$$

Se deduce, por tanto, que en estas condiciones N es independiente

del espesor de película y_0 , lo que no sucede en ausencia de reacción química; y por ello no presenta variaciones con el flujo de líquido el cual hace variar el espesor de película al ser más o menos turbulento y también es independiente en un absorbedor de relleno de la retención de líquido (hold-up).

El análisis anterior de Hatta puede extenderse fácilmente a reacciones reversibles, como demostró Huang y Kuo. Considerando en lugar de c , $(c-c_{eq})$ en el desarrollo anterior y considerando c_{eq} constante, se obtiene sin pérdida de generalidad:

$$N = (k_I D)^{1/2} (c^i - c_{eq})$$

considerando la velocidad de reacción en la forma:

$$r = k_I (c - c_{eq})$$

que tiene la reversibilidad implícita. Este resultado que se ha obtenido considerando c_{eq} constante se puede aceptar sólo si se considera que las concentraciones del reactante líquido y del producto de la reacción son mucho más grandes que la concentración de gas absorbido.

.3.- Aplicación de la teoría a las pruebas efectuadas.

Las hipótesis que se expone a continuación intentan desarrollar un modelo que justifique los resultados obtenidos en la absorción de los gases nitrosos, a la luz de la teoría de transferencia de

materia con reacción química.

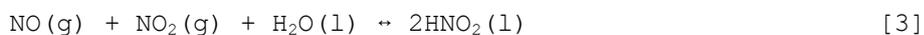
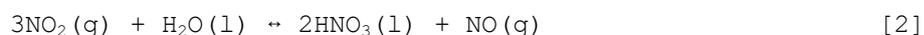
Suponiendo que los gases NO y NO₂ se solubilizan y reaccionan rápidamente en el medio líquido según la ecuación:



que se considera en equilibrio en la interfase líquida.

Resulta que este equilibrio no se verifica en la interfase gaseosa, ya que existe ausencia de vapor de agua, por la baja tensión de vapor en el ácido absorbente a la temperatura de operación. En cambio en la absorción alcalina de los NO_x, como señala Carta, el equilibrio [1] en fase gaseosa es fundamental.

Indicaciones del equilibrio de esta reacción en agua se pueden obtener de los datos experimentales de Theobald, que midió el equilibrio del sistema {NO, NO₂, HNO₂, HNO₃, H₂O} en función de dos reacciones independientes:



definiendo las constantes de equilibrio empíricas:

$$K = W_{\text{HNO}_3}^2 P_{\text{NO}} / P_{\text{NO}_2}^3 \quad [4]$$

$$K_1 = W_{\text{HNO}_2}^2 / (P_{\text{NO}}) (P_{\text{NO}_2}) \quad [5]$$

Siendo W_{HNO_3} y W_{HNO_2} las fracciones en peso del HNO_3 y del HNO_2 respectivamente en la fase líquida. Para la reacción [3] equivalente a la [1] en medio acuoso, Carta y Pigford correlacionando los datos de Theobald obtienen en el medio acuoso:

$$\ln K_1 = -3,229 - 5,324 W_{\text{HNO}_3} \text{ a } 45^\circ \text{ C} \quad [6]$$

$$\ln K_1 = -2,230 - 5,951 W_{\text{HNO}_3} \text{ a } 35^\circ \text{ C} \quad [7]$$

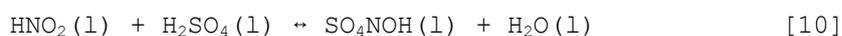
$$\ln K_1 = -1,074 - 6,632 W_{\text{HNO}_3} \text{ a } 25^\circ \text{ C} \quad [8]$$

que para $W_{\text{HNO}_3} = 0$ podemos correlacionar en función de la temperatura resultando como una aproximación que suponemos válida para el medio sulfúrico:

$$\ln K_1 = 0,000785t^2 - 0,1627t + 2,5029 \quad [9]$$

para el intervalo $25^\circ \leq t \leq 45^\circ$.

La reacción limitante del proceso de absorción sulfúrica consiste en la difusión y reacción en la interfase del ácido nitroso (HNO_2), formado mediante la reacción anterior, con el ácido sulfúrico (H_2SO_4) para formar ácido nitrosilsulfúrico (SO_4NOH) según la ecuación:



La reacción de formación bimolecular se puede presumiblemente poner de la forma:

$$r = k[\text{HNO}_2]^i[\text{H}_2\text{SO}_4] - k'[\text{SO}_4\text{NOH}][\text{H}_2\text{O}] \quad [11]$$

siendo r la velocidad de reacción en moles/l.h y k, k' las constantes de velocidad de reacción directa e inversa respectivamente.

El equilibrio se verificará para $r = 0$ resultando:

$$K_2 = \frac{k}{k'} = \frac{[\text{SO}_4\text{NOH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{SO}_4]} \quad [12]$$

que podemos considerar se alcanza en el interior de la fase líquida global. por lo que la velocidad de reacción puede expresarse de la siguiente manera en función del equilibrio:

$$r = k\{[\text{HNO}_2]^i[\text{H}_2\text{SO}_4] - K_2^{-1}[\text{SO}_4\text{NOH}][\text{H}_2\text{O}]\} \quad [13]$$

$r = k[\text{H}_2\text{SO}_4]\{[\text{HNO}_2]^i - [\text{HNO}_2]_{\text{eq}}\}$ en donde sustituyendo el nitroso en equilibrio por su valor, resulta,

$$r = k[\text{H}_2\text{SO}_4]\{[\text{HNO}_2]^i - [\text{SO}_4\text{NOH}][\text{H}_2\text{O}]/K_2[\text{H}_2\text{SO}_4]\} \quad [14]$$

En el equilibrio de la reacción [1] se verifica, utilizando la ecuación [5], y sustituyendo $[\text{HNO}_2]$ por su valor $\delta_L \cdot W_{\text{HNO}_2}/47$ donde δ_L es la densidad del líquido, y 47 es el peso molecular del HNO_2 que:

$$K_1 = W_{\text{HNO}_2}^2 / (P_{\text{NO}})(P_{\text{NO}_2}) \quad [15]$$

$$\frac{\delta_L K_1^{1/2}}{47} = \frac{\delta_L \cdot W_{\text{HNO}_2}}{47 (p_{\text{NO}}^*)^{1/2} (p_{\text{NO}_2}^*)^{1/2}} = \frac{[\text{HNO}_2]}{(p_{\text{NO}}^*)^{1/2} (p_{\text{NO}_2}^*)^{1/2}} \quad [15]$$

En la que se señala con asterisco las presiones parciales de los gases nitrosos para establecer que son los valores de equilibrio para la concentración de HNO_2 en la interfase. La media geométrica de las presiones parciales puede aproximarse por la media aritmética, sin casi error, dado que en las plantas de ácido nítrico la relación entre p_{NO} y p_{NO_2} está en general comprendida entre 0,5 y 2; siendo en muchos casos cercana a la unidad, como se pudo comprobar en determinaciones analíticas en esta planta.

Por consiguiente la ecuación anterior puede escribirse:

$$(p_{\text{NO}}^*)^{1/2} (p_{\text{NO}_2}^*)^{1/2} = \frac{P \cdot Y_N^*}{2} \quad [16]$$

$$Y_N^* = \frac{2 \cdot 47 [\text{HNO}_2]}{\delta_L K_1^{1/2} P} \quad [17]$$

donde $Y_N^* = Y_{\text{NO}}^* + Y_{\text{NO}_2}^*$ es la suma de las fracciones molares de NO y NO_2 en el gas en equilibrio con la composición molar del líquido.

Ahora, planteando la absorción en un diferencial de torre dh , y aplicando la teoría de transferencia con reacción química, considerándola de primer orden, resulta:

$$\frac{dN}{dh} = k_G a P (y_N - y_N^i) = (k [H_2SO_4] D_{NO_2H})^{1/2} a ([HNO_2]^i - [HNO_2]) \quad [18]$$

siendo N los Kmól/h de nitrógeno transferidos por m² de sección de torre, y y_Nⁱ, [HNO₂] son los valores en equilibrio en la interfase del gas y líquido, relacionados por la ecuación [17].

Resulta entonces,

$$y_N^i = \frac{2.47 [HNO_2]^i}{\delta_L K_1^{1/2} P} \quad [19]$$

Por otra parte si hacemos para la composición global del líquido la composición ficticia del gas en equilibrio con aquél dada por la ecuación [17], resultará la ecuación [18] en la forma:

$$\frac{dN}{dh} = k_G a P (y_N - y_N^i) = \frac{(k [H_2SO_4] D_{NO_2H} K_1)^{1/2} \delta_L a P (y_N^i - y_N^*)}{2.47} \quad [20]$$

Por balance de materia en el gas resultará también dN = -Gdy donde G son los Kmól/h.m² de flujo de gas por sección de torre.

$$\frac{-Gdy}{dh} = \frac{(y_N - y_N^i)}{1} = \frac{(y_N^i - y_N^*)}{\frac{2.47}{k_G a P \delta_L a P (k [H_2SO_4] D_{NO_2H} K_1)^{1/2}}} \quad [21]$$

De donde:

$$dh = \left(\frac{G}{k_G a_P} + \frac{2.47 \cdot G}{\delta_L a_P (k [H_2SO_4] D_{NO_2H} K_1)^{1/2}} \right) \cdot \frac{-dy}{Y_N - Y_N^*} \quad [22]$$

Dado que $G/k_G a_P$ es la altura de una unidad de transferencia para la fase gas, H_G , denominamos a $2.47G/(\delta_L a_P (k [H_2SO_4] D_{NO_2H} K_1)^{1/2})$, H_L como altura de unidad de transferencia (resistencia) debida a la fase líquida.

Integrando y considerando que dado que la mayor relación de líquido a gas implica que la composición del líquido cambia poco entre la entrada y la salida de la columna, resulta:

$$h = (H_G + H_L) \int \frac{-dy}{Y_N - Y_N^*} = (H_G + H_L) \ln \frac{Y_N^1 - Y_N^*}{Y_N^2 - Y_N^*} \quad [23]$$

Se va ahora a considerar ahora el caso de equilibrio generalizado gas-líquido y a determinar la presión de gases nitrosos en equilibrio con un líquido de composición determinada (fijado según los valores obtenidos en las experiencias realizadas en las plantas piloto), y a su vez en equilibrio de composiciones a través de [10], [12] y [17] por la expresión:

$$Y_N^* = \frac{2.47 [SO_4NOH] [H_2O]}{\delta_L K_1^{1/2} K_2 P [H_2SO_4]} \quad [24]$$

Mediante el primer equilibrio dado por la reacción [1] y la constante de equilibrio K_1 dada por la expresión [9], se pueden calcular las composiciones de las sustancias en equilibrio con

los datos analíticos y parámetros de marcha. Esto se lleva a cabo de la forma siguiente:

Definimos $W_{H_2SO_4}$, W_{H_2O} , W_{HNO_2} y W_{SO_4NOH} como el tanto por uno en peso de cada sustancia en la fase líquida en el equilibrio de la reacción [10]. Considerando los datos obtenidos y medidas analíticas en las pruebas de absorción pueden plantearse los balances de materia siguientes:

$$\frac{\%S}{100} = W_{H_2SO_4} + \frac{98}{47.2} W_{HNO_2} + \frac{98.3}{2.127} W_{SO_4NOH} \quad [25]$$

$$\frac{\%HNO_2}{100} = W_{HNO_2} + \frac{47}{127} W_{SO_4NOH} \quad [26]$$

$$1 = W_{H_2SO_4} + W_{HNO_2} + W_{SO_4NOH} + W_{H_2O} \quad [27]$$

en donde %S es la acidez libre determinada en el laboratorio expresada como ácido sulfúrico en tanto por ciento; %HNO₂ es el contenido de nitroso y nitrosilsulfúrico determinado en el laboratorio como compuestos oxidables expresados en porcentaje en peso de HNO₂. Ambos %S y %HNO₂ se dan en el listado de datos de la Tabla VI.

Adicionalmente y por el equilibrio implícito puede plantearse con las ecuaciones [5] y [17],

$$W_{HNO_2} = \frac{K_1^{1/2} P Y_N^*}{2} \quad [28]$$

Donde los valores y_N^* pueden aproximarse en partes por millón por el valor dado por la expresión que resulta de hacer 1, que es la media del resto de valores, la altura de la unidad de transferencia (HTU) para los 25 valores anómalos superiores a 1,4 metros en los que presumimos el efecto de equilibrio sobre la velocidad de reacción. Es decir, para cada uno de dichos 25 datos fijamos la expresión,

$$\ln \frac{Y_N^1 - Y_N^*}{Y_N^2 - Y_N^*} = 1,7 \quad [29]$$

donde y_N^1 es el valor de entrada e y_N^2 el de salida de NO_x de la torre, lo cual nos permite determinar el valor y_N^* que resuelve la expresión anterior del número de unidades de transferencia igual a la altura del relleno sin efectos de borde, tras haber hecho HTU igual a 1. Los valores de HTU corregidos de esta forma se representan en la Figura.12.

Resolviendo ahora las ecuaciones [25], [26], [27] y [28] obteniendo las composiciones del líquido para los 25 datos de absorción en la segunda planta piloto; podemos ahora introducir dichos valores en la expresión de equilibrio [12] correspondiente a la reacción [10], si consideramos dicho equilibrio lógicamente alcanzado en el seno de la fase líquida global, no en la

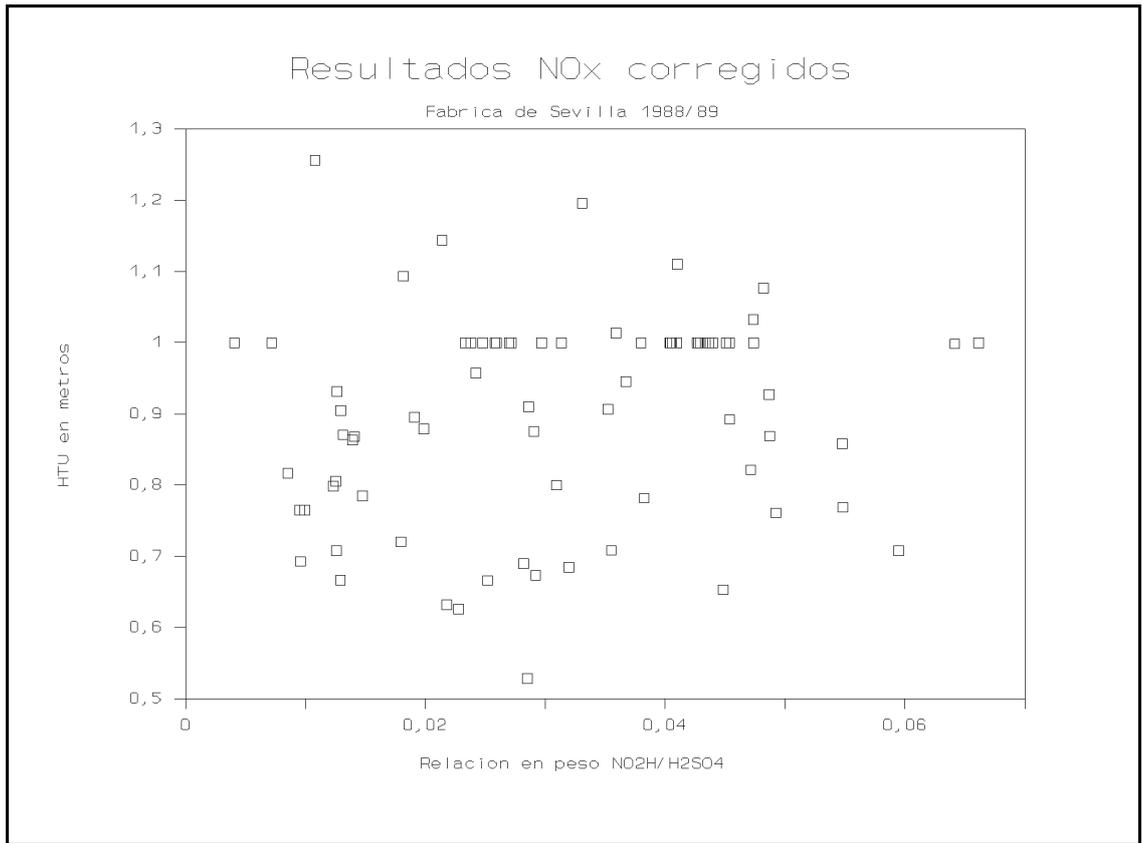


Figura.12.- Altura de unidad de transferencia corregida.

interfase.

De este modo obtenemos la constante de equilibrio K_2 dada por la ecuación:

$$K_2 = \frac{\frac{W_{\text{SO}_4\text{NO}_2}}{127} \cdot \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{18}}{\frac{W_{\text{HNO}_2}}{47} \cdot \frac{W_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{98}} \quad [30]$$

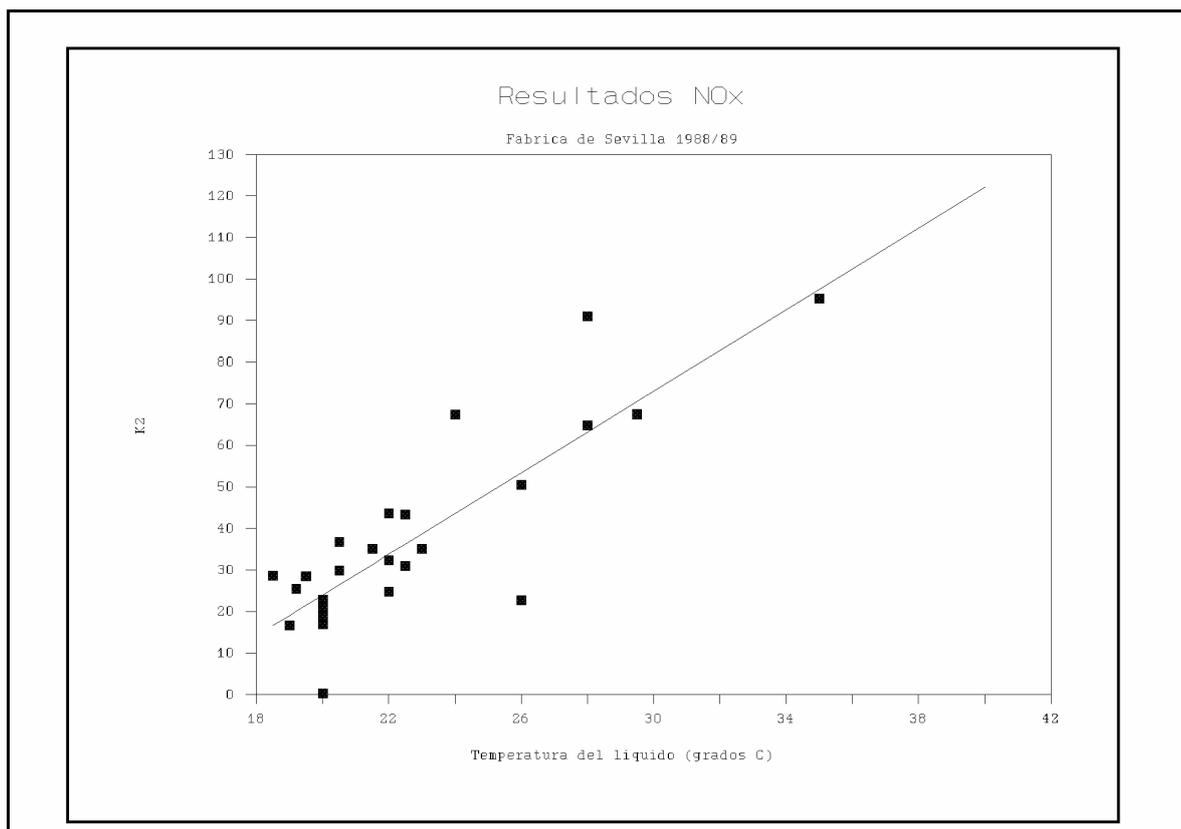


Figura.13. Determinación de la constante de equilibrio K_2 .

cuya representación gráfica se ilustra en la Figura.13 en función de la temperatura del líquido en °C y cuya regresión lineal conduce a la ecuación:

$$K_2 = 38,65 + 4,908 (t - 22,99) \quad [31]$$

En los resultados anteriores hemos hecho uso de la hipótesis de considerar válida la fórmula de la constante K_1 en la ecuación [9] dada para el sistema agua-nítrico- NO_x para aproximar los valores del $[\text{HNO}_2]$ en equilibrio en el medio sulfúrico. Podemos

considerar que en las condiciones con ácido sulfúrico concentrado, se reducirá todavía más la solubilidad de los gases y lógicamente disminuirá la concentración de equilibrio, haciendo que la K_1 sea menor.

Para los cálculos anteriores, resolviendo las ecuaciones [25], [26], [27] y [28], la concentración de $[\text{HNO}_2]$ obtenida es menor en dos órdenes de magnitud frente a la de $[\text{SO}_4\text{NOH}]$. Esto refuerza el hecho de que en el equilibrio global dado por la ecuación [24], podemos considerar la constante global de equilibrio combinada, $K_1^{1/2}K_2\delta_L/94$, aplicada ahora con toda propiedad a los datos obtenidos del sistema investigado, considerando todo el nitrógeno absorbido como SO_4NOH , ácido nitrosilsulfúrico, despreciando el pequeño valor del HNO_2 en equilibrio. Por otra parte la acidez libre se puede considerar como suma de la debida al H_2SO_4 y el SO_4NOH , y el agua la diferencia a 100 en tanto por ciento en peso.

Por otra parte, a partir de los resultados corregidos de la HTU, podemos obtener la altura de una unidad de transferencia debida a la fase líquida, H_L , dada por la diferencia:

$$H_L = \text{HTU}_{\text{corr}} - H_G \quad [32]$$

donde para obtener la altura de transferencia debida a la fase gaseosa, H_G , aplicamos la correlación de los datos de Fellingner para el amoníaco, a través de la ecuación dada por Sherwood, Pigford y Wilke en la pág. 452 (84).

$$H_G = 5,3G^{0,395}L^{-0,417} \quad [33]$$

en unidades inglesas (G,L en lb/hft² y H_G en ft).

Corregimos los valores de H_G para el sistema amoníaco-aire, sabiendo que la H_G, según la teoría, es inversamente proporcional a la Raíz cuadrada de la difusividad, por lo que de los datos de difusividad disponibles del sistema amoníaco-aire D_{NH₃-aire} = 0,198 cm²/s y del sistema NO, NO₂-nitrógeno, dados por Weisweiler, D_{NO-N₂} = 0,153 cm²/s y D_{NO₂-N₂} = 0,123 cm²/s. Tomando la media aritmética resulta

$$H_{G_{corr}} = H_G (0,198/0,138)^{1/2} (0,8/1,3) \quad [34]$$

Donde se ha corregido adicionalmente por la diferencia en HTU entre anillos Raschig y Tellerettes (Alpharings de 1"), dada por el fabricante como relación 0,8/1,3 para el sistema NH₃-aire.

Por diferencia, a través de la ecuación [32], obtenemos los valores de H_L experimentales, relacionados ahora según se dedujo anteriormente, por la ecuación:

$$H_L = \frac{2 \cdot 47 \cdot G}{\delta_L a_P (k [H_2SO_4] D_{NO_2H} K_1)^{1/2}} \quad [35]$$

El valor del área efectiva de transferencia, se aproxima típicamente como 0,2 veces la superficie volumétrica del relleno

dada por el fabricante: $90 \text{ ft}^2/\text{ft}^3$. La difusividad del HNO_2 en el líquido se puede aproximar, a falta de datos, como media de los valores dados por Weisweiler⁰ para el NO y NO_2 en agua: $D_{\text{NO}} = 2,16 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $D_{\text{NO}_2} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

De esta manera es posible despejar k de la ecuación anterior y representarla gráficamente en función de la temperatura, para todos los datos experimentales en la Figura.14.

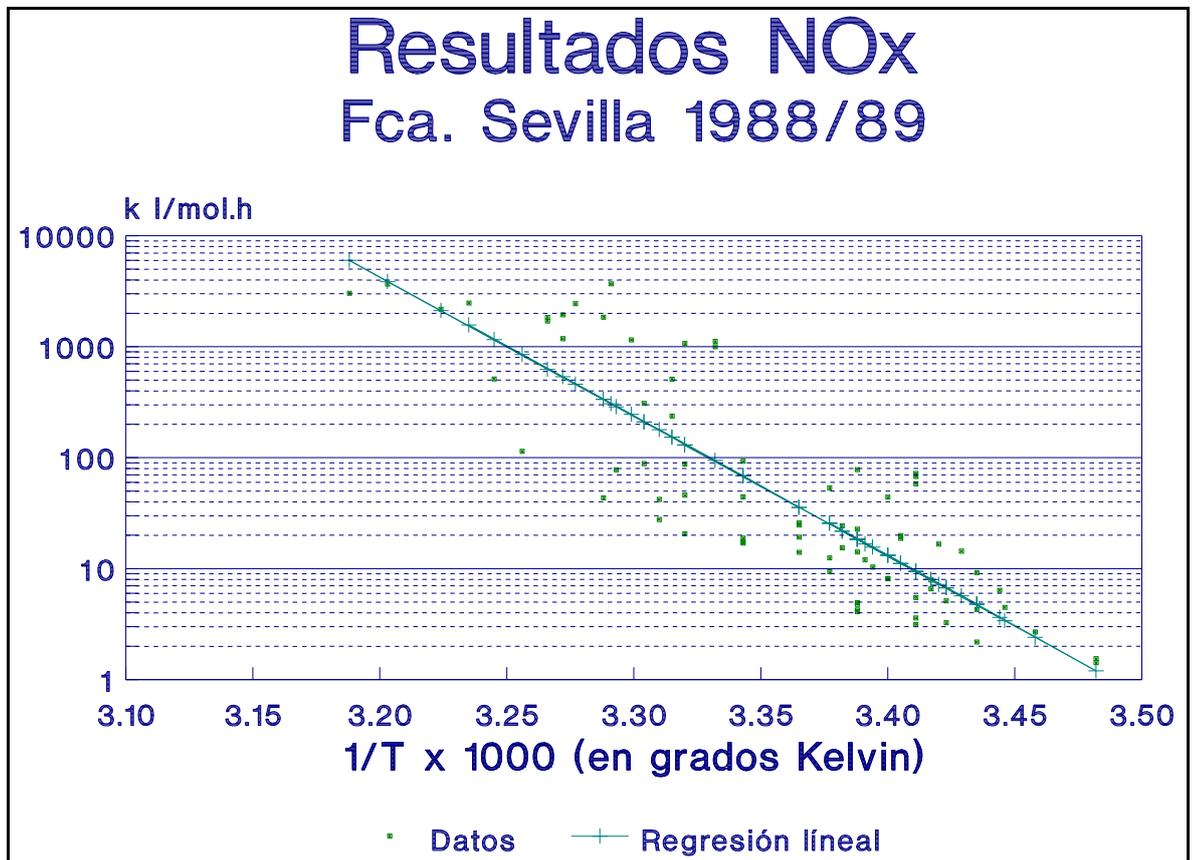


Figura.14. Determinación de la constante de velocidad k .

La regresión logarítmica de los valores permite obtener la relación:

$$\ln k = 101,013 - 28,9548 \cdot (1000/T_L) \quad [36]$$

(coef. de correlación = 0,86 para 76 datos.)

siendo las unidades de k l/mol h, y de T_L grados Kelvin. Estando asimismo representada esta expresión lineal en coordenadas logarítmicas con los datos.

6.3.- Modelo final de cálculo del absorbedor.

Después de la obtención en los apartados anteriores de los parámetros básicos que definen el comportamiento del sistema experimental en la absorción de gases nitrosos, consolidado con la teoría de transferencia de materia y reacción química sujeta al equilibrio, se puede definir un modelo del proceso que permita el cálculo y diseño de la torre de absorción para cualesquiera condiciones de variables geométricas y de estado; o bien, anticipar para una columna dada el comportamiento físico de sus corrientes de salida para diferentes variaciones de las entradas a la misma.

Las ecuaciones más generales que definen un proceso en contracorriente de éstas características son, por lo tanto, las siguientes:

$$- \frac{dy_N}{dh} = \frac{Y_N - Y_N^*}{(H_G + H_L)} \quad [37]$$

$$-\frac{dy_H}{dh} = \frac{y_H - Y_H^*}{H_G (D_N/D_{H_2O})} \quad [38]$$

$$-\frac{dT_G}{dh} = \frac{(Sc/Pr)^{2/3} (T_G - T_L)}{H_G} \quad [39]$$

$$-\frac{dT_L}{dh} = \frac{G}{L \cdot C_L} \cdot MW \cdot c_p \cdot \frac{-dT_G}{dh} + (-\Delta H_R) \cdot \frac{-dy_N}{dh} + (\Delta H_c) \cdot \frac{-dy_H}{dh} \quad [40]$$

$$-\frac{dm_N}{dh} = \frac{G}{L} \cdot \frac{-dy_N}{dh} + \frac{m_N}{L} \cdot \frac{dL}{dh} \quad [41]$$

$$-\frac{dm_H}{dh} = \frac{G}{L} \cdot \frac{-dy_H}{dh} - \frac{1}{2} \cdot \frac{-dy_H}{dh} - \frac{m_H}{L} \cdot \frac{-dL}{dh} \quad [42]$$

$$-\frac{dm_S}{dh} = \frac{dm_N}{dh} \quad [43]$$

$$-\frac{dL}{dh} = (127-28+18/2) \cdot G \cdot \frac{-dy_N}{dh} + 18 \cdot \frac{-dy_H}{dh} \quad [44]$$

Las dos primeras ecuaciones corresponden a la transferencia de materia de N y H₂O respectivamente. Las dos siguientes representan el balance de energía en las dos fases, gaseosa y líquida, haciendo intervenir en esta última el efecto térmico asociado a la reacción de los óxidos de nitrógeno y a la condensación y

dilución en el ácido del vapor de agua contenido en el gas. Por último, las cuatro finales, corresponden al balance de materia de cada componente, es decir, el balance entre fases del N, H₂O, H₂SO₄ y balance de materia global. Todo ello en relación con las ecuaciones de reacción [1] y [10]; así, cada mol de N absorbido, produce 1/2 mol de agua y promueve la desaparición de un mol de H₂SO₄ para formar un mol de nitrosilsulfúrico.

Adicionalmente es preciso tener en cuenta, las relaciones de equilibrio:

$$Y_N^* = \frac{94 \cdot m_N \cdot m_H}{K_1^{1/2} \cdot K_2 \cdot P \cdot m_S} \quad [45]$$

$$Y_H^* = \frac{P_p(m_H; T_L)}{P} \quad [46]$$

La primera de ellas corresponde al equilibrio de los gases nitrosos, según la ecuación [24], obtenida anteriormente, y la segunda es el equilibrio del vapor de agua en la fase líquida que puede aproximarse mediante la presión parcial sobre soluciones de ácido sulfúrico con el mismo porcentaje molar de agua, según valores tabulados, por ejemplo en Perry (63).

La resolución de las ocho ecuaciones diferenciales, fijadas las condiciones de contorno, mediante las entradas y composiciones a la columna de las dos fases y la geometría de la misma, se realiza considerando fijas, mediante estimaciones iniciales para

la fase líquida, las condiciones de todas las fases en la parte concentrada o fondo de la columna. Integrando, en sucesivas pasadas, las ecuaciones diferenciales por el método de Runge-Kutta de cuarto orden, y actualizando en cada pasada por interpolación lineal (Lagrange) con un factor de ponderación, las condiciones de temperatura y composición de la fase líquida estimadas al principio, a fin de obtener la convergencia para los valores fijados para la entrada de líquido en cabeza de la columna.

Este caso más general de cálculo es necesario cuando la relación de líquido a gas L/G es pequeña, como en el diseño de la parte superior de la torre, regada con sulfúrico desorbido y no recirculado. En el caso típico de alta relación L/G con recirculación, el efecto de la variación de la composición del líquido y la temperatura entre cabeza y fondo de columna es despreciable a los efectos del cálculo de equilibrio y éste se puede suponer constante como en las pruebas de la planta piloto. La integración en este caso conduce a la ecuación [23].

Un programa en BASIC que realiza este cálculo, se presenta en el Apéndice, en donde se ha partido de un programa generalizado de resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales por el método de Runge-Kutta dado por Heilborn (37) adaptándolo a este caso particular, evaluando en su caso los parámetros fisicoquímicos mediante ecuaciones de regresión polinómica de tablas y correlaciones.

Además de los parámetros de constantes de equilibrio y velocidad de reacción correlacionados en éste y capítulos anteriores se determinó la densidad del líquido en función de la temperatura y concentración (63) en el rango de operación de 20-30 °C y 70 a 80% de H₂SO₄. Las alturas de unidad de transferencia de la fase gas H_G en función de G y L y de la fase líquida H_L (función de δ_L , P, G, k, y concentración de sulfúrico) ya referidos antes. El valor de y_N^* (función de las concentraciones de ácidos sulfúrico y nitrosilsulfúrico y agua así como de P, K₁, K₂ y δ_L). El valor de y_H^* (función de la concentración de ácido, temperatura y P a través de la correlación de tensiones de vapor para soluciones acuosas de ácido sulfúrico (63). El número de Schmidt y de Prandtl en función de la temperatura a partir de datos de nitrógeno (63). Calores específicos de gases y líquidos (63). Calores de solución y condensación en función de la temperatura, etc.. Los polinomios de interpolación para dichos parámetros figuran en el programa de ordenador en el Apéndice.

7.- PROYECTO DE PLANTA FINAL.

7.1.- **Introducción.**

En este capítulo se definen los datos básicos de diseño y las especificaciones de materias primas, productos finales, subproductos y servicios así como el equipo principal que se ha considerado necesario para la Ingeniería Básica de una planta de eliminación de NO_x de 45.000 Nm^3/h de capacidad con una concentración de NO_x de entrada de 4.500 ppm.

En las diversas pruebas realizadas en plantas piloto se han encontrado los parámetros de diseño necesarios para la definición de la Ingeniería Básica del proceso, donde se han aprovechado todos los conocimientos y tecnologías necesarios en orden a conseguir un buen proceso, tanto desde el punto de vista de la inversión necesaria, como del rendimiento y fiabilidad de su operación.

7.2.- **Especificación de la planta y servicios.**

7.2.1.- Bases de diseño.

7.2.1.1.- Capacidad de la planta.

La planta ha sido diseñada para una capacidad de 45.000 Nm³/h y 4500 ppm de NO_x de entrada.

7.2.1.2.- Condiciones del emplazamiento.

Se han considerado los datos correspondientes a la fábrica de Sevilla, tanto en lo referente a la climatología como en lo referente a las condiciones de los servicios de la misma.

Se utilizará el sistema existente de agua de refrigeración en circuito cerrado a 30 °C de entrada a cambiadores para diseño. Máxima temperatura de retorno 40 °C.

En cuanto a vapor y agua de proceso, según los datos disponibles por la factoría, su utilización no plantea ninguna dificultad, al aprovecharse la capacidad de generación de la misma.

7.2.2.- Especificación de gases de salida y condensados.

7.2.2.1.- Gas de salida a Cambiador de gas de cola F-2.

Caudal.- 45.036 Nm³/h

Presión.- 2,0 Kg/cm² ef.

Temperatura.- Ambiente (30 °C Máx.)

Composición en volumen:

NO + NO₂ : 0,04% (400 ppm. predominantemente NO)

N₂ : 96,46%

O₂ : 2,5%

H₂O : 1,0%

7.2.2.2.- Condensados ácidos procedentes del
separador.

Caudal.- 67 Kg/h

Presión.- 2,1 Kg/cm² ef.

Temperatura.- Ambiente (30 °C Máx.)

Composición en peso:

NO₃H : 2,48%

H₂O : 77,50%

NO₂H : 0,02%

Se propone su incorporación con el agua de proceso en cabeza de las torres de absorción de donde proceden.

7.2.2.3.- Condensados ácidos procedentes del lavador.

Caudal.- 145,6 Kg/h

Presión.- 2,0 Kg/cm² ef.

Temperatura.- Ambiente (30 °C Máx).

Composición en peso:

SO₄H₂ : 13,50%

NO₃H : 8,58%

H₂O : 77,90%

NO₂H : 0,02%

En función de su calidad se propone su incorporación a la planta de Superfosfato con el ácido sulfúrico de dilución; o su envío a la planta de abonos complejos granulados para la mezcla sulfonítrica de ataque a la roca fosfórica.

7.2.2.4.- Acido nítrico concentrado de la
instalación de desnitración Schott.

Caudal.- 338,8 Kg/h

Presión.- 2,0 Kg/cm² ef.

Temperatura.- 40 °C

Composición en peso:

NO₃H : 58%

H₂O : 42%

NO₂H : 0,001% (Máx)

Se propone su incorporación al ácido producto de la planta de ácido nítrico antes o después de su desnitración con el aire secundario.

7.2.2.5.- Gas concentrado en nitrosos a absor-
ción.

Caudal.- 647,8 Nm³/h

Presión.- 3,5 Kg/cm² ef.

Temperatura.- 130 °C (impulsión del compresor).

Composición en volumen:

NO + NO₂ : 17,0% (Mín 10%)

N₂ : 69,7%

O₂ : 13,0%

H₂O : 0,3%

7.2.3.- Especificaciones de materias primas y servicios auxiliares.

7.2.3.1.- Especificaciones de materias primas en límite de batería.

7.2.3.1.1.- Gas de entrada.

Caudal.- 45.000 Nm³/h

Presión.- 2,1 Kg/cm² ef.

Temperatura.- Ambiente (30 °C Máx)

Composición en volumen:

NO + NO₂ : 0,45%

N₂ : 96,55%

O₂ : 2,50%

H₂O : 0,50%

7.2.3.1.2.-Acido sulfúrico (compensación de pérdidas).

Caudal.- 12,5 Kg/h

Presión.- 3,5 Kg/cm² ef.

Temperatura.- 40 °C (Máx. 60 °C)

Composición: 75-78 % en peso de ácido sulfúrico en agua.

Sólidos en suspensión.- 20 mg/l (máximo)

Contenido de Fe.- 10 mg/l (máximo)

7.2.3.1.3.- Aire de proceso (Salida del
compresor planta de nítrico)

Caudal.- 571 Nm³/h (máx 800 Nm³/h)

Presión.- 3,5 Kg/cm² ef.

Temperatura.- 120 °C (salida de la máquina)

Exento de aceite y polvo.

7.2.3.2.- Especificaciones de servicios
auxiliares.

Estas especificaciones se refieren a situación de límite de batería y a nivel del suelo, cota cero.

7.2.3.2.1.- Vapor.

Presión.- 9 Kg/cm² ef.

Temperatura.- 180 °C (saturado)

Procedente de la laminación del vapor de proceso de la planta de ácido nítrico: 15 Kg/cm² ef. y 300 °C; o de calderas de servicios auxiliares.

7.2.3.2.2.- Agua de proceso para
lavador.

Presión.- 3 Kg/cm² ef.

Temperatura.- Ambiente

pH.- 6-8

Cloruros.- 5 ppm máx.

Dureza total.- 10 ppm máx.

Solidos en suspensión.- 20 ppm máx.

Exenta de amoníaco y CO₂.

7.2.3.2.3.- Agua de refrigeración.

Presión.- 4 Kg/cm² ef.

Temperatura.- 30 °C Máx.

pH.- 6-8

Cloruros.- 600 ppm Máx.

Sin tendencia incrustante ni corrosiva por debajo de 60 °C. No producirá ensuciamiento por algas ni microorganismos.

7.2.3.2.4.- Aire de instrumentos.

Presión.- 6 Kg/cm² ef.

Temperatura.- Ambiente.

Punto de rocío.- -10 °C

Exento de aceite y polvo, calidad para instrumentación.

7.2.3.2.5.- Electricidad.

Tensión.- 380 V Trifásica.

Frecuencia.- 50 Hz.

Tensión de mando y control.- 220 V.

7.2.4.- Consumos específicos y necesidades de personal.

7.2.4.1.- Consumos.

Los consumos medios esperados en operación, sin tener en cuenta las pérdidas que de forma ocasional o esporádica pudieran producirse por derrames y limpiezas, son los siguientes:

Tabla X.- Tabla de consumos.

	Consumo horario	Consumo por Tm NO ₃ H
	-----	-----
Vapor	1450 Kg/h	2795 Kg/Tm
Agua de proceso	465 Kg/h	896 Kg/Tm
Agua de refrigeración	96,5 m ³ /h	186 m ³ /Tm
Electricidad	80 Kwh/h	154 Kwh/Tm
Ac. Sulfúrico 78%	12,5 Kg/h	24 Kg/Tm
(Abono NO ₃ H)	-519 Kg/h	- 1000 Kg/Tm

Adicionalmente se habrá de incluir un pequeño consumo de aire de instrumentos para el accionamiento y control neumático.

No se considera consumo de aire de proceso, puesto que todo él se comprime junto a los gases nitrosos para su incorporación a la planta de ácido nítrico.

7.2.4.2.- Personal.

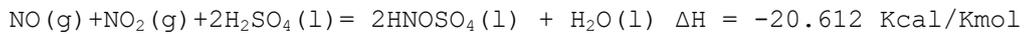
No se considera personal adicional al existente en la planta de ácido nítrico para la operación y mantenimiento de la unidad, al formar parte integrante de la misma y con control del proceso en la misma sala de control.

7.3.- Descripción del proceso.

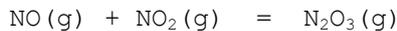
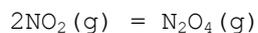
El diagrama de flujo de proceso se muestra en la Figura 15. Según puede verse el gas de cola de la planta de ácido nítrico, procedente de la salida de las torres de absorción con agua, a una presión de 2 a 2,5 Kg/cm² ef. y temperatura de 25-30 °C, pasa por un separador de gotas (**F-921**) en donde se separa el líquido arrastrado por el gas que según se ha podido comprobar experimentalmente es de 1,5 litros por cada 1.000 Nm³ de gas y cuya composición es la de una solución de ácido nítrico del 2,5 % en peso. Una vez desvesiculado el gas en el separador, entra en la torre de absorción (**T-921**), en donde se pone en contacto en contracorriente con una solución de ácido sulfúrico del 75 % en peso aproximadamente, que se mantiene en recirculación con una concentración de ácido nitroso de 2 a 5 % en peso, en dos lechos de relleno, tipo Telleretes de una pulgada de polietileno, de 3 metros de altura cada uno con redistribuidor de líquido intermedio. El gas pasa a una segunda sección de relleno en la misma torre, donde se pone en contracorriente con una solución de ácido sulfúrico desnitrado, procedente de la planta Schott de desnitración anexa, con un contenido de ácido nitroso inferior al 1 % en peso. El relleno en este caso debe permitir un bajo caudal de líquido, por lo que se ha seleccionado un relleno de alta eficiencia tipo Mellapak 250.Y de la firma Sulzer, cuya carga mínima de líquido es inferior a 200 l/m².

La torre dispone de separador de gotas de fibra de vidrio de alta eficiencia.

En el proceso de contacto entre el gas y el líquido se produce una transferencia de los óxidos de nitrógeno de la fase gas a la fase líquida acompañada de reacción química con el ácido sulfúrico, formándose ácido nitrosilsulfúrico, de acuerdo con las reacciones:



Mientras en la fase gas se tienen los equilibrios principales entre los óxidos simples:



así como los equilibrios correspondientes a las solubilidades de los gases en la fase líquida.

Es precisamente el efecto de las reacciones que tienen lugar en la fase líquida, conjuntamente con los equilibrios en la fase gaseosa, lo que favorece la absorción de los gases nitrosos incrementando el efecto de la transferencia de materia por simple difusión molecular.

Durante el paso de la disolución de ácido sulfúrico por la torre

se produce un incremento de temperatura de la misma, por el efecto térmico debido a la exotermicidad de las reacciones señaladas anteriormente, así como también por el efecto deshumidificador exotérmico de la solución concentrada de ácido sulfúrico que retiene la mayor parte de la humedad del gas de proceso, por una transferencia de materia del vapor de agua paralela a la de los gases nitrosos. Este efecto supone una elevación de 2 a 4 °C en la corriente líquida de recirculación, que se elimina para la entrada a la torre de absorción mediante el intercambiador de calor (**E-921**) intercalado en la corriente de ácido en circulación.

Los gases, a la salida de la torre (**T-921**) se conducen por una válvula de mariposa (**VM-921**) que permite regular y equilibrar el flujo a la torre, así como mantener la presión en la columna, para una máxima absorción. Posteriormente pasan por un lavador con agua en circulación acidificada (**F-922**) que se mantiene como agua de lavado para eliminar las trazas de ácido y algo de óxidos de nitrógeno de la corriente gaseosa; y finalmente a la salida del (**F-922**) se envían al intercambiador de gas de cola (**F-2**) de la planta de ácido nítrico existente.

En el lavador (**F-922**) se produce una cierta evaporación del agua ya que el gas está seco como consecuencia del contacto con el ácido sulfúrico en la absorción. Por otra parte, el hecho de que se incorporen algo de ácido sulfúrico, nítrico y nitroso en el agua de lavado, por arrastre y absorción, obliga a un aporte continuo de agua de proceso, en pequeña cantidad, así como

también una purga del circuito para no aumentar la concentración de la solución de lavado por encima de ciertos límites. En el lavador se dispone de un "demister" para desvesicular el gas y evitar cualquier arrastre posible hacia la planta de ácido nítrico.

De una forma continua, y a fin de mantener las concentraciones, se retira una corriente del líquido de absorción principal de la torre (**T-921**) después del cambiador (**E-921**) hacia la instalación de desorción Schott. Un lazo de control de caudal regula y mantiene un flujo constante hacia los cambiadores (**E-923**) y (**E-924**) en serie hacia la columna de desnitración (**T-922**). En el primer intercambiador se precalienta el ácido con la corriente de salida de (**T-922**) por fondo desde 30 °C a 90-110 °C, mientras en el (**E-924**), la temperatura sube hasta 160-180 °C entrando a esta temperatura en la torre de desorción (**T-922**).

El ácido desnitrado se retira de la columna (**T-922**) y una vez que pasa por el intercambiador (**E-923**) se bombea mediante la bomba (**P-923 A/B**) hacia la torre de absorción (**T-921**).

El sistema de control consiste en un controlador de nivel mandado por el nivel de la columna (**T-922**) con consigna fijada por el nivel de la torre (**T-921**) que permite ajustar y equilibrar los flujos.

El proceso de desorción se lleva a cabo en la torre (**T-922**) en donde se verifican las reacciones de descomposición del ácido

nitrosilsulfúrico, inversas a las de su formación, merced al aumento de temperatura y a la reducción de presión parcial por introducción de aire caliente y/o vapor de agua en contracorriente por el fondo de la misma.

Debido a la tensión de vapor del agua en disolución con el ácido sulfúrico, se produce una evaporación de la misma, estableciéndose un equilibrio entre el agua absorbida y el agua desorbida en **(T-922)**. Este equilibrio es autoestable, ya que un incremento de agua aumentará a igualdad de temperaturas de operación en la torre, la tensión de vapor del ácido más diluido, incrementando la vaporización por transferencia de materia del agua en la torre y restableciendo la concentración de equilibrio; por otra parte el fenómeno inverso, una reducción del agua absorbida del gas de cola, por ejemplo, por bajada de temperatura ambiente en invierno, y consiguiente aumento de la concentración del ácido por menor absorción de humedad, producirá en la torre una menor tensión de vapor a la misma temperatura y por lo tanto una menor eliminación de agua que actúa a favor de volver a restablecer el equilibrio inicial.

Dado que la absorción de gases nitrosos se favorece con la mayor concentración del ácido sulfúrico, pero la desorción el efecto es justamente al revés, habrá una concentración óptima que permita obtener la mayor eficiencia del sistema. Aumentando o reduciendo las temperaturas en la torre **(T-922)**, merced al sistema de control del vapor a **(E-924)**, permitirá concentrar o diluir respectivamente el ácido en equilibrio, para llegar a la

operación óptima.

Asimismo, una mayor cantidad de aire de stripping o de vapor puede permitir dentro de ciertos límites también, una mayor desorción de los gases nitrosos.

Los gases desorbidos procedentes de **(T-922)**, pasan por el intercambiador **(E-925)**, donde se reduce su temperatura desde 150-160 °C aproximadamente, hasta 40 °C produciéndose la condensación del agua evaporada y una parte de ácido nítrico y nitroso formado a partir de los gases nitrosos en contacto con el agua de condensación. Debido a la alta concentración de NO_x en los gases generados, se formará ácido nítrico concentrado de más del 55 % en peso, con muy poco ácido nitroso disuelto en el separador gas-líquido aguas abajo **(F-923)**. El ácido nítrico concentrado se bombeará a la planta de ácido nítrico, mediante la bomba **(P-924A/B)**.

Los gases, con una concentración ahora del 10-15 % NO_x en volumen, una vez separado el líquido, atraviesan el "demister" del **(F-923)**, para eliminar al máximo la niebla que pudiera producirse y se envían al compresor **(GB-921 A/B)** para su introducción en las torres de absorción de la planta de nítrico existente. El compresor, de acero inoxidable, irá provisto de separador y amortiguador de pulsaciones en donde se separará el condensado que pueda producirse adicionalmente en paradas, etc., incorporándose con la salida del **(F-923)**, a la aspiración de la bomba **(P-924 A/B)**

El compresor, presumiblemente de una etapa de compresión, dispondrá de una regulación para mantener en presión la aspiración, en caso de detención de la desorción, o por variaciones de la misma mediante válvula de control en "by-pass" de la impulsión a la aspiración.

El ácido sulfúrico absorbido procedente del fondo de la columna (**T-922**) pasa, después de intercambiar calor con la corriente de entrada en (**E-923**), por el intercambiador de agua de refrigeración (**E-922**), y a baja temperatura es bombeado por la bomba (**P-923 A/B**), hacia la cabeza de la torre (**T-921**), cerrándose de este modo el ciclo del ácido sulfúrico que permanece continuamente en circulación.

Se prevé una entrada mínima de ácido limpio, para compensar las pérdidas mínimas y rellenar el circuito en el arranque, así como drenajes y tuberías auxiliares y tanque para vaciado del circuito para mantenimiento.

La filosofía del control de la operación se completa con indicación de temperaturas y presiones, así como de alarmas por alto y bajo nivel en torres y separadores y de presiones, temperaturas y caudales.

7.4.- Diagramas de proceso y balances de materia y energía.

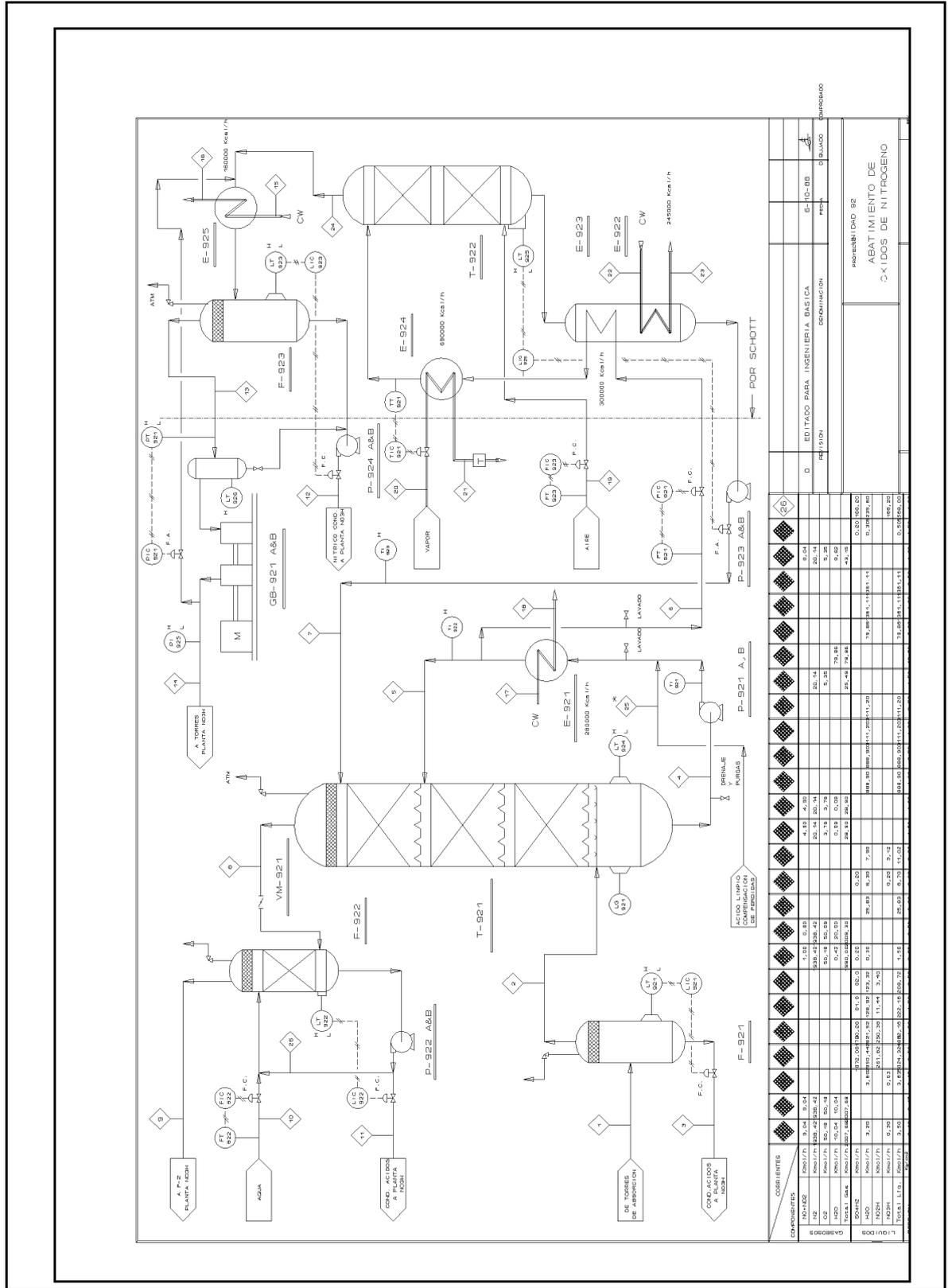


Figura.15. Diagrama de Flujo y Balance de Materiales.

7.5.- Diagramas de tuberías e instrumentos.

Siglas para materiales de tuberías empleadas en los diagramas de tuberías e instrumentos.

SIGLA	SERVICIO	MATERIAL
AP	Aire de proceso	Acero al carbono.
AS	Acido sulfúrico	Sanicro 28.
CA	Condensados ácidos	AISI 316 L
CV	Condensado de vapor	Acero al carbono.
CW	Agua de refrigeración	Acero al carbono.
GP	Gas de proceso	AISI 304 L
NC	Nítrico condensados	AISI 304 L
PW	Agua de proceso	AISI 304 L
VA	Vapor	Acero al carbono.

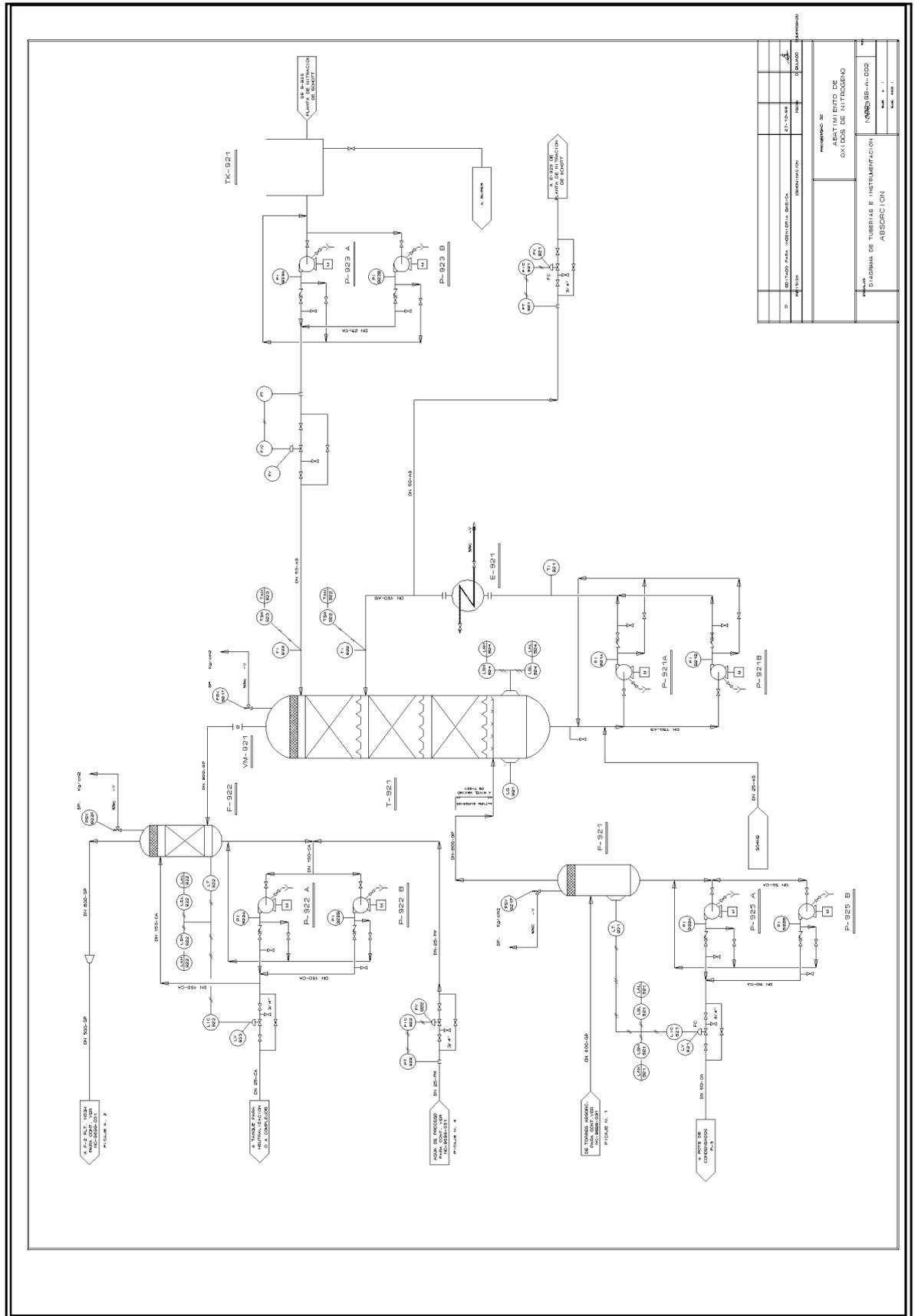
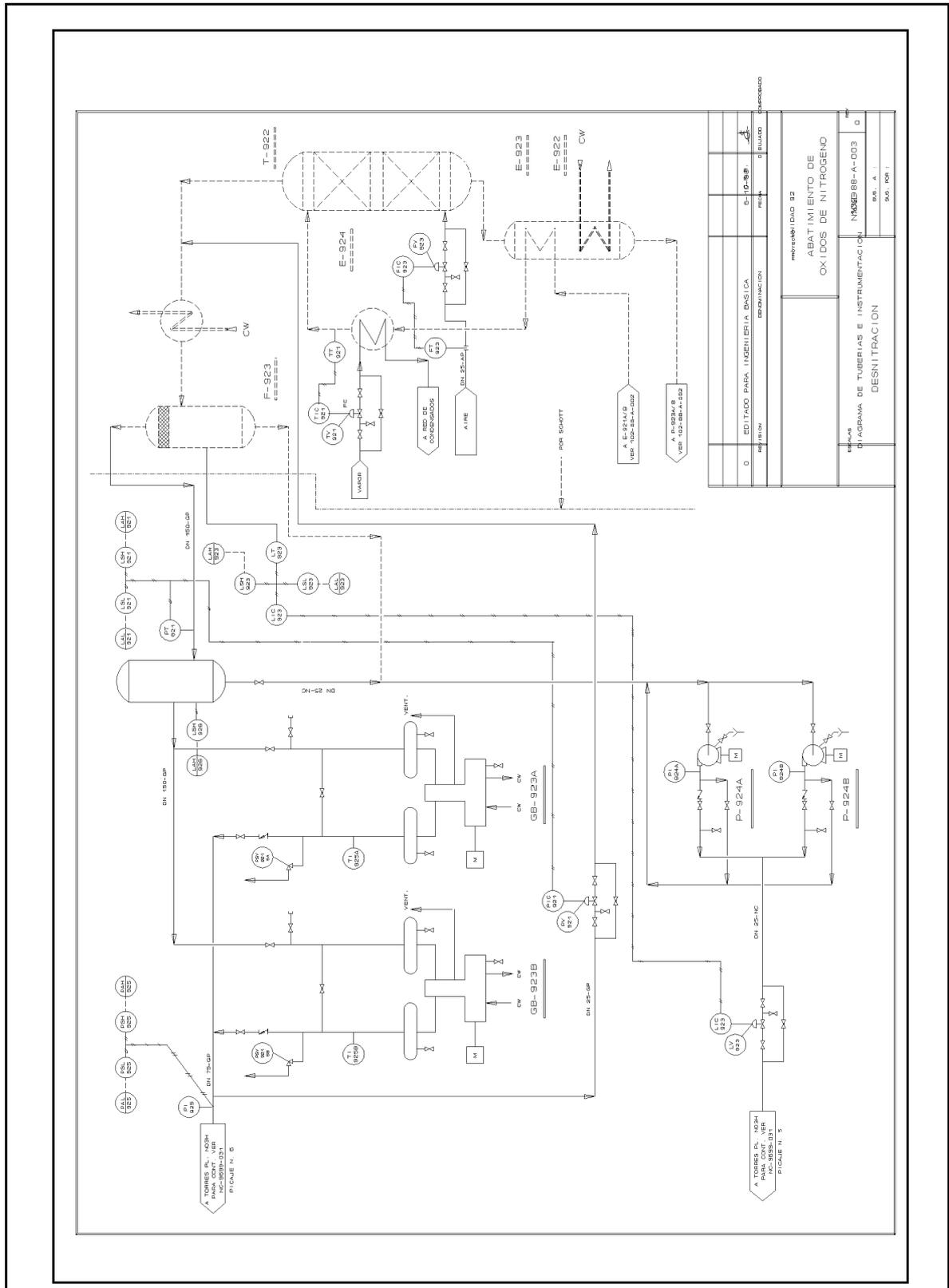


Figura.16. Diagrama de tuberías e instrumentos. Absorción



PROYECTO: 02			
ABATIMIENTO DE OXIDOS DE NITROGENO			
DEPARTAMENTO: INGENIERIA BASICA			
REVISOR:	ING. J. C. GARCIA	FECHA:	10/08/89
COMPROBADO:			
DESCRIPCION: DIAGRAMA DE TUBERIAS E INSTRUMENTACION			
NOMBRE DEL PROYECTO: NMS98B-A-003			
DISEÑADO POR: S. A. G.			
REVISADO POR: S. A. G.			

Figura.17. Diagrama de tuberías e instrumentos. Desorción.

7.6.- Lista de equipo principal.

EQUIPO N°	DESCRIPCION	CANT	MATERIAL	ESPECIFICACION
F-921	Separador de Condensados.	1	AISI-304	RC-01
F-922	Lavador de gases.	1	AISI-316L	RC-02
T-921	Torre de Absorción.	1	Ac.Carbono + lining de Sanicro 28.	RC-03
E-921	Cambiador.	1	Ac.Carbono + Grafito.	C-01
P-921 A/B	Bombas de Recirculación.	1+1	Ferrosilicio 15%Si	B-01
P-922 A/B	Bombas del Lavador.	1+1	AISI-316	B-02
P-923 A/B	Bombas de ácido desnitrado.	1+1	Ferrosilicio 15%Si	B-01
P-924 A/B	Bombas de ácido nítrico.	1+1	AISI-304L	B-03
VM-921	Válvula de Mariposa.	1	AISI-304L	

Unidad paquete Schott compuesta por:

E-922	Cambiador Ac.Sulf./ Agua de Refrigerac.	Vidrio
E-923	Intercambiador Ent/ Salida.	Vidrio
E-924	Calentador de Vapor.	Vidrio
T-922	Torre de desorción.	Vidrio
E-925	Enfriador-Condensador	Vidrio
F-923	Separador de Acido Nítrico.	Vidrio

7.7.- **Especificaciones del equipo.**

**ESPECIFICACIONES DE PROCESO
RECIPIENTES Y COLUMNAS**

ESP. N° RC-01

HOJA 1 DE 1

PROYECTO N° TITULO :
UNIDAD 92 ABATIMIENTO DE GASES NITROSOS

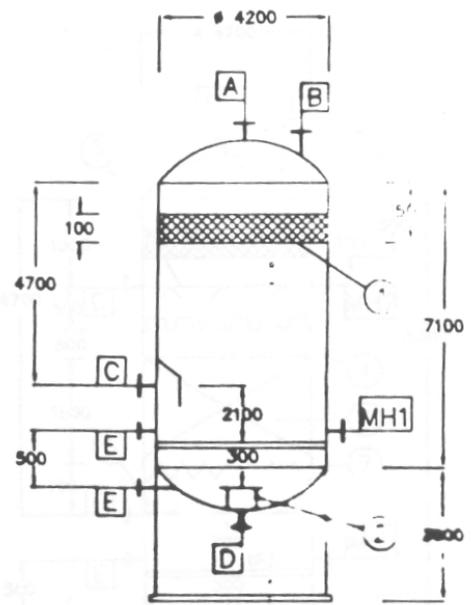
FECHA	RLDO.	APROB.
12/10/88	J.I.Z.	

DATOS DE DISEÑO

EQUIPO N°	F-921	
N° REQUERIDO	1	
SERVICIO	SEPARADOR DE CONDENSADOS	
PRESION OPERACION / DISEÑO	2.1 / 2.5	Kg / cm ²
TEMPERATURA OPERACION / DISEÑO	25 / 40	°C
CAPACIDAD NPL / TOTAL		
SUSCEPTIBILIDAD DE CORROSION		
MATERIAL ENVOLVENTE	AISI 304 L	
MATERIAL PUNOS	AISI 304 L	
MATERIAL REC. INTERNOS	AISI 304 L	
TIPO DE SOPORTE / MATERIAL	FALDON / AC. CARBONC	
ASLAMIENTO	NO	
REVESTIMIENTO		
FLUIDO	ACIDO NITRICO 2.5%	PESO ESPECIFICO 1.1

CONEXIONES

POS	CANT	DN	SERIE/TIPO	SERVICIO
A	1	600	PN-10	SALIDA DE GAS
B	1			VALV. SEGURIDAD
C		600	PN-10	ENTRADA DE GAS
D		50	PN-10	SALIDA DE LIQUIDO
E	2	25	PN-10	NIVEL
MH1	1	500	PN-10	BOCA DE HOMBRE



NOTAS

- ① ELIMINADOR DE GOTAS 4 in (100 mm) ESPESOR ; 84 / P.3 DE DENSIDAD 304 L DEMISTER ENTRE REJILLAS SOPORTE
- ② ROMPEVORTICES
- ③ DISTRIBUIDOR DE LIQUIDO S/SISTEMA A-1 DE ESPECIFICACION 20-IN HOJA 1
- ④ TUBERIA DE REPARTO DE LIQUIDO S/SISTEMA A-1 DE ESPECIFICACION 20-IN HOJA 1
- ⑤ TUBERIA DE REPARTO DE GAS S/SISTEMA A-1 DE ESPECIFICACION 20-IN HOJA 1
- ⑥ SOPORTE DE RELLENO S/SISTEMA A-1 DE ESPECIFICACION 20-IN HOJA 1

ESPECIFICACIONES DE PROCESO
RECIPIENTES Y COLUMNAS

ESP. N° RC-02
HOJA 1 DE 1

PROYECTO N° : TITULO :
UNIDAD 92 : ABATIMIENTO DE GASES NITROSOS

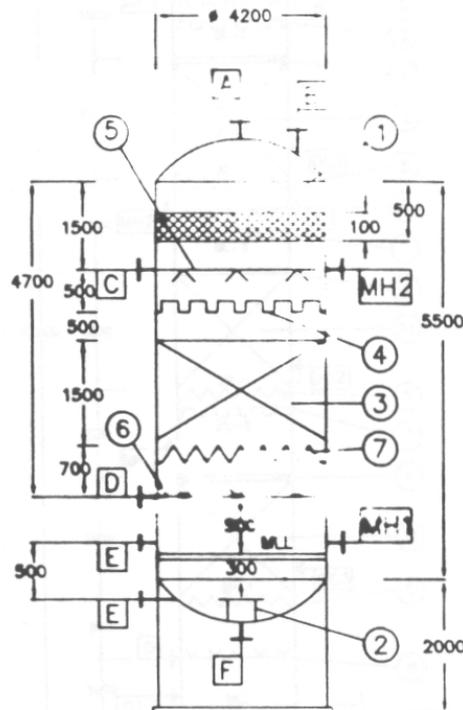
FECHA : RLD. : APROB. :
12/10/88 : J.I.Z. : :

DATOS DE DISEÑO

EQUIPO N°	F-922	
N° REQUERIDO	1	
SERVICIO	LAVADOR DE GASES	
PRESION OPERACION / DISEÑO	2.1 / 2.5	Kg / cm ²
TEMPERATURA OPERACION / DISEÑO	25 / 40	°C
CAPACIDAD UTIL / TOTAL		m ³
SOBRESIMPESOR DE CORROSION	3	mm
MATERIAL ENVOLVENTE	A/S 316 L	
MATERIAL FONDOS	A/S 316 L	
MATERIAL ACC. INTERIORS	AISI 316 L	
TIPO DE SOPORTE / MATERIAL FALDON / AC. CARBONO		
ASLAMIENTO	NO	
REVESTIMIENTO		
FLUIDO NO ₃ H 9% , SO ₄ H ₂ 15% PESO ESPECIFICO	1.1	

CONEXIONES

POS	CANT	DN	SERIE/TIPO	SERVICIO
A	1	600	PN-10	SALIDA DE GAS
B	1			VALV. SEGURIDAD
C	1	150	PN-10	ENTRADA DE LIQUIDO
D	1	600	PN-10	ENTRADA DE GAS
E	2	25	PN-10	NIPE.
F	1	150	PN-10	SALIDA DE LIQUIDO
MH1	1	500	PN-10	BOCA DE HOMBRE
MH2	1	500	PN-10	BOCA DE HOMBRE



NOTAS

- ① ELIMINADOR DE GOTAS 4 in. (100 mm) ESPESOR ; 9 # / P.3 DE DENSIDAD 316 L DEMISTER, ENTRE REJILLAS SOPORTES
- ② ROMPEVORTICES
- ③ 20,8 M³ DE RELLENO TELLERETES DIAMETRO NOMINAL 1" TAMANO 19 * 25 DENSIDAD 120 Kg/m³ VOLUMEN RETENIDO 0,03 M³ / M³
- ④ DISTRIBUIDOR DE LIQUIDO S/ESQUEMA DL-1 DE ESPECIFICACION RC-04 HOJA 2
- ⑤ TUBERIA DE REPARTO DE LIQUIDO S/ESQUEMA A-1 DE ESPECIFICACION RC-04 HOJA 1
- ⑥ TUBERIA DE REPARTO DE GAS S/ESQUEMA A-1 DE ESPECIFICACION RC-04 HOJA 1
- ⑦ SOPORTE DE RELLENO S/ESQUEMA SP-1 DE ESPECIFICACION RC-04 HOJA 3

**ESPECIFICACIONES DE PROCESO
RECIPIENTES Y COLUMNAS**

ESP. N° RC-03

HOJA 1 DE 1

PROYECTO N°

TITULO :

FECHA

RLDO.

APROB.

UNIDAD 92

ABATIMIENTO DE GASES NITROSOS

12/10/88

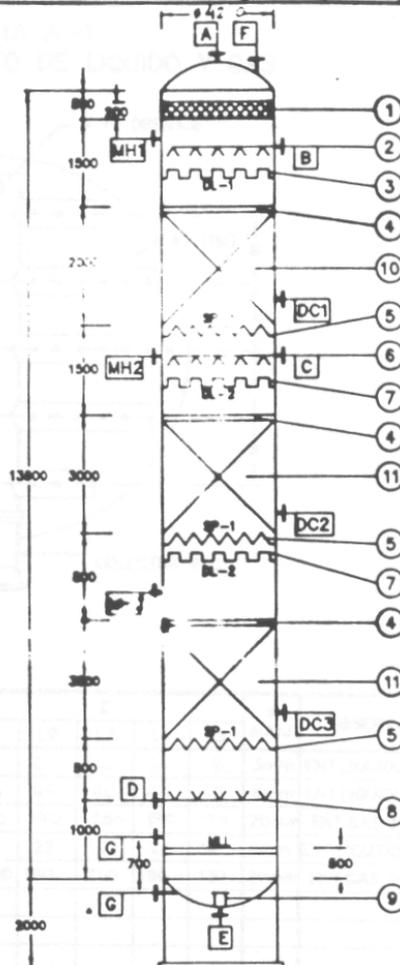
J.I.Z.

DATOS DE DISEÑO

EQUIPO N°	T-921	
N° REQUERIDO	1	
SERVICIO	ABSORCION DE GASES NITROSOS	
PRESION OPERACION / DISEÑO	2.1 / 2.5	Kg / cm ²
TEMPERATURA OPERACION / DISEÑO	30 / 50	°C
CAPACIDAD UTIL / TOTAL	m ³	
SOBRESPESOR DE CORROSION	mm	
MATERIAL ENVOLVENTE	AC. CARB. + LINING SANICRO 28	
MATERIAL FONDOS	AC. CARB. + LINING SANICRO 28	
MATERIAL ACC. INTERIORS	SANICRO 28 ASTM B668y B709	
TIPO DE SOPORTE / MATERIAL FALDON /	AC. CARBONO	
ASLAMIENTO	NO	
REVESTIMIENTO	SANICRO 28 - ASTM B709	
FLUIDO SO ₄ H ₂ 75% NO ₂ H 5% PESO ESPECIFICO	1.7	

CONEXIONES

POS	CANT	DN	SERIE/TIPO	SERVICIO
A	1	600	PN-10	SALIDA DE GAS
B	1	50	PN-10	ENT. LIQ. DESNITRAD
C	1	150	PN-10	ENT. LIQ. RECIRCUL.
D	1	600	PN-10	ENTRADA DE GAS
E	1	150	PN-10	SAL. LIQ. RECIRCUL.
F	1			VALV. SEGURIDAD
G	2	25	PN-10	NIVEL
MH	3	500	PN-10	BOCAS DE HOMBRE
DC	3	500	PN-10	DESCARGA RELLENO



NOTAS

- ① ELIMINADOR DE GOTAS, FIBRA DE VIDRIO, ENTRE REJILLAS SOPORTE, ALTA EFICIENCIA
- ② TUBERIA REPARTO DE LIQUIDO S/ESQUEMA A-1 (RC-04 H/1)
- ③ DISTRIBUIDOR DE LIQUIDO S/ESQUEMA DL-1 (RC-04 H/2)
- ④ MALLA DE PVC 80% AREA LIBRE A SER SOPORTADA POR LA TUBERIA Y NO DESCANSAR SOBRE EL RELLENO. NO PERMITIR SU PASEO A TRAVES
- ⑤ SOPORTE DE RELLENO S/ESQUEMA SP-1 (ESP. RC-04 HOJAS)
- ⑥ TUBERIA DE REPARTO DE LIQ. RECIRCULADO S/ESQUEMA A-1
- ⑦ DISTRIBUIDOR DE LIQUIDO S/ESQUEMA DL-2 (RC-04 H/2)
- ⑧ TUBERIA DISTRIBUCION DE GAS S/ESQUEMA A-1
- ⑨ ROMPEVORTICES
- ⑩ RELLENO BULZER WELLPACK 280.0 Y DE PVC 28.5 M3 PARA REQUISICION DE COMPRAS
- ⑪ RELLENO BELLERETES 1" 10 x 25 m/m DE PE 86.5 M3 PARA REQUISICION DE COMPRAS

ESPECIFICACIONES DE PROCESO
 RECIPIENTES Y COLUMNAS
 ACCESORIOS INTERNOS

ESP. N° RC-04

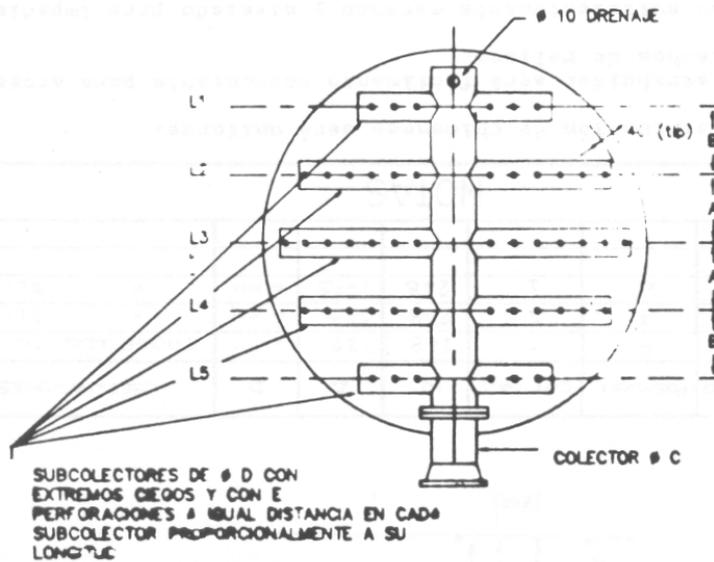
HOJA 1 DE 3

PROYECTO N°
 UNIDAD 92

TITULO :
 ABATIMIENTO DE GASES NITROSOS

FECHA	RLDO.	APROB.
13/10/88	J.I.Z.	

ESQUEMA A-1
TUBERIAS DE REPARTO DE LIQUIDO Y GAS



EQUIPO	POS	CANT.	A	B	C	D	E					# AGUJ.	OBSERVACIONES
							L1	L2	L3	L4	L5		
T-921	2	1	565	620	6 UN	2"	16	24	24	24	16	3mm	ENT.LIQUIDO POS. B
T-921	6	1	565	620	6 UN	4"	48	64	64	64	48	8mm	ENT.LIQUIDO POS. C
T-921	8	1	700	700	# LIN	8"	130	190	200	190	130	20mm	ENT.GAS POS. D
F-922	5	1	550	700	8"	4"	16	22	22	22	16	8mm	ENT.LIQUIDO POS. C
F-922	6	1	700	700	# LIN	8"	130	190	200	190	130	20mm	ENT.GAS POS. D

NOTAS

- 1.- TODOS LOS ORIFICIOS DE LIQUIDO APUNTAN VERTICALMENTE HACIA ABAJO
- 2.- TODOS LOS ORIFICIOS DE ENTRADA DE GAS APUNTAN A 45° Y HACIA ARRIBA S/ESQUEMA



ESPECIFICACIONES DE PROCESO
 RECIPIENTES Y COLUMNAS
 ACCESORIOS INTERNOS

ESP. N° RC-04
 HOJA 2 DE 3

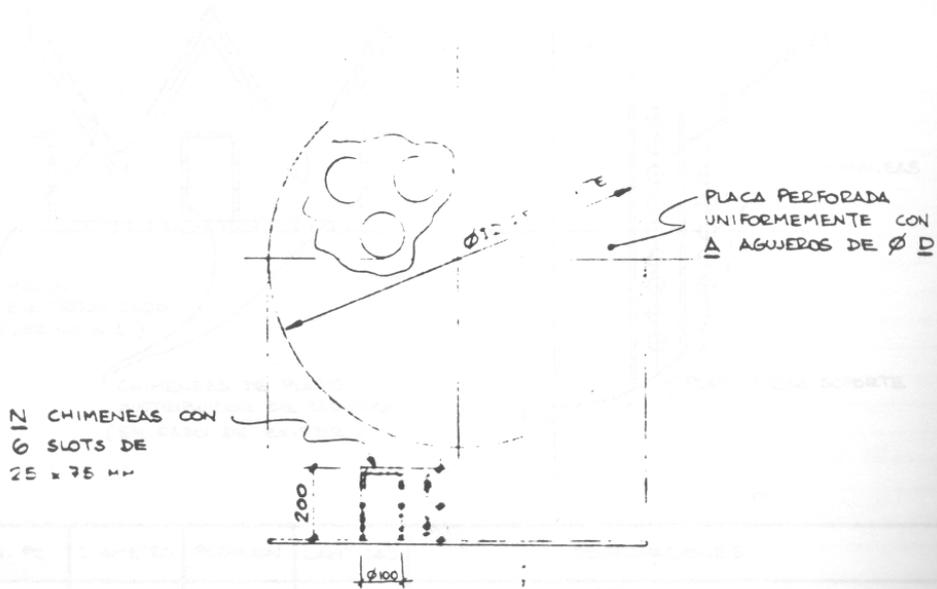
PROYECTO N°
 UNIDAD 92

TITULO :
 ABATIMIENTO DE GASES NITROSOS

FECHA RLD. APROB.
 13/10/88 J I. Z.

ESQUEMAS DL-1y2

DISTRIBUIDORES DE LIQUIDO



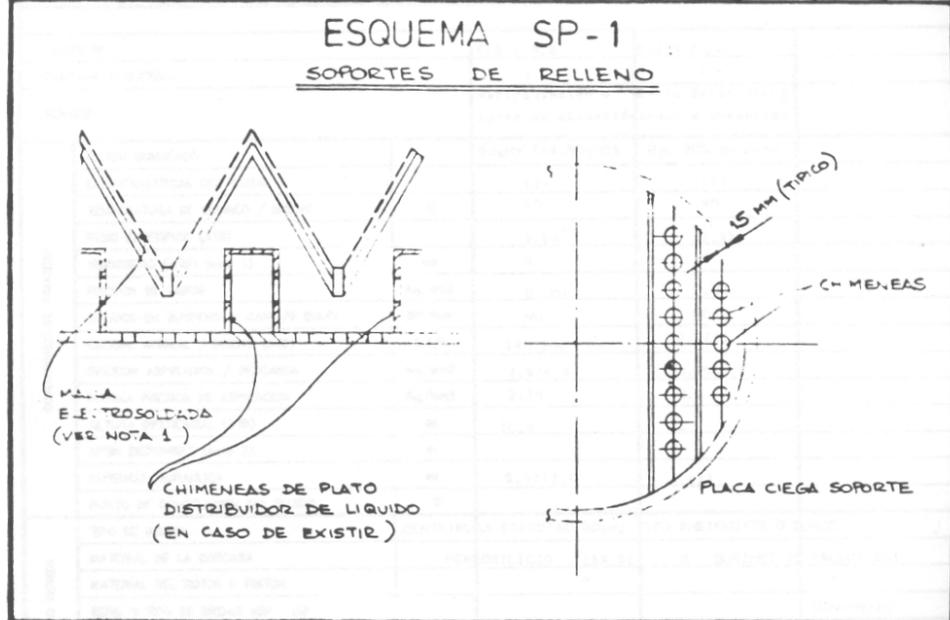
EQUIPO	DIAMETRO	POSICION	CANTIDAD	N	A	D	OBSERVACIONES
T-921	4250	3	1	248	1350	2 MM	ETIQUETADO DL-1
T-921	4250	7	2	248	2200	4 MM	" DL-2
F-922	4200	4	1	248	1775	4 MM	" DL-1

NOTAS

- 1.- La distribución de chimeneas será uniforme.
- 2.- El distribuidor será fácilmente desmontable para acceso a los lechos de relleno.
- 3.- Diseño suficientemente estanco y nivelado para impedir mala distribución del líquido

	ESPECIFICACIONES DE PROCESO	ESP. N° RC-04
	RECIPIENTES Y COLUMNAS ACCESORIOS INTERNOS	HOJA 3 DE 3

PROYECTO N°	TÍTULO :	FECHA	RLDO.	APROB.
UNIDAD 92	ABATIMIENTO DE GASES NITROSOS	15/10/88	J. I. Z.	



ES. N°	DIAMETRO	POSICION	CANTIDAD	OBSERVACIONES
T-921	4250	5	3	ETIQUETADO SP-1
F-922	4200	7	1	ETIQUETADO SP-1

NOTAS

- 1.- Las dimensiones de la malla se seleccionarán de manera que la superficie libre iguale o exceda el 80%. Es decir la superficie total de la malla conformada multiplicada por la sección libre de la malla debe ser igual o mayor del 80% del área de la sección de la torre.
- 2.- Los soportes estructurales no deben restringir el paso de líquido por los agujeros.;
- 3.- Materiales: -Malla de PVC y soportes en SANICRO-28 para --
T-921
-Malla y soportes en 316 L para F-922

ESPECIFICACIONES DE PROCESO ES. N° B-01

BOMBAS

HOJA 1 DE 1

PROYECTO N°	TITULO : ABATIMIENTO DE OXIDOS DE NITROGENO	FECHA	RELD.	APROB.
		10/10/88	J.I.Z.	

EQUIPO N°		P-021 A,B	P-023 A y B	
CANTIDAD REQUERIDA		2	2	
SERVICIO		Recirculación a torre de absorción	Envío ácido desulfurado a absorción	
CONDICIONES DE PROCESO	FLUIDO BOMBREADO	SO ₂ H ₂ 75%, NO ₂ H ₂ 5%	H ₂ O 20% en peso	
	CARACTERISTICAS DEL FLUIDO	(1)	(1)	
	TEMPERATURA DE BOMBO / DISEÑO	°C	40	
	PESO ESPECIFICO (ATB)		1,85	
	VELOCIDAD (ATB) (nota 1)	cm	8	
	PRESION DE VAPOR	Kg/cm ²	0,001	
	SOLIDOS EN SUSPENSION CONT./V EQUIP.		NO	
	CAUDAL NORMAL / DISEÑO (ATB)	m ³ /h	140/200	
	PRESION ASPIRACION / DESCARGA	Kg/cm ²	2,5/4,3	
	MAXIMA PRESION DE ASPIRACION	Kg/cm ²	0,3	
	ALTURA DIFERENCIAL (ATB)	m	10,9	
	NPSH DISPONIBLE (nota 2)	m		
POTENCIA HIDRAULICA	cv	9,4/13,4		
PUNTO DE CONGELACION DEL FLUIDO	°C			
CARACTERISTICAS BOMBA	TIPO DE BOMBA	CENTRIFUGA ESPECIAL SO ₂ H ₂	TIPO RHEINHOTTE O JURCO	
	MATERIAL DE LA CARCASA	FERROSILICIO 15% SI	O DURIMET 20 (ALLOY 20)	
	MATERIAL DEL ROTOR O PISTON			
	SERIE Y TIPO DE BRIDAS		DIN-PN-10	
	TIPO DE GIENE		BUJETA DURA (DESCARGA HIDRODINAMICA)	
	ACOMODAMIENTO/ACOPLO		NO	
	SISTEMA DE REGULACION CAUDAL (nota 3)			
RANGO S (nota 3)				
PRECISION A CAUDAL MINIMO (nota 3)				
ACOMODAMIENTO	TIPO DE ACOMODAMIENTO	MOTOR 50 CV	MOTOR 7,5 CV	
	PROTECCION	P-33	P-33	
	TIPO DE TRANSMISION			
	VOLTIOS / FASES / FRECUENCIA	380V/111,60Hz	380V/111,60Hz	
	VAPOR	TEMPERATURA	°C	
		PRESION ENTRADA / SALIDA	Kg/cm ²	
	SERIE Y TIPO DE BRIDAS ASP./IMP.			

NOTAS

- | | |
|--|--|
| 1 - ESPECIFICAR SOLO SI ES MAYOR QUE 8 cm | (1) Con gas N ₂ disuelto y en emulsión de manera que su densidad aparente es 1,2Kg/l. |
| 2 - ESPECIFICAR 8,0 m MINIMO EXCEPTO SI NPSH < 8,0 m | |
| 3 - ESPECIFICAR SOLAMENTE PARA BOMBAS VOLUMETRICAS | |

ESPECIFICACIONES DE PROCESO ESP. N° B-02

BOMBAS

HOJA DE

PROYECTO N°	TITULO : ABATIMIENTO DE OXIDOS DE NITROGENO	FECHA	RLDO.	APROB.
		10/10/88	J.I.Z.	

EQUIPO N°	P-922 A y B				
CANTIDAD REQUERIDA	2				
SERVICIO	Solución de lavado peses.				
CONDICIONES DE PROCESO	FLUIDO BOMBREADO		SO ₂ H ₂ 13%.NO ₂ H	9% H ₂ O 78% en pes.	
	CARACTERISTICAS DEL FLUIDO				
	TEMPERATURA DE BOMBEO / DISEÑO	°C	30		
	PESO ESPECIFICO (ATB)		1.1		
	VISCOSIDAD (ATB) (nota 1)	cent			
	PRESION DE VAPOR	Kg/cm ²	0.07		
	SOLIDOS EN SUSPENSION CONT /v EQUIP	SP/mm	NO		
	CAUDAL NOMINAL / DISEÑO (ATB)	M ³ /h	110/150		
	PRESION ASPIRACION / DESCARGA	Kg/cm ²	2.2/3.0		
	MAXIMA PRESION DE ASPIRACION	Kg/cm ²	2.5		
	ALTURA DIFERENCIAL (ATB)	m	7.2		
NPSH DISPONIBLE (nota 2)	m				
POTENCIA HIDRAULICA	cv	3.2/4.3			
PUNTO DE CONGELACION DEL FLUIDO	°C				
CARACTERISTICAS BOMBA	TIPO DE BOMBA		CENTRIFUGA		
	MATERIAL DE LA CARCASA		AISI-316L		
	MATERIAL DEL ROTOR O PISTON				
	SERIE Y TIPO DE BOMBAS		DIN-PN-10		
	TIPO DE BOMBEO (SISTEMA DE BOMBEO)		MECANICO		
	ARLAMIENTO, VIBRACIONES, SENSACION		NO		
	SISTEMA DE REGULACION CAUDAL (nota 3)				
	RANGO % (nota 3)				
ACCIONAMIENTO	TIPO DE ACCIONAMIENTO		MOTOR 10 CV		
	PROTECCION		P-33		
	TIPO DE TRANSMISION				
	VOLTIOS / FASES / FRECUENCIA		380V/III/50Hz		
	VAPOR	TEMPERATURA	°C		
		PRESION ENTRADA / SALIDA	Kg/cm ²		
	SERIE Y TIPO DE BRIDAS ASP. / MP.				

NOTAS

- 1 - ESPECIFICAR SOLO SI ES MAYOR QUE 5 cent
- 2 - ESPECIFICAR 8.0 m MINIMO EXCEPTO SI NPSH < 8.0 m
- 3 - ESPECIFICAR SOLAMENTE PARA BOMBAS VOLUMETRICAS

ESPECIFICACIONES DE PROCESO E.S.P. N° 0-03

BOMBAS

HOJA DE

PROYECTO N°	TITULO : ABATIMIENTO DE OXIDOS DE NITROGENO	FECHA	RLDO.	APROB.
		0/10/88 0/10/88	J.I.Z. J.I.Z.	

EQUIPO N°		P-024 A y B	
CANTIDAD REQUERIDA		2	
SERVICO		Nítrico producto a planta	
CONDICIONES DE PROCESO	FLUIDO BOMBEOADO	NO ₂ H 58% en peso	
	CARACTERISTICAS DEL FLUIDO		
	TEMPERATURA DE BOMBEO / DISEÑO	°C	40
	PESO ESPECIFICO (A70)		1.33
	VISCOSIDAD (A70) (note 1)	cp	
	PRESION DE VAPOF	Kg/cm ²	0.03
	SOLIDOS EN SUSPENSION (note 1)	SP/mm	NO
	CAUDAL NOMINAL / DISEÑO (A70)	m ³ /h	0.25/2
	PRESION ASPIRACION / DES ARGA	Kg/cm ²	0/3
	MAXIMA PRESION DE ASPIRACION	Kg/cm ²	0.2
ALTURA DIFERENCIAL (A70)	m	23	
NPSH DISPONIBLE (note 2)	m		
POTENCIA HIDRAULICA	cv	0.03/0.2	
PUNTO DE CONEXION DEL FLUIDO	°C		
CARACTERISTICAS BOMBA	TIPO DE BOMBA	CENTRIFUGA (X)	
	MATERIAL DE LA CARCASA	AISI-304 L	
	MATERIAL DEL ROTOR O PISTON	"	
	SERIE Y TIPO DE BRIDAS ASP. / B.P.	DIN-PN-10	
	TIPO DE BOMBA (Mecanica/Mecanico)	MECANICO	
	REAJUSTABLE, REAJUSTABLE/REAJUSTABLE	NO	
	SISTEMA DE REGULACION Caudal (note 3)		
	RANGO S (note 3)		
PRESION A CAUDAL MINIMO (note 3)			
ACCIONAMIENTO	TIPO DE ACCIONAMIENTO	MOTOR 1 CV	
	PROTECCION	P-33	
	TIPO DE TRANSMISION		
	VOLTIOS / FASES / FRECUENCIA	380V/111/50Hz	
	VAPOR	TEMPERATURA °C	
	PRESION ENTRADA / SALIDA	Kg/cm ²	
	SERIE Y TIPO DE BRIDAS ASP. / B.P.		

NOTAS

- 1.- ESPECIFICAR SOLO SI ES MAYOR QUE S cp
- 2.- ESPECIFICAR 0.0 m MINIMO EXCEPTO SI NPSH < 0.0 m
- 3.- ESPECIFICAR SOLAMENTE PARA BOMBAS VOLUMETRICAS

(X) Preferible del tipo Leak proof totally enclosed w/motor inside.

		ESPECIFICACIONES DE PROCESO				ESP. N° C-01				
		CAMBIADORES DE CALOR				HOJA DE				
PROYECTO N°	TITULO :	FECHA		RLDO.		APROB.				
		0/10/88		J.I.Z.						
DESCRIPCION	GRUPO N°	E-921								
	N° DE CARCASAS	1								
	ESPECIFICACION	CONTRACORRIENTE								
SERVICIO	ENFRIAMIENTO, SOLUCION RECIRCULANTE/ESPECIAL EN GRAFITO									
TIPO	IMPREGNADO.									
CODIGO	TEMA C/ ADME VIII Div. 1.									
DATOS DE DISEÑO										
		CARCASA		TUBOS		CARCASA		TUBOS		
FLUIDO CIRCULANTE		AGUA REFRIG.		AC. SULF. 75%		-10°C a 10°C				
CAUDAL TOTAL		Kg/h		58.000		238.000				
CAUDAL		ENTRADA	SALIDA	ENTRADA	SALIDA	ENTRADA	SALIDA	ENTRADA	SALIDA	
	LIQUIDO	Kg/h	58000	58000	238000	238000				
	VAPOR	Kg/h								
	CONDENSABLES	Kg/h			50	50				
LIQUIDO	PESO ESPECIFICO		1	1	1,85	1,85				
	VELOCIDAD	est	1	1	8	8				
	CONDUCTIVIDAD TERMICA	Kcal/m°C								
	CALOR ESPECIFICO	Kcal/Kg°C	1	1	0,47	0,47				
VAPOR	PESO MOLECULAR									
	VELOCIDAD	est								
	CONDUCTIVIDAD TERMICA	Kcal/m°C								
	CALOR ESPECIFICO	Kcal/Kg°C								
	CALOR LATENTE	Kcal/Kg								
	PRESION DE OPERACION	Kg/cm2	3	2,5	4,3	4,0				
	TEMPERATURA DE OPERACION	°C	30	35	37,5	35				
	PRESION / TEMPERATURA DE DISEÑO	Kg/cm2/°C	8/60		8/60					
	PERDIDA DE CARGA MAXIMA ADMISIBLE	Kg/cm2	0,1		0,1					
	CALOR TOTAL INTERCAMBIADO	Kcal/h	280.000							
	LIMITO = FACTOR DE CORRECCION	°C	3,0							
	COEFICIENTE DE ENSUCIAMIENTO	hm2/Kcal	0,0002 / -							
	COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSMISION	Kcal/hm2°C	350							
	SUPERFICIE DE INTERCAMBIO CALCULADA / REAL	m2	287/302							
DATOS DE CONSTRUCCION		50"Ø x 12'		POLYTUBE Tipo PYTIC EN GRAFITO (2)						
CARCASA	DIAMETRO INTERNO	mm	1250 (50")							
	N° DE PASOS		1							
	DISTANCIA ENTRE DEFLECTORES	mm								
	TAMANO, SERIE Y TIPO DE CONEXIONES	DN-100 PN-10								
TUBOS	Ø EXT. / ESP. / LONG.	mm	Ø 1 1/4" x 7/8" x 3657L							
	N° DE PASOS		1							
	PASO Y MALLA ()	mm								
	N° TOTAL DE TUBOS		847							
	TAMANO, SERIE Y TIPO DE CONEXIONES	DN 150 PN-10								
MATERIAL CARCASA / TUBOS / PLACA TUBULAR		AC. CARB (NO/GRAFITO/GRAFITO)								
	SOBRESPEZOR DE CORROSION	mm	3							
	DEFLECTOR DE CHOQUE SI / NO	NO								

ESPECIFICACION DE COMPRESORES ALTERNATIVOS

Se edita esta especificación para el suministro de dos compresores alternativos (uno en servicio y otro en reserva) correspondientes a la instalación de abatimiento de gases en la factoría de Sevilla.

Equipo nº GB 921 A/B

Condiciones de operación.

COMPONENTES	CASO NORMAL	ALTERNATIVA	DISEÑO.
	Kmol/h	Kmol/h	Kmol/h
NO	2,45	-	-
NO ₂	2,45	-	4,90
N ₂	20,14	25,50	25,50
O ₂	3,78	6,78	5,21
H ₂ O	0,08	0,03	0,08
TOTAL	28,90	32,31	35,69
Peso mol.medio	30,19	28,83	31,03
Capac. (Kg/h)	872,5	931,5	1107,6
Presión de Entrada	0 - 0,1 Kg/cm ²		
Temperatura de entrada	40°C		
Presión de Salida	3,5 Kg/cm ²		

Control de Capacidad.

El control de capacidad será:

1) Por by-pass a la aspiración, para mantener la presión de aspiración, según el esquema de proceso.

2) Por recirculación manual del recorrido de las válvulas o espacios muertos, a definir y especificar por el fabricante.

Tipo de cilindros y pistón.

Autolubricante sin aceite.

Material.

AISI 304 L en contacto con el fluido.

Sistema de lubricación de aceite.

Para cigüeñal y reductor se preverán dos bombas de aceite, una accionada por el eje del compresor y otra auxiliar de accionamiento manual para arranque.

El cambiador de refrigeración del aceite, usará agua de refrigeración a 30°C de entrada para diseño y 3 Kg/cm² ef. La temperatura máxima de salida será 40°C.

No se permitirá cobre, cinc ni sus aleaciones en los materiales de construcción debido al ambiente agresivo de la planta.

Alcance del suministro.

Suministro y montaje de dos compresores y dos motores cada uno sobre bancada común, incluyendo reductor y acoplamiento.

Motor eléctrico de accionamiento (2) protección P-33, y P-44 la caja de bornas. Tensión 380V, III, 50 Hz. Tensión de mando a 220V.

Dos amortiguadores de pulsación en AISI-304L

Dos presostatos de aceite.

Dos cuadros de mando y alarmas a integrar alarma y parada por altonivel de líquido, baja presión de gas, alta presión de gas y alta temperatura de entrada.

Un separador de condensados en aspiración común en AISI-304L con demister en su interior.

Diseño térmico y mecánico, cálculos, y planos, pruebas en fábrica del proveedor y garantías mecánicas y de operación.

7.8.- **Lista de instrumentos.**

<u>Referencia</u>	<u>Descripción</u>	<u>Acción</u>
<u>Válvulas automáticas</u>		
LV-921	Condensados ácidos a planta de nítrico.	F.C.
LV-922	Condensados ácidos a planta de nítrico.	F.C.
LV-923	Nítrico a planta de nítrico.	F.C.
LV-925	Acido desnitrado a Torre de Absorción.	F.A.
FV-921	Acido Sulfúrico a Desnitración	F.C.
FV-922	Agua a lavador	F.C.
FV-923	Aire a Torre de Desnitración	F.C.
PV-921	By-pass impulsión/aspiración GB-921	F.A.
TV-921	Vapor a Calentador E-924	F.C.
<u>Válvulas de Seguridad</u>		
PSV-921 F	Seguridad Separador	F-921
PSV-922 F	Seguridad Separador	F-922
PSV-921 T	Seguridad Torre	T-921
PSV-921 G.A/B	Seguridad Compresores	GB-921
<u>Transmisores</u>		
LT-921	Nivel	F-921
LT-922	Nivel	F-922
LT-923	Nivel	F-923
LT-925	Nivel	F-922
LT-926	Nivel Separador Compresor	GB-921
FT-921	Caudal ácido a Desnitración	

<u>Referencia</u>	<u>Descripción</u>	<u>Acción</u>
FT-922	Caudal agua a lavador	
FT-923	Caudal aire a desnitración	
PT-921	Presión aspiración Compresor	GB-921

Controladores

LIC-921	sobre	LV-921
LIC-922	sobre	LV-922
LIC-923	sobre	LV-923
LIC-925	sobre	LV-925
FIC-921	sobre	FV-921
FIC-922	sobre	FV-922
FIC-923	sobre	FV-923
PIC-921	sobre	PV-921
TIC-921	sobre	TV-921

Interruptores y alarmas de panel

LSH/LAH-921	Alto nivel	F-921
LSH/LAL-921	Bajo nivel	F-921
LSH/LAH-922	Alto nivel	F-922
LSH/LAH-922	Bajo nivel	F-922
LSH/LAH-923	Alto nivel	F-923
LSH/LAL-923	Bajo nivel	F-923
LSH/LAH-924	Alto nivel	T-921
LSH/LAL-924	Bajo nivel	T-921
LSH/LAH-925	Alto nivel	T-922
LSH/LAL-925	Bajo nivel	T-922

<u>Referencia</u>	<u>Descripción</u>	<u>Acción</u>
LSH/LAH-926	Alto nivel Separador	GB-921
PSH/PAH-921	Alta presión aspiración	GB-921
PSL/PAL-921	Baja presión aspiración	GB-921
PSH/PAH-922	Alta presión impulsión	GB-921
PSL/PAL-922	Baja presión impulsión	GB-921
TSH/TAH-922	Alta temp. ác. recircul.	T-921
TSH/TAH-923	Alta temp. ác. desnitr.	T-921

Manómetros locales.

PI-921A/B	Presión impulsión	P-921 A/B
PI-922A/B	Presión impulsión	P-922 A/B
PI-923A/B	Presión impulsión	P-923 A/B
PI-924A/B	Presión impulsión	P-924 A/B
PI-925	Presión impulsión	GB-921

Termómetros locales

TI-921	Impulsión bombas	P-921 A/B
TI-922	Entrada ácido recircul.	T-921
TI-923	Entrada ácido desnitrado	T-921
TI-925A/B	Impulsión compresor	GB-921 A/B

Niveles

LG-921	Nivel visual torre	T-921
--------	--------------------	-------

7.9.- **Lista de motores.**

<u>Equipo N°</u>	<u>Cantidad</u>	<u>Servicio</u>	
			<u>Potencia (CV)</u>
PM-921 A/B	2	Motor de bomba recircul.	50
PM-922 A/B	2	Motor bomba lavado gases	10
PM-923 A/B	2	Motor bomba ác.desnitr.	7,5
PM-924 A/B	2	Motor bomba nítrico	1
PM-921 A/B	2	Motor compresor	100
GM-921 A/B	1	Motor bomba aceite compr.	1

Nota: Todos los motores serán trifásicos de 380 V y 50 Hz.

7.10.- **Estimación de la inversión necesaria.**

<u>Equipos</u>	<u>Millones Pts.</u>
Torre de Absorción	40
Relleno Torres (107,7 m ³ Tellerettes y 28,5 m ³ Sulzer)	20
Cambiador de grafito	7
Bombas (8)	10
Separador de condensado	10
Lavador de gases	10
Compresores (2)	10
Tuberías accesorios y válvulas	10
Instrumentos	10
Trabajo eléctrico (ampliación CCM y cables)	5
Obra civil y estructuras	5
Montaje general y Varios	33
Paquete planta Schott (Construcción y montaje)	50

TOTAL	220

.12.- Coste del nítrico extra recuperado.

El coste variable resultante es el siguiente:

<u>Conceptos</u>	<u>Precios</u>	<u>Consumos</u>	<u>Coste</u>
	(Pts/u)		(Pts/Tm)
Vapor	1.639	2,795 Tm/Tm	4.581
Agua de proceso	113,77	0,896 m ³ /Tm	102
Agua de refrigeración	1,44	186 m ³ /Tm	268
Electricidad	8,80	154 Kwh/Tm1.	355
TOTAL			6.306

Nota: Se utilizaron precios dados por la factoría.

El precio del Kwh refleja una tarifa adecuada al consumo de la factoría con abono de reactiva por batería de condensadores, discriminación horaria, ininterrumpibilidad etc.

El coste directo del ácido nítrico según la misma fábrica es de 8.228 Pts/Tm lo que permitiría un margen de 1.922 Pts/Tm de ácido recuperado; lo que representaría a un ritmo anual de 400 Kg/h un ahorro de 6,15 Millones de pesetas sobre el coste de producción normal.

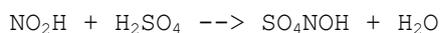
Se podría considerar un mayor ahorro pensando en un precio de sustitución, es decir, un precio de compra de mercado para el ácido recuperado. Asimismo no resulta desdeñable la posibilidad de un incremento de producción de la planta de ácido al evitarse la actual limitación de carga debida a las emisiones de NO_x.

8.- CONCLUSIONES.

8.1.- **Resultados obtenidos y aplicaciones.**

Los datos analíticos y de operación recogidos de las plantas piloto han permitido validar la hipótesis de una reacción química con equilibrio que limita la velocidad de absorción en determinadas circunstancias ligadas a las condiciones de operación.

Los datos han permitido la obtención de los parámetros básicos del modelo de absorción con reacción química, tanto de la constante de velocidad de reacción de segundo orden para la formación de ácido nitrosilsulfúrico:



donde la constante de velocidad k viene dada por la ecuación:

$$r = k[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_2] \quad [47]$$

y correlacionada con la temperatura por:

$$\ln k = 101,0128 - 28954,8/T \quad (k \text{ en l/mol h y } T \text{ } ^\circ\text{K}) \quad [48]$$

Es decir $k[\text{H}_2\text{SO}_4]$ corresponde según el rango de temperatura y según los datos de operación a unos 500 a 100.000 h^{-1} , es decir, 0,14 a 28 s^{-1} .

Comparando estos resultados con los valores dados por Kameoka y Pigford (45), para la absorción de N_2O_4 , muy reactivo en soluciones alcalinas, se obtiene a $25^\circ C$ para valores de $0,1N$ $NaOH$, $k[OH^-] = 14,7 s^{-1}$, que está en el rango medio de los valores obtenidos.

Por otra parte los resultados han puesto de manifiesto también el equilibrio líquido-gas de los gases nitrosos con el ácido sulfúrico, dado por la ecuación global:



y donde la constante de equilibrio correspondiente K_3 viene dada por:

$$K_3 = \frac{\delta_L K_1^{1/2} K_2}{2.47} = \frac{[SO_4NOH] [H_2O]}{P_N [H_2SO_4]} \quad [49]$$

La correlación de K_1 de la correlación de Carta y Pigford (20) de los datos obtenidos por Theobald para el sistema $NO_x-H_2O-HNO_3$ y la de K_2 que fué obtenida a partir de las experiencias:

$$K_2 = 38,65 + 4,908 \cdot (t - 22,99) \quad (t \text{ en } ^\circ C) \quad [50]$$

permiten la definición completa del equilibrio.

Por otra parte la consideración de la cinética ligada al equilibrio ha permitido obtener un modelo de transferencia que

permite la simulación de un diseño de torre de absorción de relleno, o el análisis de diferentes condiciones de operación en una torre dada según las ecuaciones presentadas y desarrolladas en el Capítulo 6 y el programa de ordenador que se lista en el Apéndice.

De este modo puede diseñarse un proceso global, combinándolo con un sistema de desorción convencional, conocido ya por las instalaciones típicas de desnitración de ácido sulfúrico, que acompañan como unidades auxiliares a los procesos de nitración orgánica, según procesos conocidos de Schott, Bertrams y otros.

Este proceso general, se desarrolla en su ingeniería básica en el Capítulo 7, permitiendo de este modo, la evaluación de la economía del mismo. Se desprende como conclusión que el coste de operación se compensa con el coste del ácido nítrico recuperado en forma de óxidos de nitrógeno concentrados, y de condensados ácidos reincorporables a la planta de ácido nítrico. Queda por lo tanto, la amortización de la inversión en la planta como coste significativo del proceso.

8.2.- Ventajas diferenciales del nuevo proceso.

El presente proceso no requiere de altas presiones, por lo que los equipos no resultan caros, ni consume prácticamente materias primas, ni grandes cantidades de energía, por lo que resulta también de gran economía en la operación, como se puede ver en el estudio económico del Capítulo 7. Tampoco conduce a subproductos

distintos del propio ácido nítrico y gases nitrosos, por lo que no requiere la venta de productos distintos o residuales. Finalmente no produce efluentes contaminantes al medio ambiente.

El proceso puede aplicarse tanto a plantas antiguas de ácido nítrico, que de esta manera se tornan competitivas, como a plantas modernas que se pueden diseñar y operar así a baja presión, reduciendo de este modo el coste de inversión de las mismas, por los mayores espesores de los equipos metálicos en las plantas modernas de alta presión, y las altas prestaciones en compresores y equipos de recuperación de energía para la presión residual del gas antes de la descarga a través de turbinas de expansión.

Adicionalmente, el procedimiento descrito puede aplicarse al abatimiento del NO_x , producido en procesos de tratamiento y limpieza o decapado de metales, ataque con ácido nítrico de roca fosfórica, desnitración de ácidos residuales de operaciones de nitración de sustancias orgánicas, combustiones, y en general reacciones de O_2 con el N_2 a altas temperaturas.

En estos casos los NO_x recuperados se pueden lavar en una torre convencional de absorción con agua para formar ácido nítrico comercial, retornando los gases residuales de chimenea al proceso de abatimiento de NO_x por absorción con sulfúrico, que mediante stripping concentraría la corriente y serviría de aporte a la absorción nítrica.

8.3.- Posibilidad de nuevas investigaciones.

Los valores de los parámetros cinéticos y de equilibrio, deberían ajustarse mejor en una nueva investigación, por medio de aparatos adecuados que mantienen un área de transferencia conocida; como la celda de reacción doblemente agitada (Double stirred cell reactor)0, o el absorbedor de película esférica (Wetted sphere absorber)00, asimismo en el laboratorio es posible variar las proporciones de óxidos de nitrógeno, la presión y la temperatura en condiciones más controladas para obtener la cinética con precisión. De hecho, por lo general, se procede a la inversa; primero se evalúan de esta manera los parámetros fundamentales en el laboratorio y en segundo lugar se demuestra el proceso con aparatos industriales y condiciones semioptimizadas.

Otra línea de investigación muy interesante sería el extender el proceso a mezclas de SO_2 y NO_x en aire en distintas proporciones para aplicarlo al control de la contaminación en centrales térmicas. En este caso la concentración de NO_x es muy baja, sólo de unos centenares de ppm en volumen, y gran parte del nitrógeno en razón de su formación a alta temperatura está en forma de óxido nítrico NO que es el menos soluble en agua y en soluciones alcalinas, pero no en ácido sulfúrico. Para la eliminación simultánea del SO_2 y el NO_x de los gases de combustión se puede imaginar un proceso en el que el NO se oxida parcialmente a NO_2 por reacción homogénea con el aire en exceso al enfriar, a la vez que se utiliza el calor residual de los humos para desnitrar el ácido nitrosilsulfúrico formado en frío al absorber con ácido

sulfúrico desnitrado los gases nitrosos al estilo del proceso de fabricación de ácido sulfúrico por el método de las cámaras de plomo. De esta manera se obtendría al final como subproductos ácido sulfúrico que se formaría catalizado homogéneamente por el ácido nitrosilsulfúrico; y, ácido nítrico, al purgar una corriente rica en nitrosos y desnitrarla en una instalación de desnitración convencional.

Ambos ácidos nítrico y sulfúrico serían comercializables lo que haría el proceso económicamente rentable.

8.4.- Resumen de Conclusiones y objetivos alcanzados.

1) Se ha evaluado un nuevo proceso que permite el tratamiento adecuado con recuperación de los gases de cola de una planta de ácido nítrico de forma que se cumpla la reglamentación vigente en materia de contaminación atmosférica.

2) Se han realizado múltiples pruebas de absorción y desorción de gases nitrosos con ácido sulfúrico en circuito cerrado y abierto en dos plantas piloto, la primera diseñada para 150 Nm³/h y la segunda para 1.500 Nm³/h de gas procesado, ambas a presión.

3) Se ha demostrado la influencia de la presión y la concentración de ácido sulfúrico para la obtención de un buen rendimiento en la absorción, a través de parámetros teóricos

fundamentales.

4) La desorción se realizó según un proceso convencional conocido de desnitración de ácidos sulfúricos residuales.

5) La desorción se verificó mejor con arrastre de vapor a vacío y con una pequeña adición, según los casos de ácido nítrico, que por arrastre de aire caliente a presión atmosférica.

6) Se han determinado mediante los resultados obtenidos de probetas de corrosión, los aceros inoxidable más adecuados a estos sistemas tan corrosivos.

7) Se ha podido demostrar que los óxidos de nitrógeno reaccionan rápidamente según una reacción de segundo orden con el ácido sulfúrico con formación de ácido nitrosilsulfúrico, estable a baja temperatura.

8) Se ha evaluado y correlacionado por ajuste de mínimos cuadrados la constante de velocidad de reacción para este sistema en función de la temperatura. (Constante k y expresión [48]).

9) Se ha podido probar que la velocidad de reacción está limitada por el equilibrio líquido-gas de los gases nitrosos con las concentraciones de los ácidos sulfúrico y nitrosilsulfúrico.

10) Se ha evaluado y correlacionado con la temperatura la constante del equilibrio mencionado en el punto anterior.

(Constante K_3 y expresiones [9], [30], [49] y [50]).

11) Se ha diseñado un modelo de transferencia de materia que simula la absorción en una torre de relleno y se ha realizado un programa de cálculo por ordenador que resuelve las ecuaciones diferenciales que definen el modelo. (Expresiones [37] a [44] y programa en BASIC del Apéndice).

12) Se ha realizado el diagrama de flujo y la ingeniería básica de un proceso de estas características, con cálculo de la inversión y coste del ácido nítrico recuperado, en su aplicación a una planta real existente.

13) La conclusión que se desprende del estudio económico es que el coste de operación se compensa con el coste directo del ácido nítrico extra producido y recuperado.

9.- BIBLIOGRAFIA

9.- BIBLIOGRAFIA

(1)ADACHI, Y.; OKADA, K. Removal of nitrogen oxides from gases. Japan Kokai Tokkyo koho 78 75,187 (C1 B 01 D 53/34) Jul 1978, Appl. 76/150,282, 16 Dec 1976; 3 pp.

(2)ANDREW, S.P.S.; HANSON, D. The dynamics of nitrous gas absorption. Chem. Eng. Sci., 14, 105-113, 1961.

(3)ANDREW, S.P.S. The absorption and oxidation system., in Keleti, C.: Nitric acid and fertilizer nitrates., Marcel Dekker Inc., N.Y. 41-59; 1985.

(4)ANONIMO, Latest nitric acid process designs., Nitrogen, 165, Jan-Feb, 32-40, 1987.

(5)AOI, H. Removal of nitrogen oxides from waste gases. Ger. Offen. 2,329,197 (C1 B Old, F 01 n). 03 Jan 1974, Japan Appl. 72 57,314 10 Jun 1972; 7 pp.

(6)AOKI, M. et al. Simultaneous absorption of NO and NO₂ into alkaline solutions. J. Chem. Eng. Japan, 15 (5), 367, 1982.

(7)ASTARITA, G. Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier, Amsterdam, 1967.

(8)ATSUKAWA, M.; NAOHARU, S. Waste gas scrubbing. Japan Kokai 77 49,970 (C1 B 01 D 53/34) 21 Apr. 1977, Appl. 75/125,066, 17 Sep.

1975; 5 pp.

(9) AYERSON, A.S.; SANDY, C.W. Nitric oxide absorption in a limestone packed column. *AIChE J.*, 27(3), 518-521, 1981.

(10) BAGG, J. Removal of oxides of nitrogen from effluent gases. *Air Pollution Control*, 81-94. Wiley-Interscience, N.Y., 1971.

(11) BARTOK, W. et al. Control of NO_x emissions from stationary sources. *Chem. Eng. Progress*, 67(2), 64-72, 1971.

(12) BELKOV, V.P. et al. Modelación matemática del proceso de absorción de óxidos de nitrógeno. *Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst.*, 79, 146-148, 1974.

(13) BERGLUND, G.; MELLSTROM, R. Applications of Stainless Steel in Sulphuric Acid environment. 5th International Conference, British Sulphur Corporation, London, November, 15-18, 1981.

(14) BERL L., U.S. Patent 2,960,386 Nov. 15, 1960 assigned to National Distillers & Chemical Corp.

(15) BLOKKER, P.C. Survey on nitrogen oxide emissions from stationary sources and techniques for reducing these emissions. Stichting CONCAWE, Report 4/75. The Hague, 1975.

(16) BOSIO, S. et al. NO_x absorption by ferrous sulfate solutions. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 24(1), 149-152, 1985.

(17)BRUN, J. Prevention des oxydes d'azote aux Etats-Unis. Pollution Atmospherique, 82, 119-148, 1979.

(18)CARBERRY, J.J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, N.Y. 1976.

(19)CARTA, G. Role of HNO_2 in the Absorption of Nitrogen Oxides in Alkaline Solutions, Ind. Eng. Chem. Fundam., 23(2), 260-264, 1984.

(20)CARTA, G.; PIGFORD, R.L. Absorption of NO in nitric acid and water. Ind. Eng. Chem. Fundam., 22(3), 329-335, 1983.

(21)CASALS NOGUERA, J.; PEIPOCH COMELLAS, X., Plantas de descontaminación de gases nitrosos de origen industrial. Ingeniería Química., 151-155, Sep. 1986.

(22)CHAPPELL, G. A. Aqueous scrubbing of nitrogen oxides from stack gases. Advan. Chem. Serv., 127, 206-217, 1973.

(23)CHEMICAL CONSTRUCTION CORP. Removal of impurities from gases. U.S. 3,565,575 (Cl 23-2; B Old) 23 Feb 1971, Appl. 22 May 1968; 2 pp.

(24)CIBA-Geigy Corporation, US Patent No. 4,168,868; No. 4,072,736; No. 3,925,040.

(25) COUNCE, R. M.; PERONA, J.J. Scrubbing off gaseous nitrogen oxides in packed towers. *AIChE J.*, 29(1), 26-32, 1983.

(26) COUNCE, R.M.; PERONA, J.J. Gaseous NO absorption in a sieve plate column. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18(4), 400-406, 1979.

(27) COUNCE, R. M.; PERONA, J.J. A mathematical model for nitrogen oxides absorption in a sieve-plate column. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 19(3), 426-431, 1980.

(28) DEKKER, W.A. et al. The rate of absorption of NO₂ in water. *Chem. Eng. Sci.*, 11, 61-71, 1959.

(29) DEPOMMIER, R.; MARTIN, E. Removal of nitrogen oxides from waste gases. *Ger. Offen.* 2,436,363 (C1 B 01 D), 27 Feb 1975, *Fr.*, *Appl.* 73 27,774, 30 Jul 1973; 16 pp.

(30) DEPOMMIER, R.; MARTIN, E. Purification of nitrous gases in waste gases. *Ger. Offen* 2,654,234 (C1 B 01 D 53/34), 16 Jun 1977, *Fr. Appl.* 75/36,861, 02 Dec 1975; 13 pp.

(31) ETHINGTON, D. Goodpasture chemical abatement and recovery process. *Environ, Symp. (Proc.)* 1976, 177-181. *Fert. Inst.* Washington D.C.

(32) FUKUNAGA, J.; IMAFUKU, M. Removal of nitrogen oxides from waste gases. *Japan Kokai* 78 65,283 (C1 B 01 D 53/34), 10 Jun 1978, *Appl.* 76/140,751, 25 Nov 1976; 5 pp.

(33)FURUDA, I.; HATAYAMA, I. Removal of nitrogen oxides from waste gases. Japan Kokai 77,150,380 (C1 B 01 D 53/34), 14 Dec 1977, Appl. 76/67,914, 09 Jun 1976; 8 pp.

(34)GERICKE, D. Concentración de ácido nítrico por medio de ácido sulfúrico. Ingeniería Química, Oct, 65-71, 1976.

(35)GRAEDEL T.E. y CRUTZEN P.J., Una atmósfera cambiante. Investigación y Ciencia, Nov. 1989.

(36)HANITA, K.; AZUMA, K. Japan Kokai 77,149,260 (C1 B 01 D 53/34), 12 Dec 1977, Appl. 76/66,131, 08 Jun 1976; 4 pp.

(37)HEILBORN, J. Editor; Programas para ciencia e ingeniería. Edición para Apple II. 1982 Osborne Mc. Graw Hill. Traducción por Dormido, S. del libro Science and Engineering Programs Apple II Edition 1981 Mc Graw Hill NY U.S.A.

(38)HOLDSCHICK, H.; JURASCHECK, M.A. Improved materials developed for concentrated hot sulphuric acid, reconcentration plants and spent acid regeneration process. Sulphur '85 International Conference, London, November, 10-13, 1985.

(39)INAZU, R. et al. NOx removal from waste gases. Japan Kokai 75 57,862 (C1 C 05c), 20 May 1975, Appl. 73 110,219, 02 Oct 1973; 4 pp.

(40)INDUSTRIEWERKE GMBH. Method and apparatus for removing difficultly absorbable impurities from air and gas mixtures. Belg. BE 888,902 (C1 B 01 D) 16 Sep 1981, Appl. 2,048, 21 May 1981; 14 pp.

(41)ISHII, M. et al. Denitrification by scrubbing. Japan Kokai 78 12,492 (C1 B 01 D 53/34) 20 Feb 1978, Appl. 76/92,361, 04 Aug 1976; 4 pp.

(42)IZUMI, J. et al. Combustion gas treatment. Japan Kokai 77 30,769 (C1 B 01 D 53/34), 08 Mar 1977, Appl. 75/107,831, 05 Sep 1975; 5 pp.

(43)JONES, G.D.; MOBLEY, J.D. Technical and economic assessment of NO_x flue gas treatment technology. AIChE Symp. Series, num. 201, vol 76, 50-59, 1980.

(44)KAJI, K.; HARI, Y. Scrubbing solution for denitrification, Japan Kokai 77 54,691 (C1 B 01 D 53/16) 04 May 1977, Appl. 75/131,184, 30 Oct 1975; 4 pp.

(45)KAMEOKA, Y.; PIGFORD, R.L. Absorption of NO₂ into water, sulfuric acid, sodium hydroxide and alkaline sodium sulfite aqueous solutions. Ind. Eng. Chem. Fundam., 16(1), 163-169, 1977.

(46)KAWASAKI, H. et al. NE process denitrification. Sekiyu Gakkai Shi, 17(6), 509-511, 1974.

(47)KIO T. et al. Nitrogen oxide removal by MON process. Kogai To Taisaku, 10(1), 77-84, 1974.

(48)KOHL, A.L.; RIESENFELD, F.C. Gas Purification, McGraw-Hill, N.Y. 1960.

(49)KOMIYAMA, H.; INOUE, H. Absorption of nitrogen oxides into water. Chem. Eng. Sci., 35, 154-161, 1980.

(50)KOVAL, E.J.; PETERS, M.S. How does nitric oxide affect reactions of aqueous nitrogen dioxide. Ind. Eng. Chem., 52(12), 1011-1014, 1960.

(51)KRAMERS, H. et al. Absorption of nitrogen tetroxide by water jets. Chem. Eng. Sci., 14, 115-123, 1961.

(52)KUROPKA, J. et al. Absorption of nitrogen oxides in oxidizing solutions. Gaz. Woda Tech. Sanit., 54(9-10), 272-273, 1980.

(53)KUROPKA, J.; GOSTOMOCZYK, M.A. Reduction of nitrogen oxides by alkaline solutions of sulfides and sulfites. Ochr. Powietrza, 15, 6-8, 1981.

(54)KUSE, T. et al. Removal of nitrogen oxides from waste gases. Japan Kokai 76 05,263 (C1 B 01 D), 16 Jan 1976, Appl. 74/75,431, 03 Jul 1974; 3 pp.

(55)LEFERS, J.B. et al. The oxidation and absorption of nitrogen

oxides in relation to the tail gas problem of nitric acid plants.
Chem. Eng. Sci., 35, 145-153.

(56)LEVENSPIEL, O. Ingeniería de las Reacciones Químicas, Ed.
Reverté, Barcelona, 1974.

(57)MAKI, M. et al. Calcium sulfate for the nitrogen oxide
removal from waste gases. Japan Kokai 75 85,579 (C1 B 01 D, C 01
D) 10 Jul 1975, Appl. 73 136,308, 03 Dec 1973; 4 pp.

(58)MARZO, L.M. et al. Descontaminación catalítica de plantas de
ácido nítrico, Ingeniería Química, Dic, 13-17,1979.

(59)MASON, H.B. Survey of control techniques for nitrogen oxide
emissions from stationary sources. AIChE Symp. Series, num. 180,
vol 75, 1-13, 1979.

(60)MISHIMA, H.; SAWADA, S. Japan Kokai 77,149,260 (C1 B 01 D
53/34), 12 Dec 1977 Appl. 76/66,131, 08 Jun 1976; 4 pp.

(61)NEKRICH, E. M. et al. Removal of nitrogen oxides from waste
gases. U.S.S.R. 835,478 (C1 B 01 D 53/34) 07 Jun 1981, Appl.
2,728,831, 23 Feb 1979.

(62)PACQUIEZ, P. Evolution de la fabrication de l'acide sulfuri-
que pendant les trente dernières années. Août 1954 - Novembre
1963; L'Industrie Chimique.

(63)PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. Chemical Engineer's Handbook, 5th Edition, Mc Graw Hill; New York, 1973.

(64)PETERS, M.S.; HOLMAN, J.L. Vapor and liquid-phase reactions between nitrogen dioxide and water. Ind. Eng. Chem., 47(12), 2536-39, 1955.

(65)PETERS, M.S.; KOVAL, E.J. Nitrogen oxide absorption in an agitated reactor. Ind. Eng. Chem., 51(4), 577-580, 1959.

(66)PETERSEN, G. Angewandte Chemie, A., Vol.60, No.7/8, 103-109, 1948.

(67)POKORNY, H. et al. Removal of nitrogen oxides from waste gases. Ger. Offen. 2,141,944 (C1 B 01 D, A 23 k, C 05 b), 22 Feb 1973, Appl. P 21 41 944.3, 21 Aug 1971.

(68)REID, R.C. et al. The properties of gases and liquids, McGraw-Hill, N.Y. 1977.

(69)ROIRON J. How to solve the problem of NO_x pollution from Nitric Acid Plants. Nitrogen 86. Fertilizer Conference. Amsterdam Abr. 1986.

(70)ROUDIÉ, L et al. Nitric acid recovery from waste nitrous gases by the COFAZ process., in Fertilizer Nitrogen. The British Sulphur Corporation Symposium. London 561-569, 1981/1982.

(71) SADA, E. et al. Simultaneous absorption of dilute NO and SO₂ into aqueous slurries of Mg(OH)₂ with added Fe(II)-EDTA chelate. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 21(4), 771-774, 1982.

(72) SADA, E. et al. Absorption of NO in aqueous solutions of Fe(III)-EDTA chelate and aqueous slurries of MgSO₃ with Fe(II)-EDTA chelate. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 20(1), 46-49, 1981.

(73) SADA, E. et al. Absorption of NO in aqueous ferrous sulfate solutions. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 17(3), 321-324, 1978.

(74) SADA, E.; KUMAZAWA, H. Absorption of lean NO_x in aqueous solutions of NaClO₂ and NaOH. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 18(2), 275-278, 1979.

(75) SADA, E. et al. Kinetics of absorption of sulfur dioxide and nitric oxide in aqueous mixed solutions of sodium chlorite and sodium hydroxide. J. Chem. Eng. Japan, 11(4), 276-282, 1978.

(76) SADA, E. et al. Individual and simultaneous absorption of dilute NO and SO₂ in aqueous slurries of MgSO₃ with Fe(II)-EDTA. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19(3), 377-382, 1980.

(77) SADA, E. et al. Absorption of NO in aqueous mixed solutions of NaClO₂ and NaOH. Chem. Eng. Sci., 33, 315-318, 1978.

(78) SADA, E. et al. Single and simultaneous absorptions of lean

SO₂ and NO₂ into aqueous slurries of Ca(OH)₂ or Mg(OH)₂ particles.
J. Chem. Eng. Japan, 12(2), 111-117, 1979.

(79)SADA, E. et al. Absorption of NO in aqueous solutions of MnO₄K. Chem. Eng. Sci., 32. 1171-1175, 1977.

(80)SAITO, S. et al. Removal of nitrogen oxides from waste gases by wet process. Japan Kokai 76 85,265 (C1 B 01 D 53/16), 22 Jul 1976, Appl. 75/69,483, 11 Jun 1975; 8 pp.

(81)SCARFI, A. et al. Absorption of nitrogen oxides. Ital. 894,382 (C1 B Old) 15 Oct 1971, Appl. 18 Jun 1970; 15 pp.

(82)SENJO, T.; KOBAYASHI, M. Removing nitrogen oxides from gas. Can. 1,021,922 (C1. 23-353), 06 Dec 1977, Japan Appl. 73/40,052, 10 Apr 1973; 17 pp.

(83)SHERWOOD, T.K.; PIGFORD, R.L. Absorption and Extraction, McGraw-Hill, N.Y. 1952.

(84)SHERWOOD, T.K.; PIGFORD, R.L.; WILKE, C.R. Mass Transfer, McGraw-Hill, N.Y. 1975.

(85)SHINODA, N. et al. Waste gas scrubbing. Japan Kokai 78 42, 180 (C1 B 01 D 53/34), 17 Apr. 1978, Appl. 76/116,418, 28 Sep. 1976; 5 pp.

(86)SHIRAISHI, M. et al. Waste gas scrubbing. Japan Kokai Tokkio

koho 78 34,678 (C1 B 01 D 53/34), 31 Mar 1978, Appl. 76/109, 459,
14 Sep 1976; 4 pp.

(87)SMITH, G.A. D.M. Weatherly's new nitric acid plant design.
Nitrogen 166 (Mar-Apr 1987),32-34.

(88)SUZUKI, M. et al. Denitration of environmental air. Japan
Kokai Tokkyo koho 79 07,618 (C1 B 01 D 53/34), 09 Apr 1979, Appl.
75/80,457, 27 Jun 1975; 2 pp.

(89)TAKEOUCHI, H.; YAMANAKA, Y. Simultaneous absorption of SO₂ and
NO₂ in aqueous solutions of NaOH and Na₂SO₃. Ind. Eng. Chem. Proc.
Des. Dev., 17(4), 389-393, 1978.

(90)TAKEOUCHI, H. et al. Absorption of nitrogen oxides in aqueous
sodium sulfite and bisulfite solutions. Ind. Eng. Chem. Proc.
Des. Dev., 16(3), 303-308, 1977.

(91)TAKEOUCHI, H. et al. Absorption of nitrogen dioxide in sodium
sulfite solution from air as a diluent. Ind. Eng. Chem. Proc.
Des. Dev., 16(4), 486-490, 1977.

(92)TAYAMA, I. MON process denitrification. Sekiyu Gakkai Shi,
17(6), 509-511, 1974.

(93)TOKYO SH IBAURA ELECTRIC CO. LTD. Japan Kokai Tokkyo koho
8128,625 (C1 B 01 D 53/34), 20 Mar 1981, Appl. 79/103,693 15 Aug
1979; 3 pp.

- (94)UCHIDA, S. et al. Absorption of NO into aqueous $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ and $\text{FeSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ solutions. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 22(2), 323-329, 1983.
- (95)UESHIMA, K.; NIWA, S. Removal of nitrogen oxides from flue gases. *Japan Kokai* 78 26,268 (C1 B 01 D 53/34), 10 Mar 1978, Appl. 76/100,969, 23 Aug 1976; 4 pp.
- (96)VARLAMOV, A. et al. Evolution de la fabrication de l'acide sulfurique pendant les trente dernières années. Deuxième partie, 9(11) *L'Industrie Chimique*, 1956.
- (97)WEISWEILER, W.; BLUMHOFER, R. Absorption of NO_x in aqueous solutions of $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaHSO}_3$ and simultaneous absorption of NO_x and SO_2 in NaOH , *Ger. Chem. Eng.*; 7; 241-247; 1984.
- (98)WESTERBERG, A.W. et al. *Process Flowsheeting*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
- (99)WRIGHT, D. *Basic Programs for Chemical Engineers*, Van Nostrand, N.Y., 1986.
- (100)ZUBIZARRETA, J.I.; LOPEZ-NIÑO, J.L.; SALCEDO, R. para Unión Explosivos Rio Tinto S.A. Patente española núm. 8801777 de 7/6/1988; Procedimiento e Instalación para la recuperación de óxidos de nitrógeno procedentes de plantas industriales. 1989.

10.- APENDICES

10.- APENDICES.

10.1.- **Apéndice I.- Fotografías de la planta piloto.**

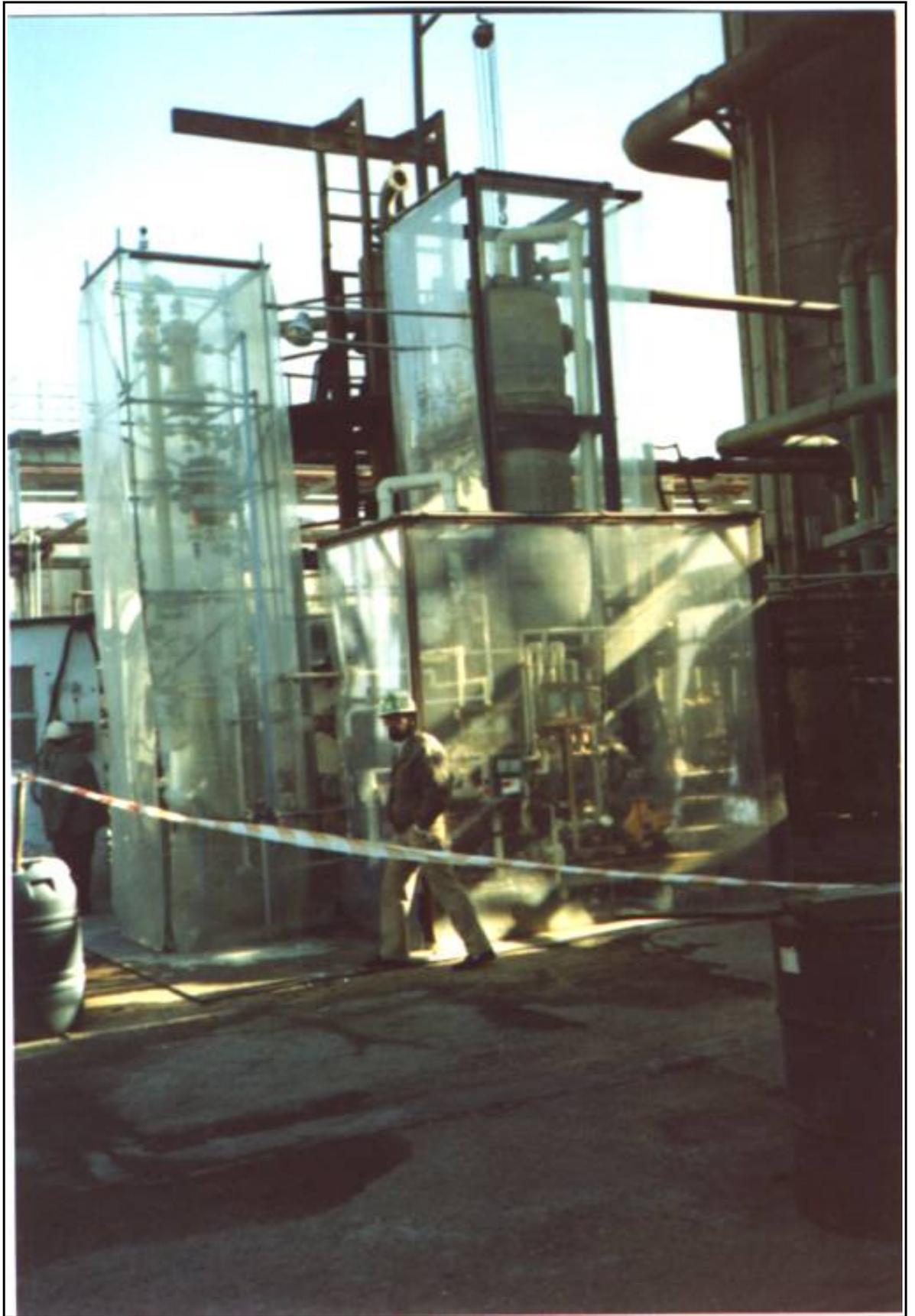


Figura.18 Fotografías de la planta piloto N°2.



Figura.19 Fotografías de la planta piloto N°2.

10.2.- Apéndice II.- Programa en BASIC de resolución general de las ecuaciones diferenciales que definen el

comportamiento del absorbedor de NO_x.

```

1 DIM Y(8),Y0(8),W(8),Z(8),S(8),Q1(8),XX(200),YY(8,200),Z0(8)
7 REM == LECTURA DE DATOS DE ENTRADA ==
10 GOSUB 150
15 FOR K = 1 TO M:Y0(K) = Z0(K): NEXT
20 X0 = A:N = 8:J = 1
30 H = H0
40 E5 = E1 / 100
50 PRINT
60 PRINT "> X = ";X0
70 FOR K = 1 TO M
80 PRINT " Y";K;" = ";Y0(K);" ";
85 XX(J) = X0:YY(K,J) = Y0(K)
90 NEXT K
95 J = J + 1
100 IF (X0 + H) > B THEN 125
110 GOSUB 650
120 GOTO 50
121 REPETIR%=0
122 IF ABS (Y0(4) - TL) > .10 THEN Z0(4) = Z0(4) - (Y0(4) - TL) * .4:REPETIR% = 1
124 IF ABS (Y0(5) - LL) > .10 THEN Z0(5) = Z0(5) - (Y0(5) - LL) * .8:REPETIR% = 1
125 IF ABS (Y0(6) - MN)*1000 > .10 THEN Z0(6) = Z0(6) - (Y0(3) - TL) * .8:Z0(8) = MN + MS -
Z0(6):REPETIR% = 1
126 IF ABS (Y0(7) - MH)*1000 > .10 THEN Z0(7) = Z0(7) - (Y0(3) - TL) * .8:REPETIR% = 1
129 IF REPETIR% = 1 THEN FOR K=1 TO M:Y0(K)=Z0(K):NEXT K:GOTO 20 130 GOSUB 2570
140 END
150 PRINT "MODELO DE CALCULO DEL ABSORBEDOR DE NOx"
160 PRINT "POR INTEGRACION DEL SISTEMA DE ECUACIONES"
290 PRINT "DIFERENCIALES POR EL METODO DE RUNGE-KUTTA"
300 PRINT
320 PRINT
330 M = 8:A=0
340 PRINT
360 PRINT
380 PRINT
390 INPUT "ALTURA DEL LECHO DE ABSORCION, METROS: ";B
400 PRINT
410 PRINT "DATOS DE LAS CORRIENTES DE ENTRADA AL ABSORBEDOR"
420 PRINT
421 INPUT "PRESION ABSOLUTA DE TRABAJO, BAR: ";PP: PRINT
422 INPUT "CAUDAL DE GAS, KMOL/H.M2: ";GG: PRINT
423 INPUT "CAUDAL DE LIQUIDO, KG/H.M2: ";LL: PRINT
424 INPUT "TEMP. DE ENTRADA DEL LIQUIDO, GRAD C: ";TL: PRINT
425 INPUT "CONCENTRACION DE ACIDEZ LIBRE, % SO4H2: ";WC: PRINT
426 INPUT "CONCENTRACION DE ACIDO NITROSO, % NO2H: ";WN: PRINT
427 INPUT "TEMP. DE ENTRADA DEL GAS, GRAD C: ";TG: PRINT
428 INPUT "CONTENIDO DE NOx DEL GAS, PPM: ";NN: PRINT
429 INPUT "CONTENIDO DE H2O DEL GAS, PPM: ";HH: PRINT
430          MN=WN/4700:MS=(WC/100-98*3*MN/2)/98:MH=(1-MN*127-MS*98)/18          440
Z0(1)=NN/10^6:Z0(2)=HH/10^6:Z0(3)=TG
450 Z0(4)=TL+(10306*GG*Z0(1)+750*GG*Z0(2))/LL/0.45:Z0(5)=LL+38* GG*Z0(1)+18*GG*Z0(2)
460 Z0(6)=MN+GG*Z0(1)/LL:Z0(7)=MH+GG*Z0(2)/LL:Z0(8)=MS-GG*Z0(1) /LL

```

```

470 PRINT
480 PRINT "INTERVALO INICIAL DE INTEGRACION DEL LECHO"
490 PRINT
500 INPUT "INCREMENTO EN METROS, H = ";H0
510 PRINT
520 PRINT "ERROR LOCAL MAXIMO PERMITIDO"
530 PRINT
540 INPUT "COTA DE ERROR ABSOLUTO EN METROS, E = ";E1
550 PRINT
560 PRINT "CONTROL DEL INCREMENTO EN AUTOMATICO EN FUNCION DEL ERROR? (S/N) ";
570 INPUT C$
580 PRINT
590 PRINT
600 PRINT "SOLUCION"
610 PRINT "*****"
620 PRINT
630 RETURN
650 T2 = H
660 T = T2
670 GOSUB 1100
680 FOR K = 1 TO M
690 Q1(K) = W(K)
700 NEXT K
710 T = T2 / 2
720 GOSUB 1100
730 FOR K = 1 TO M
740 Z(K) = W(K)
750 S(K) = Z(K)
760 NEXT K
770 X = X0 + T
780 GOSUB 1140
790 I8 = 0
800 FOR K = 1 TO M
810 Q3(K) = (W(K) - Q1(K)) / 15
820 D = ABS (Q3(K)) / T2
830 IF D > = E1 THEN 960
840 IF D < E5 THEN 860
850 I8 = 1
860 NEXT K
865 REM ==CONVERGENCIA ACEPTABLE==
870 FOR K = 1 TO M
880 Y0(K) = W(K) + Q3(K)
890 NEXT K
900 H = T2
910 X0 = X0 + H
915 REM ==COMPROBACION DEL CONTROL INCREMENTAL==
920 IF C$ = "N" THEN 950
930 IF I8 = 1 THEN 950
940 H = 2 * H
950 RETURN
955 REM ==CONVERGENCIA NO ACEPTABLE==
960 IF C$ = "N" THEN 1020
970 T2 = T2 / 2
980 FOR K = 1 TO M
990 Q1(K) = Z(K)
1000 NEXT K
1010 GOTO 710

```

```

1020 PRINT
1030 PRINT " **ERROR** LA CONVERGENCIA QUE SE REQUERIA"
1040 PRINT " NO SE HA ALCANZADO PARA LA TOLERANCIA FIJADA"
1060 PRINT " PARA UN INCREMENTO OBTENIDO IGUAL A"
1070 PRINT " H=";H;" EN X=";X0
1080 END
1085 REM ==MODULO DE RUNGE KUTTA==
1087 REM ==INICIALIZACION DE VARIABLES==
1100 X = X0
1110 FOR K = 1 TO M
1120 S(K) = Y0(K)
1130 NEXT K
1140 FOR K = 1 TO M
1150 Y(K) = S(K)
1160 W(K) = S(K)
1170 NEXT K
1180 K = 0
1190 K = K + 1
1200 GOSUB 2000
1210 D = T * F
1220 W(K) = W(K) + D / 6
1230 Y(K) = S(K) + D / 2
1240 IF K < M THEN 1190
1250 X = X + T / 2
1260 K = 0
1270 K = K + 1
1280 GOSUB 2000
1290 D = T * F
1300 W(K) = W(K) + D / 3
1310 Y(K) = S(K) + D / 2
1320 IF K < M THEN 1270
1330 K = 0
1340 K = K + 1
1350 GOSUB 2000
1360 D = T * F
1370 Y(K) = S(K) + D
1380 W(K) = W(K) + D / 3
1390 IF K < M THEN 1340
1400 X = X + T / 2
1410 K = 0
1420 K = K + 1
1430 GOSUB 2000
1440 D = T * F
1450 W(K) = W(K) + D / 6
1460 IF K < M THEN 1420
1470 RETURN
2000 IF K = 1 THEN 2010
2001 IF K = 2 THEN 2030
2002 IF K = 3 THEN 2050
2003 IF K = 4 THEN 2070
2004 IF K = 5 THEN 2090
2005 IF K = 6 THEN 2110
2006 IF K = 7 THEN 2130
2007 IF K = 8 THEN 2150
2010 AA=(1-MH*18):RO=(-0.25*AA*AA+1.565*AA+0.6558+(0.0104*AA*
AA-0.0162*AA+0.0053)*Y0(4)+(-0.000208*AA*AA+0.000304*AA-0.0001098)*Y0(4)*Y0(4))*1000
2012 K1=EXP(0.000785*Y0(4)*Y0(4)-0.1627*Y0(4)+2.5029):K2=38.65+

```

```

4.908*(Y0(4)-22.99):K3=K2/94*K1^0.5
2013YN=Y0(5)*Y0(6)/K3/PP/Y0(7):HG=5.3*0.8/1.3*((0.198/0.138)^
0.5)/0.3048*((GG*28*0.3048*0.3048/0.4535926)^0.395)*((LL*0.3048*
0.3048/0.4535926)^-0.417)
2014KK=EXP(101.0128-28954.8/(273.16+Y0(4))):HL=94*GG*1000*
0.3048/RO/PP/0.2/90/(KK*Y0(7)*RO*2.33*3.6*K1)^0.5
2015 F1=- (Y0(1)-YN)/(HG+HL):F=F1
2020 RETURN
2030 YH=(10^(51.4*AA*AA-74.49*AA+35.989-(21600*AA*AA-28880*AA+ 12320)/(273.16+Y0(4)))/760/PP
2035 F2=- (Y0(2)-YH)/HG*((0.256/0.138)^0.5):F=F2
2040 RETURN
2050 F3=- (Y0(3)-Y0(4))/HG*((9.65E-7*Y0(3)*Y0(3)+0.000842*Y0(3)+ 0.12808)/0.138/0.706)^(2/3):F=F3
2060 RETURN
2070F4=GG/LL/(1.487*AA*AA-2.4762*AA+1.4783)*((7.07-1.32E-3*(273.16+Y0-
(3))+3.31E-6*(273.16+Y0(3))^2-1.26E-9*(273.16+Y0(3))^3)
3+10306*F1+18*(5600*AA*AA-7500*AA+3188)*F2) *F-
2075 F=F4
2080 RETURN
2090 F5= GG*(38*F1+18*F2):F=F5
2100 RETURN
2110 F6= GG/LL*F1-Y0(6)/LL*F5:F=F6
2120 RETURN
2130 F7= GG/LL*F2+GG/LL/2*F1-Y0(7)/LL*F5:F=F7
2140 RETURN
2150 F8= -F6:F=F8
2160 RETURN
2570 PRINT
2590 PRINT "FIN DEL PROGRAMA"
3000 OPEN "RKUTTA.PRN" FOR OUTPUT AS #1
3005 WRITE #1,"LONG. M","PPM NOX","PPM H2O","T GAS","T LIQ","L KG/H.M2","N MOL/KG","AG
MOL/KG","S MOL/KG"
3010 FOR K=1 TO J-1
3020WRITE#1,XX(K),YY(1,K)*10^6,YY(2,K)*10^6,YY(3,K),YY(4,K),
YY(5,K),YY(6,K)*1000,YY(7,K)*1000,YY(8,K)*1000
3030 NEXT K
3040 CLOSE #1
3050 RETURN

```

11.- CURRICULUM VITAE DEL AUTOR.

11.- CURRICULUM VITAE DEL AUTOR.

Nombre: José Ignacio Zubizarreta Enriquez.

Fecha y lugar de Nacimiento: 12/5/46 en

Madrid. Estado: Casado, con tres hijos.

Educación:

Entidad o Universidad	Grado	Año
E.T.S. de Ing. Ind. (Madrid) (Plan 1957 - Promoción 115 con Premio Extraordinario Fin de carrera.)	Ing. Industrial	1971
Centro Sup. Estudios Aplicados	Program. de la Producción.	1972
U.N. Educación a Distancia	2 cursos C. Matemáticas	1974
E.P.I.S.E.	Tecn. de mando y Reí.	1977
Simulation Sciences (Control Data)	PROCESS	
Chem.Sim.Progr.		1979
E.T.S. de Ing. Ind. (Bilbao)	Curso s/React. Químicos	1980
E.T.S. de Ing. Ind. (Bilbao)	Curso s/Dest.Multicomp.	1981
Universidad País Vasco (D.Quím.Técnica.)	Curso s/Arb. de Fallos	1984
T.E.A.	Management General	1984
T.E.A.	Recursos Humanos	1985
Olea-John Humble	Programa Mejora Result.	1985
Center for Professional Advancement	Practical Pilot Plants (Amsterdam, Holanda).	1987
Universidad Politécnica de Madrid	Curso Planif. y Admón. de Empresas (C.E.P.A.D.E.).	1989
	Curso de lenguaje LINC para UNISYS 1100/2200	1990

Idiomas:

Inglés: Hablado y escrito. Francés: Hablado y escrito.

Sociedades:

Colegio Oficial de Ingenieros Industriales.

Calificaciones Especiales:

Diecisiete años de experiencia en ingeniería de proyecto y proceso. Ejecución/ control/ dirección/ operación y puesta en marcha de proyectos de plantas químicas. En la actualidad es Jefe de Planificación Económica de la empresa FESA-ENFERSA.

Principales Proyectos:

-Diseño y desarrollo de un modelo de programación lineal en un mainframe (UNISYS 1100) que establece la distribución óptima de 50 productos de 15 fábricas a 50 provincias/ haciendo mínimo el coste de fabricación más transporte, con limitaciones y restricciones técnicas y comerciales.

-Nuevo proceso de eliminación de arsénico y otros metales, mediante sulfhídrico a presión, de aguas residuales industriales. (Patente, diseño, construcción de unidad piloto demostrativa de 0,5 m³/h y puesta en marcha con dirección de la investigación y realización de modelo de simulación e Ingeniería básica de nueva planta en Huelva).

-Nuevo proceso de amonización de papillas fosfo y sulfonítricas de fosfato roca y de ácido fosfórico mediante mezcla en tubería en una etapa con separación líquido-vapor a presión. (Concepción, diseño, Ingeniería de unidad piloto de 1 Tm/h, puesta en marcha y dirección de la investigación. Actualmente en escala semiindustrial en NICAS, Valladolid).

-Revamping Planta de Nitrato Amónico 19,2 Tm/h de Fea. de Sevilla. Concepción, diseño, ingeniería básica y asistencia y supervisión de la ingeniería de detalle.

-Nuevo proceso de fabricación de DAP por amonización en reactor en T sobre torre de pulverización. (Diseño, Ingeniería, montaje y puesta en marcha de unidad piloto de 1 Tm/h).

-Nuevo proceso de eliminación de aguas acidas con

fabricación de sulfato de potasa para el polo de Huelva.
(Concepción, diseño y pruebas de viabilidad).

-Nuevo proceso de fabricación de fosfato monopotásico por una nueva vía de fosfato monosódico.
(Concepción, diseño y pruebas de viabilidad).

-Nuevo proceso de abatimiento de óxidos de nitrógeno por absorción con soluciones de ácido sulfúrico. (Patente, Diseño, Construcción de torres piloto con montaje modular y puesta en marcha/ en dos escalas: 150 Nm³/h y 1500 Nm³/h. Dirección de la Investigación y desarrollo del nuevo proceso en la Fea. de ERT en Sevilla y desarrollo de la Ingeniería Básica del proceso industrial para un caudal de 45000 Nm³/h).

-Diseño y construcción de nave de desarrollo para plantas piloto dotándola de infraestructura de tolvas de materias primas, tanques de ácidos y amoníaco en Centro I+D Huelva.

-Diseño/ construcción y puesta en marcha de planta piloto de abonos NPK por ataque fosfonítrico en cubas y amonización en reactor en T sobre esf erodizador con capacidad para 2 Tm/h en Centro I+D de Huelva.

-Informatización completa del laboratorio de análisis de tierras para clientes del Centro de I+D de Huelva con capacidad para 50.000 muestras/año. (Concepción original/ diseño, compras, parte del hardware y software, montaje y puesta en marcha).

-Revamping de dos plantas de Acido Nítrico a 120% de capacidad en La Felguera. (ingeniería, dirección de proyecto y puesta en marcha).

-Revamping de tres reactores de licor de nitrato amónico a 200%" de capacidad en Fea. de La Felguera. (ingeniería, dirección de proyecto y puesta en marcha).

-Revamping de planta de abonos complejos NPK en La Felguera de 300 a 500 Tm/día. (ingeniería, dirección de proyecto y puesta en marcha).

-Cambio de Nafta a Propano y Gas Oil en Pta.Amoníaco. (ingeniería de proceso y detalle).

-Planta de recuperación de gas de purga Pta.Amoníaco. (ingeniería de detalle).

-Revamping Pta. desmineralizadora de agua a 13 3# de capacidad. (ingeniería, dirección de proyecto y

puesta en marcha).

-Antorcha de Fea. de Amoniaco-Urea. (ingeniería, dirección de proyecto y puesta en marcha).

-Desarrollo de un nuevo proceso de fabricación de Biuret, con diseño de torre de prill y lecho fluido, (ingeniería y puesta en marcha).

-Tendido de líneas de unión de Amoniaco con Refinería ERT-Huelva (Nafta, Hidrógeno, Fuel Gas, CO₂, Aire de Instrumentos, Nitrógeno y Agua c/Incendios). (ingeniería, dirección de proyecto y puesta en marcha).

-Diseño, instalación y compra de equipos y mobiliario de Laboratorio Fea. de Amoniaco-Urea, contratación de personal y puesta en marcha.

Otras Realizaciones:

-Participación en la puesta en marcha y mejoras de proceso en la transformación de la planta de MAP a DAP en polvo con reactor en T en Huelva-Abonos, así como gestión de ayuda económica de la CEE para este proyecto.

-Dirección de proyecto en fase de compra de tecnología en Japón de una planta de Melamina (proceso Nissan).

-Pruebas de garantía de la planta de Amoniaco (900 Tm/d Kellogg) de Amoniaco-Urea en Huelva. Chequeo de datos de proceso y comprobación de resultados.

-Pruebas de garantía y recepción de tres calderas de 40 Tm/d de vapor de 38,5 Kg/cm² y comprobación de resultados.

-Pruebas de garantía y recepción de planta desminera-lizadora de agua de 180 M³/h y comprobación de resultados.

Otras Actividades:

Profesor Ayudante de clases Prácticas de Matemáticas Curso 72/73 E.T.S.I.I. Madrid.

Profesor Encargado de curso Física y Química Curso 79/80 E.T.S.I.I. Gijon-Asturias.

Profesor Encargado de curso Física y Química Curso 80/81 E.T.S.I.I. Gijon-Asturias.

Profesor Ayudante de curso s/Destilación Multicomponentes Jun/81 E.T.S.I.I. Bilbao-País Vasco.

Publicaciones:

Coautor del libro: F. de Lora, J.Miró, Técnicas de Defensa del Medio Ambiente, Ed. Labor, Barcelona. ISBN:84-335-6323-8.

Coautor del artículo: J.M.Ruiz Moróte, J.I.Zubizarreta, Ahorro de energía en plantas de Amoniaco., Ingeniería Química, Oct.1975. (También presentado en la V Convención Nacional Ind. Química y publicado por FENINA).

Autor del artículo: J.I.Zubizarreta, Como calcular el balance de materia en un reformador de nafta., Ingeniería Química, En.1978.

Autor del artículo: J. I . Zubizarreta, Simulación de una red de tuberías., Ingeniería Química, Mar.1985.

Coautor del artículo: J.I.Zubizarreta, M.Díaz, Cuantificación del sobredimensionado en plantas químicas., Ingeniería Química, 1988.

Coautor principal de la patente n° 8801777 de recuperación de óxidos de nitrógeno en plantas de ácido nítrico.

Coautor de la patente n° P8904415 de 29/12/89 de eliminación de arsénico y otros metales mediante sulfhídrico a presión de aguas residuales industriales.