

4. AMONÍACO Y SUS PRINCIPALES DERIVADOS

1. PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL AMONÍACO

El amoníaco anhidro es un gas incoloro, de olor irritante y tóxico con las siguientes propiedades físicas:

Temperatura de solidificación (MP)	-77,7 °C	Temperatura normal de ebullición (BP)	-33,4 °C
Presión de vapor a 0 °C	4,2 ata	Calor latente de vaporización en el BP	327 kcal/kg
Calor latente vaporización a 0°C	302 kcal/kg	Densidad en el BP	0,682 Tm/m ³
Temperatura crítica	132 °C	Presión crítica	113 ata
Temperatura de inflamación	651 °C		

Por su elevado calor latente de vaporización se utiliza como fluido frigorífico, si bien es peligroso en caso de que se produzcan fugas, por lo que no siempre es recomendable.

Es muy soluble en agua, se hidrata formando NH_4OH que se ioniza, generando soluciones de fuerte carácter básico. El ión amonio es fácilmente asimilable por las plantas. Por su importancia como nutriente es el segundo producto químico que más se produce industrialmente a escala mundial después del ácido sulfúrico.

Es la materia prima para la fabricación del ácido nítrico, del nitrato amónico y otros nitratos inorgánicos, así como de la urea, todos ellos de empleo masivo como fertilizantes. El ácido nítrico es el reactivo imprescindible para la fabricación de nitrocompuestos que encuentran aplicación en la industria de los plásticos (isocianatos de los que se derivan los poliuretanos), las pólvoras y los explosivos (nitroglicol y nitroglicerina para las dinamitas), fármacos, colorantes y otros muchos productos de química fina.

La producción mundial de amoníaco se estima en 140 MTm/a, en rápido crecimiento, a partir de gas natural y nitrógeno del aire en plantas de capacidad por encima de las 650 Tm/d, pero que pueden llegar a los 2.000 Tm/d. El gas natural se reforma primero en un horno alotérmico y, seguidamente, en otro autotérmico en el que se introduce el aire que aporta el nitrógeno. Su localización predominante es en la proximidad a los pozos de petróleo, cuyo gas asociado es una materia prima barata. Por añadidura, el amoniaco líquido se almacena y transporta mucho más fácilmente que el gas natural y tiene un mercado muy amplio y transparente.

Se almacena en grandes tanques criogénicos a la presión atmosférica (a temperaturas del orden de -33°C), en esferas semicriogénicas a 4,2 ata (a 0°C) y en recipientes a presión que en verano pueden alcanzar presiones del orden de 15-20 ata. Tanto los tanques criogénicos como los semicriogénicos deben contar con aislamientos térmicos eficaces y sistemas de licuación de emergencia.

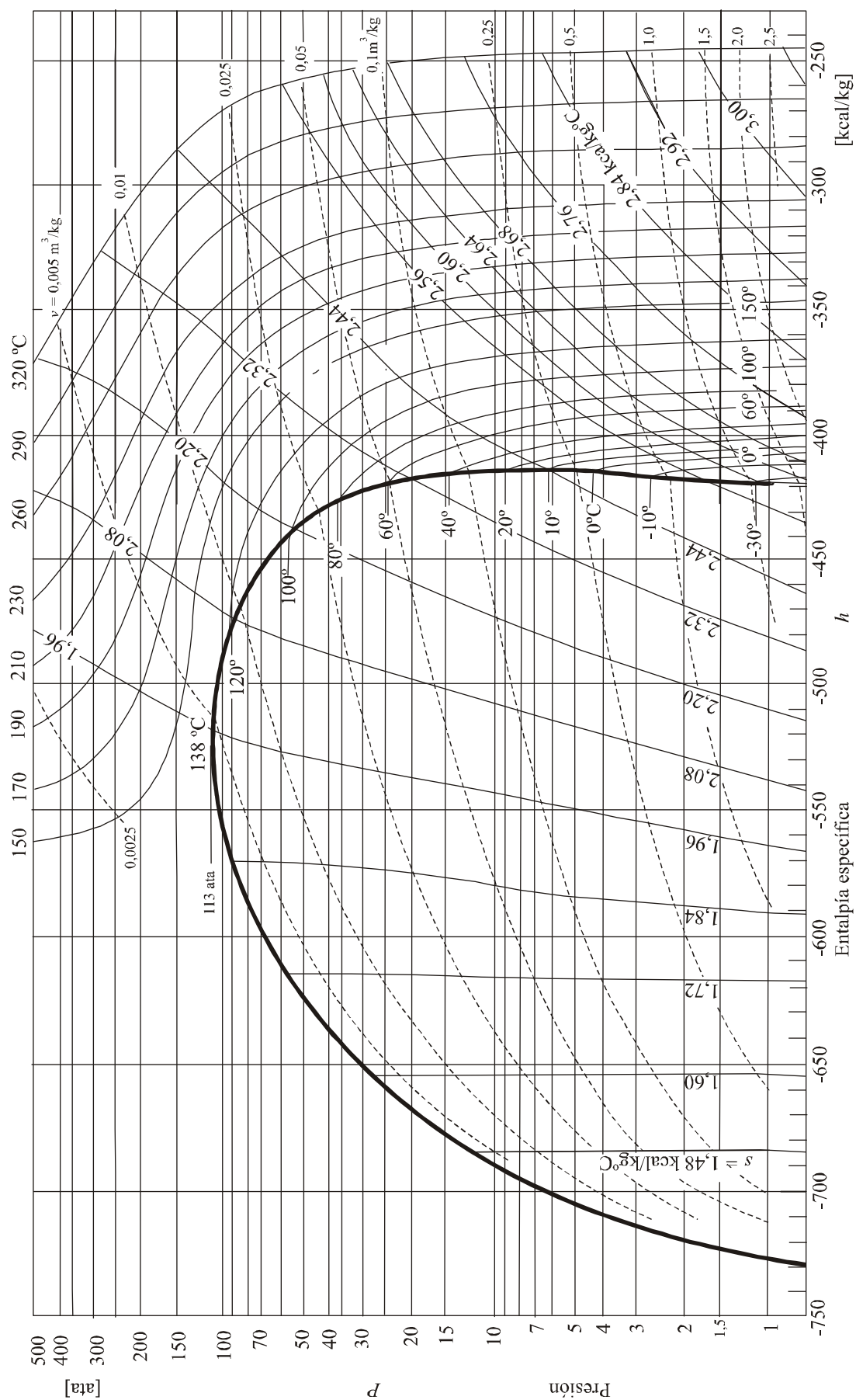
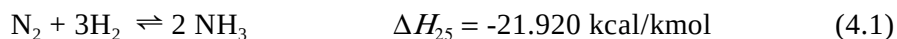


Fig. 4.1. Diagrama presión - entalpía específica del amoníaco.

2. PROCESO INDUSTRIAL DE FABRICACIÓN DEL AMONIACO

El amoniaco anhidro se obtiene industrial mente por reacción catalítica entre el nitrógeno y el hidrógeno según la reacción reversible:



La calidad que se comercializa en la actualidad es de gran pureza, debiendo estar exento de metanol y otros compuestos oxigenados. Puede estar contaminado con aceites procedentes del engrase de los compresores. Para evitar la presencia de metanol en el producto final el gas de síntesis debe ser depurado eliminando los restos de CO y CO₂ que hayan podido escapar de la conversión y de la descarbonatación del gas de síntesis. La depuración más convencional se realiza mediante las reacciones de metanización de ambos óxidos de carbono, que son inversas de las de reformado con vapor (3.1 y 3.2):



El metano producido no afecta a la pureza del amoniaco, aunque perjudica al equilibrio y debe ser purgado del circuito de síntesis, como sucede con el argón que acompaña al aire que se introduce en el reformador secundario.

En su conjunto las plantas modernas de fabricación de amoniaco constan de seis unidades interconectadas como se indica en el diagrama simplificado de la figura 4.2: el reformado con vapor, con sus dos reformadores (primario y secundario), el enfriamiento y conversión del gas reformado, la descarbonatación con carbonato potásico y/o monometilamina (MEA) y finalmente el bucle de síntesis. El proceso es similar aunque más complejo que el de fabricación de metanol; de hecho, muchas plantas de amoniaco han sido reconvertidas para fabricar metanol, cuando han dejado de ser competitivas.

La reacción (4.1), conocida como síntesis de Haber-Bosh, es un buen ejemplo en el que se comprueba el principio de Le Chatelier, que postula que el equilibrio se favorece a altas presiones cuando hay una reducción de moles (de 4 a 2 en este caso) y a bajas temperaturas cuando se desprende calor. Efectivamente las pequeñas plantas de producción del principio del siglo XX trabajaban a 1.000 ata, en reactores refrigerados, con graves problemas de materiales. Paulatinamente, a medida que se aumentaba la capacidad de las plantas de producción, se redujo la presión y los reactores se diseñaron adiabáticos, operando con bajos grados de conversión y un importante caudal de gases en recirculación.

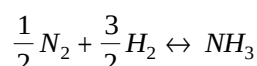
Con reactores adiabáticos pueden alcanzarse temperaturas excesivamente altas para el acero al carbono. Por encima de 500 °C la descarburación del acero por efecto de la difusión a su través y reacción con el carbono para formar metano es relativamente rápida, de modo que la temperatura límite del circuito de síntesis está entre 450 - 475 °C.

La evolución de la síntesis del amoniaco ha estado impulsada por la necesidad de plantas de mayor capacidad de producción, con dificultades para refrigerar los reactores y mantener las temperaturas por debajo de las que resisten los aceros al carbono. Por ello se ha ido reduciendo progresivamente la presión de operación y, en consecuencia, la conversión por paso.

Ejercicio 4.1. La composición molar del gas de entrada al reactor de síntesis de una planta de amoníaco es la siguiente:

N ₂	H ₂	NH ₃	CH ₄ + A	Total
20,8	62,5	3,7	13,0	100

Expresar: a) las concentraciones molares en función del grado de conversión del nitrógeno x ; b) el grado de conversión del nitrógeno en función de la concentración molar del amoníaco; c) a partir de la ecuación de Larson que proporciona el valor de la constante de equilibrio de la reacción:



$$\log K_P = 2,113 + \frac{2074,8}{T} - 2,4943 \log T - 1,256 \times 10^{-4} T + 1,8564 \times 10^{-7} T^2$$

dibujar las curvas de equilibrio a 160 y 90 bares en el diagrama grado de conversión-temperatura

Solución. Conforme a la reacción (4.1): $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$

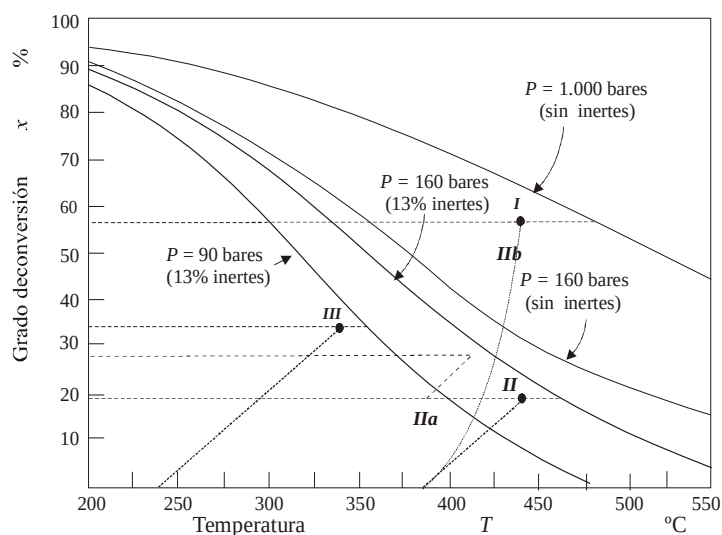
	N ₂	H ₂	NH ₃	CH ₄ + A	Total	
Entra:	1,0	3,005	0,178	0,625	4,808	[kmol/h]
se convierte:	-x	-3x	+2x		-2x	“
sale:	1-x	3,005-3x	0,178+2x	0,625	4,808-2x	“

$$a) \quad y_N = \frac{1-x}{4,808-2x} \quad y_H = \frac{3,005-3x}{4,808-2x} \quad y_{In} = \frac{0,625}{4,808-2x}$$

$$b) \quad y_{NH_3} = \frac{0,178+2x}{4,808-2x} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{4,808 y_{NH_3} - 0,178}{2(y_{NH_3} + 1)}$$

$$c) \quad K_P^2 = \frac{p_{NH_3}^2}{p_N p_H^3} = \frac{(0,178+2x)^2 (4,808-2x)^2}{(1-x)(3,005-3x)^3 P^2}$$

De la ecuación de Larson se obtiene el valor de la constante de equilibrio a distintas temperaturas y para cada valor de la presión se halla el valor de x correspondiente. La curva de equilibrio se dibuja por puntos.



Catalizadores y reactores

Los catalizadores convencionales de hierro metálico con óxidos de aluminio (3%) y potásico (1%) y menores cantidades de zirconio, titanio, etc., para evitar la sinterización a altas temperaturas, son activos a partir de los 350°C y mantienen la masa porosa hasta los 550 °C. En todo caso no soportan temperaturas de 520 °C en continuo, sin desactivarse.

Los primeros reactores, que eran de pequeña capacidad, podían ser refrigerados y el gas evolucionaba como se indica en el diagrama del ejemplo 4.1 entrando a unos 375 °C hasta alcanzar el punto *I*, sin sobrepasar la temperatura de 450 °C , con grados de conversión por paso del orden de 50-60%.

Hasta casi finales del siglo pasado se operaba a 160 - 200 ata en reactores adiabáticos en plantas de 1.000 Tm/d (cuyo peso alcanza las 350tn) , sacrificando la conversión por paso y con un caudal mayor de gases en circulación. Los compresores eran alternativos de pistón seco y la bomba de circulación era un compresor centrífugo. La evolución del gas es casi una línea recta que llega al punto *II* del citado diagrama. En general, para conseguir una mayor conversión, los reactores disponían de dos o más lechos de flujo axial con enfriamiento entre ellos. El enfriamiento suele hacerse mediante intercambio de calor del gas saliente del primer lecho con una fracción del entrante al reactor. La evolución del gas en el segundo lecho sería desde *IIa* hasta *IIb* en el diagrama conversión-temperatura.

Los reactores de las plantas gigantes suelen ser de flujo radial, como se indica en la figura 4.3, y cuentan con una circulación del gas entrante frío en contacto con la pared interior de la carcasa que debe aguantar la presión y que debido a su relativamente gran diámetro ocasiona tensiones mecánicas muy fuertes. El flujo radial proporciona grandes superficies transversales (cilíndricas de área variable) y baja velocidad, por lo que la altura del lecho (algo menos que el radio del reactor) puede ser pequeña. Así el reactor se hace tanto más largo, cuanto mayor es la capacidad de la planta, pero no aumenta su diámetro. Los mayores se disponen horizontalmente, próximos al suelo, en contra de la disposición vertical que se acostumbraba y que exigía cimentaciones, soportes y elementos accesorios mucho más costosos.

Entre los años 1985 y 1990, KELLOG, empresa de ingeniería que ha construido la mayoría de las grandes plantas de amoníaco en los últimos veinticinco años, desarrolló un nuevo catalizador de rutenio probado por primera vez en Kitimat (Canada) en 1993 que tiene actividad a bajas temperaturas y que permite trabajar a presiones del orden de 70 - 90 ata, con mayores conversiones por paso (punto *III* de diagrama), incluso con menores relaciones H_2/N_2 que 3/1. Estos resultados supusieron un avance revolucionario en el proceso de síntesis de amoníaco, que la citada empresa comercializa con el nombre de KAAP (“KELLOG Advanced Ammonia Process”), con la ventaja de una inversión mucho menor que la del proceso convencional, debido fundamentalmente a las menores presiones y temperaturas de trabajo. Recientemente se ha puesto en marcha una planta de 2.000 Tm/d en Arabia Saudita con este proceso. El Rutenio es un metal precioso, muy caro, lo que ha impedido una reconversión generalizada de las plantas existentes a este nuevo proceso, energéticamente mucho más eficaz.

Los materiales en las zonas frías son de acero al carbono con pequeños porcentajes de molibdeno, titanio y tungsteno, entre otros, para evitar la fragilidad que ocasiona la descarburación, pues los carburos de estos metales son muy estables. En las zonas más calientes (por encima de 400 °C) y a

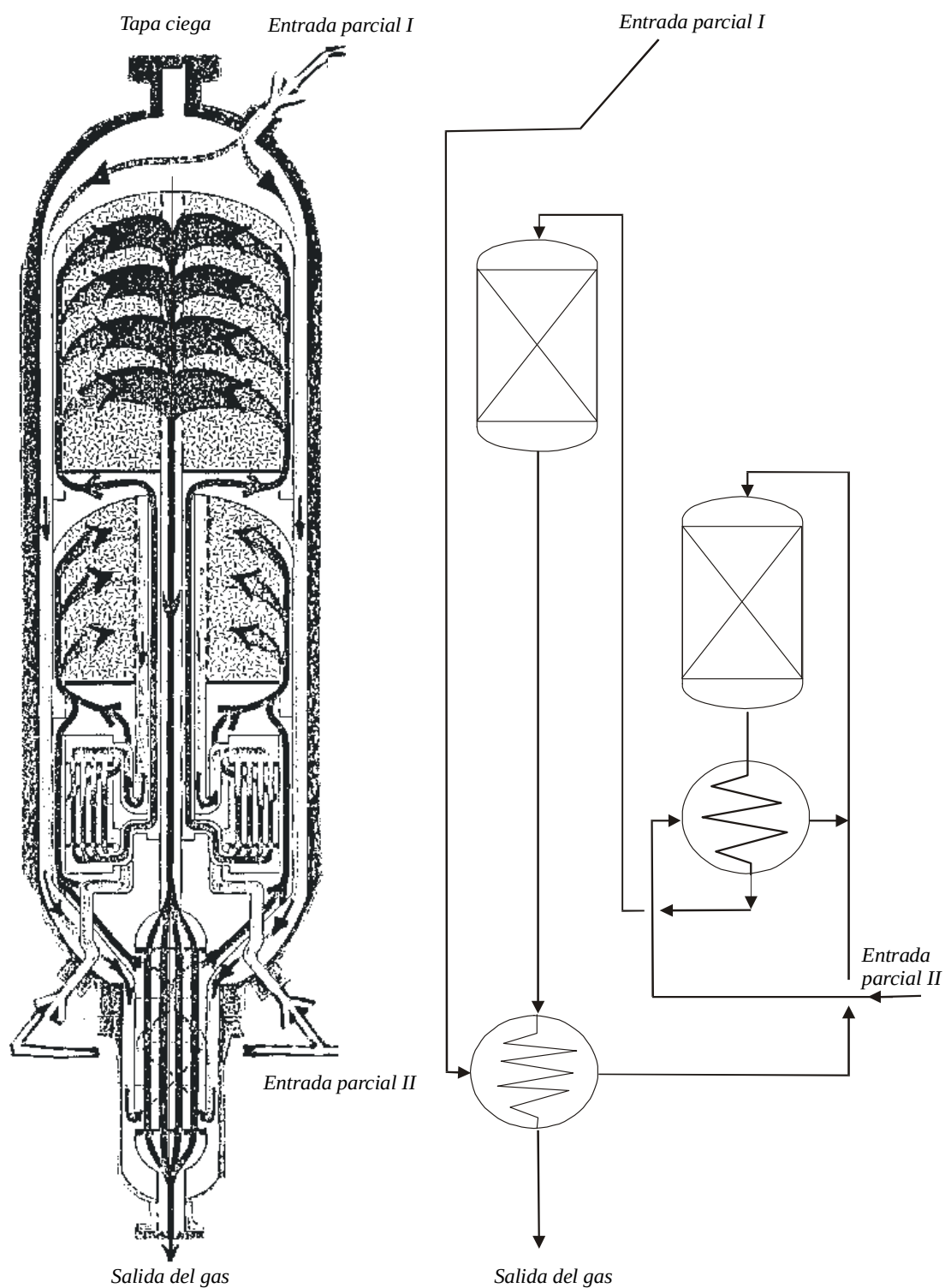


Fig. 4.4. Reactor de flujo radial con intercambiadores integrados y esquema del flujo del gas

mayor presión debe minimizarse la presencia del hierro que se nitrura fácilmente con el nitrógeno del gas de síntesis, por lo que se emplean aleaciones de alto contenido de níquel (Inconel 600, Incolloy 800, etc.). El acero inoxidable AISI 304 L (20% de níquel, 10% de cromo y bajo contenido de carbono para que en las soldaduras no se formen carburos) se emplea en zonas frías cuando las tensiones mecánicas son bajas.

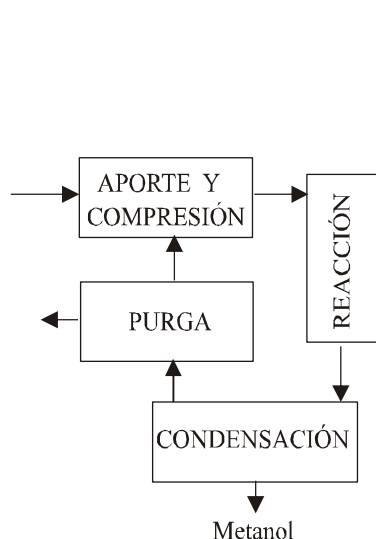
Análisis y optimización del proceso

La composición del gas de síntesis debe ser tal que se mantenga en continuo la relación molar entre el hidrógeno y el nitrógeno próxima a 3/1, pues en otro caso esta relación variaría continuamente y obligaría a modificar las condiciones de operación de los dos reformadores para corregirla.

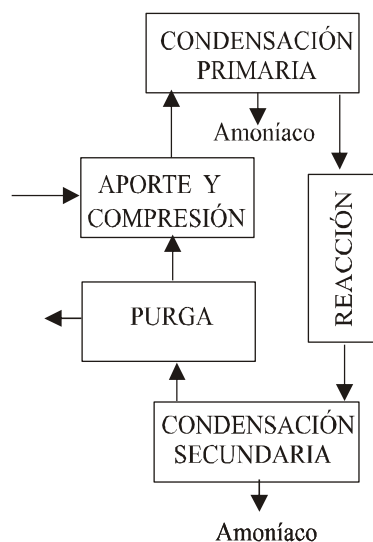
Por otra parte, la presencia de inertes debe ser mínima; la del argón es invariable, pues este gas noble estará en la misma relación con el nitrógeno que la del aire (de $0,935/78,08 = 1,2/100$), pero la del metano se puede reducir aumentando la conversión en el reformado, en primer lugar, y mejorando la eficacia de la “shift conversión” y de las dos absorciones (o bien una absorción en doble etapa) del CO_2 , de modo que la producción de metano en la unidad de metanización sea mínima

En todo caso debe reducirse al mínimo la presencia de CO y CO_2 residuales en el gas entrante al reactor de síntesis, por ello se dispone la condensación del amoníaco en el bucle de síntesis inmediatamente después de la incorporación del gas fresco, para que ambos gases se disuelvan en el amoníaco líquido (efecto de lavado) y éste los elimine de la corriente gaseosa, a costa de una inapreciable disminución de su pureza, pero aumentando el gas en circulación. Así puede observarse que la secuencia de las operaciones en los bucles de síntesis del metanol y del amoníaco que aparecen en los diagramas de las figuras 3.6 y 4.3 son distintos, considerándose como más ventajoso, en cuanto a un menor consumo energético, el primero sobre el segundo.

Bucle de síntesis del metanol



Bucle de síntesis del amoníaco



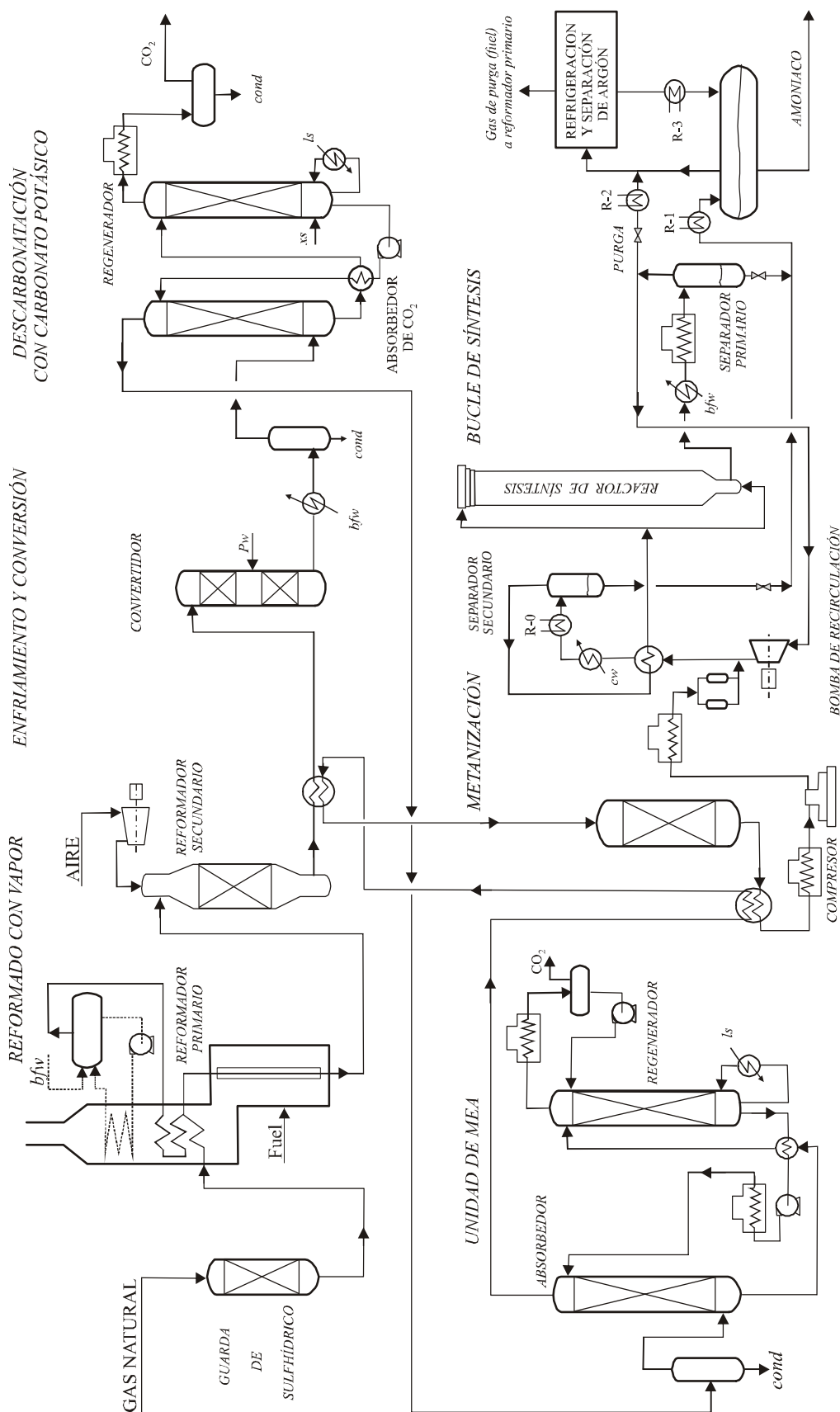


Fig. 4.3. Diagrama simplificado del proceso de fabricación de amoníaco a partir de gas natural

Es imprescindible eliminar el vapor de que se introduce en el circuito de síntesis mediante adsorción con gel de sílice pues su presencia en el gas entrante en el reactor es tan perjudicial para el catalizador como lo son los óxidos de carbono; con este fin en el diagrama de la figura 4.2 se incluyen unos secadores en la impulsión del compresor. Sin embargo, con tamices moleculares se llega a adsorber conjuntamente todos los compuestos oxigenados (agua, CO y CO₂) de manera que en las plantas más modernas se restablece el orden más racional de las operaciones unitarias del bucle de síntesis. Incluso en alguna de estas plantas se ha eliminado la unidad de metanización, instalando en su lugar baterías de permos con tamices moleculares suficientemente fiables, en ciclos de adsorción-regeneración consecutivos.

Grupo frigorífico auxiliar para la licuación del amoníaco

Debe tenerse en cuenta que la laminación del amoníaco líquido que se condensa en el circuito de síntesis desde la presión de éste hasta la presión de almacenamiento (ligeramente superior a la atmosférica generalmente) produce una evaporación parcial, por lo que es preciso volver a licuar la fracción vaporizada. Además es necesario recuperar el vapor de amoníaco que acompaña al gas de purga, condensándolo. Finalmente es preciso licuar los vapores que se producen, por pérdidas de aislamiento, en los tanques criogénicos y equipos de carga y expedición del producto final. Estas tres corrientes deben estar a -33 °C, que es la presión de vapor del amoníaco a la presión atmosférica.

Por otra parte conviene condensar la mayor parte posible del amoníaco del circuito de síntesis (con lo que se disminuye la concentración de NH₃) enfriando el gas que va a entrar al reactor todo lo posible. De esta manera se mejora el equilibrio de la reacción de síntesis (se sube la curva del diagrama xT) y, en igualdad de otras condiciones, se aumenta el grado de conversión por paso.

En definitiva debe disponerse un grupo frigorífico auxiliar que genere el frío necesario para todo ello. Como es natural, el fluido frigorífico empleado es el propio amoníaco. En la figura 4.4 se representa la integración del grupo frigorífico con los refrigerantes (R-0, R-1, R-2 y R-3) que aparecen en el esquema de la figura 4.3.

En la instalación esquematizada en la figura 4.4 el grupo frigorífico consta de un compresor en dos etapas con un refrigerante intermedio y otro a la descarga con agua de refrigeración. La presión de descarga del compresor debe ser tal que proporcione la licuación completa del amoníaco comprimido a la temperatura ambiente. El amoníaco líquido se acumula en un pequeño depósito a presión y desde éste se expansiona en una válvula de laminación hasta una determinada presión intermedia, con lo que se enfría y en el refrigerante R-0 puede enfriar el gas de síntesis, a la vez que se vaporiza parcialmente. La fracción vaporizada se retorna a la segunda etapa del compresor frigorífico, mientras que la fracción líquida se lamina de nuevo hasta la presión atmosférica en tres válvulas dispuestas en paralelo que alimentan a los otros tres refrigerantes R-1, R-2 y R-3 de los que sale vaporizado a una presión ligeramente superior a la atmosférica a -33 °C, para entrar en la primera etapa del compresor y reanudar el ciclo de refrigeración.

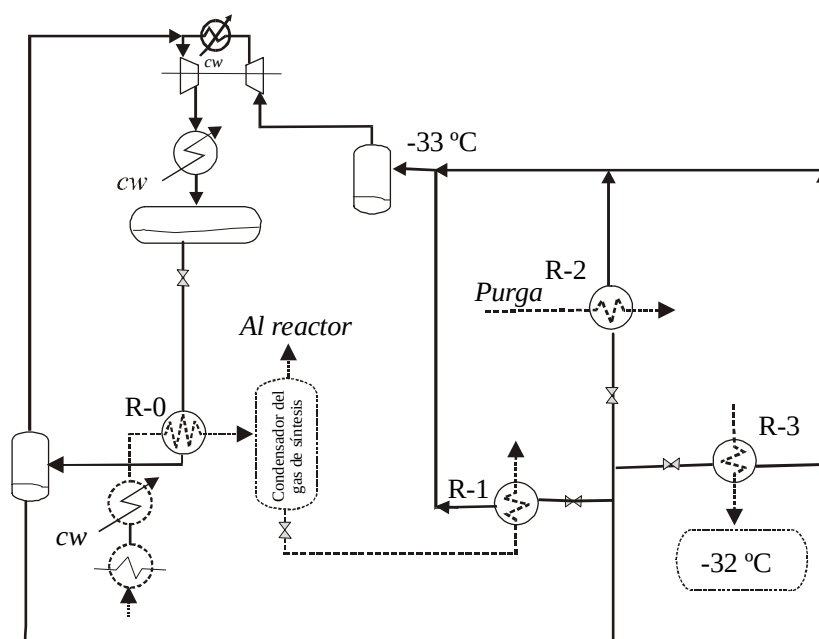


Fig. 4.4. Diagrama simplificado del circuito de amoníaco de refrigeración para la condensación del amoníaco del gas de síntesis y licuación de los vapores a presión atmosférica.

Ejercicio 4.2.

La composición molar del gas del circuito cerrado de síntesis a la entrada al refrigerante R-0 y a la entrada al reactor son las siguientes:

	N ₂	H ₂	NH ₃	Inertes
Entrada R-0	20,02	60,17	7,29	12,52
Entrada al reactor	20,80	62,50	3,70	13,00

La presión de dicha corriente es 165 ata y las temperaturas de entrada y salida 50° y 9°C respectivamente.

Calcular: a) la cantidad de amoníaco condensado y la carga térmica de ese refrigerante por 100 kmoles/h de gas entrante, considerando una capacidad calorífica molar del gas de la composición saliente es 7,02 kcal/kmol°C, y b) la temperatura a la que comenzará a condensar el amoníaco.

Solución:

a) Un balance de inertes aplicado a 100 kmol/h de gas entrante en el refrigerante proporciona el caudal molar de amoníaco condensado c :

$$100 \times 0,1252 = (100 - c) \times 0,13 \quad \Rightarrow \quad c = 3,692 \text{ [kmol/h]} \Rightarrow 62,764 \text{ [kg/h]}$$

y el caudal del gas saliente: $100 - 3,692 = 96,308 \text{ [kmol/h]}$.

La carga térmica será la suma del calor cedido por los gases salientes entre 50 y 9 °C y la diferencia

de entalpías entre el amoníaco gas en las condiciones de entrada y el líquido a la salida (cuyas entalpías específicas se obtiene del diagrama Ph de la figura 4.1 a las temperaturas y presiones parciales de amoníaco de entrada y salida):

$$\text{Entrada: } T_e = 50\text{ }^{\circ}\text{C} \quad p_e = 0,0729 \times 165 = 12,03 \text{ ata} \quad h_e = -407 \text{ kcal/kg}$$

$$\text{Salida: } T_s = 9\text{ }^{\circ}\text{C} \quad p_s = 0,0370 \times 165 = 6,1 \text{ ata} \quad h_s = -700 \text{ kcal/kg}$$

$$Q = 96,308 \times 7,02 \times (50-9) + 62,764(-407+700) = 27.719,37 + 18.389,85 = 46.109,2 \text{ [kcal/h]}$$

b) Al enfriar el gas de entrada, a presión parcial de amoníaco constante de 12 ata se cruza la curva de saturación a una temperatura aproximada de 32 °C, temperatura a la que empezará la condensación. (Para más precisión puede utilizarse la curva de tensión de vapor de la figura 4.5).

Ejercicio 4.3.

El compresor frigorífico auxiliar representado en el esquema de la figura 4,4 es de dos etapas con una relación de compresión de 4/1. Puesto que la presión a la aspiración de la primera etapa es ligeramente superior a 1 ata (por razones de seguridad no puede ser menor), la presión de descarga será de 16 ata, de modo que con agua de refrigeración a 32 °C se puede condensar el amoníaco aproximadamente a 43 °C sin dificultad. Desde esta presión se lamina del amoníaco del circuito de refrigeración hasta 4 ata, para ceder calor en el refrigerante R-0 y llegar al pote separador de fases con una fracción molar vapor ϕ_V , que pasa a la segunda etapa del compresor para su recompresión y enfriamiento con agua de refrigeración hasta 38 °C, y otra líquida ϕ_L que se expande y vaporiza completamente en los refrigerantes en paralelo R-1, R-2 y R-3, para volver a la primera etapa del compresor a la citada presión ligeramente superior a la atmosférica y, por tanto, a -33 °C aproximadamente.

Determinar: a) la carga térmica disponible para los tres refrigerantes R-1, R-2 y R-3, en su conjunto, si se quiere que los caudales reales en la aspiración de las dos etapas del compresor sean idénticos, y b) los caudales máscos de amoníaco que circularan por cada etapa del circuito de refrigeración por cada 100 kmoles/h de gas del circuito de síntesis entrantes al reactor. Representar el ciclo en el diagrama Ph de la página 4.2.

Para mayor precisión que la que proporcionan los diagramas, puede usarse la ecuación de Antoine que relaciona la presión de vapor del amoníaco en función de la temperatura absoluta:

$$\ln p_{NH_3} = -128,94 + \frac{3.200}{T} + 21,4 \ln T - 0,005T \quad [\text{ata, } ^{\circ}\text{K}]$$

Solución:

Sea $\dot{m}$ el caudal máscico de amoníaco que pasa por la segunda etapa del compresor y se condensa a 16 ata a 43 °C, para ser laminado hasta 4 ata, con lo que se enfría hasta -1 °C. En estas condiciones un caudal $\phi_V \dot{m}$ vuelve a la segunda etapa del compresor en cuya aspiración se mezcla con la corriente procedente de la primera etapa $\phi_L \dot{m}$ a 38 °C.

La temperatura de la mezcla de las dos corrientes T_m se calcula mediante balance de entalpía sin aporte de calor ni realización de trabajo:

será: $\phi_V \dot{m}$ desde -1°C hasta T_m $\phi_L \dot{m}$ desde 38°C hasta T_m

$$\phi_V \dot{m} C_p (T_m + 1) = \phi_L \dot{m} C_p (38 - T_m) \Rightarrow T_m = \frac{38\phi_L - \phi_V}{\phi_V + \phi_L}$$

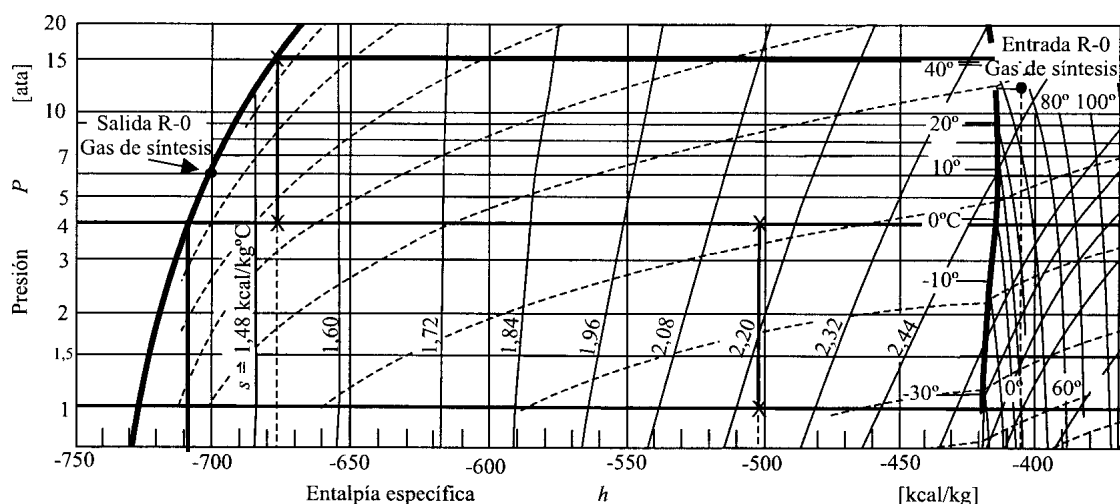
La igualdad de caudales reales obtenidos mediante la ley de los gases perfectos: $V = n \frac{RT}{P}$

puede expresarse: $\phi_L \dot{m} \frac{R(273-33)}{1} = \dot{m} \frac{R(273+T_m)}{4}$

Sustituyendo T_m resulta: $4 \times 240 \phi_L = (273 + 38) \phi_L + (273 - 1) \phi_V$

$$\frac{\phi_V}{\phi_L} = \frac{4 \times 240 - 311}{272} = 2,386 \quad \text{Siendo: } \phi_V + \phi_L = 1 \Rightarrow \phi_V = 0,705 \text{ y } \phi_L = 0,295$$

En el diagrama Ph del amoníaco, sobre la isóbara de 4 ata se determina el punto correspondiente a la corriente saliente del refrigerante R-0 mediante la regla de la palanca. La corriente entrante corresponde a la saturación a 16 ata.



La diferencia de entalpía entre la entrada y la salida debe ser igual a la carga térmica transmitida al gas de síntesis calculada en el ejercicio 4.2; es decir:

$$\dot{m}(-502 + 677) = 46.109,2 \text{ [kcal/h]} \Rightarrow \dot{m} = 263,5 \text{ [kg/h]}$$

La carga térmica disponible para el segundo escalón (refrigerantes R-1, R-2 y R-3) será igual al producto del caudal másico de amoníaco refrigerante que pasa por ellos por la diferencia de entalpía entre el amoníaco vapor saturado a -33°C y 1 ata (salida) y el amoníaco líquido saturado a 4 ata y -1°C (entrada):

$$\phi_L \dot{m}(-418 + 709) = 0,295 \times 263,5 \times 291 = 22.620 \text{ [kcal/h]}$$

La fracción vaporizada $\phi_V \dot{m}$ no se aprovecha directamente, sino que se mezcla con la procedente de la primera etapa de compresión para rebajar su temperatura desde 38°C :

$$T_m = 38 \times 0,295 - 0,705 = 10,5^\circ\text{C}$$

Recuperación del hidrógeno y del argón del gas de purga

Un balance de masas en el bucle de síntesis en régimen estacionario determina el caudal de gas que debe purgarse para que la concentración de inertes en el reciclo se mantenga constante. Para centrar ideas, considérese que se desea mantener una concentración máxima en el circuito del 13 %v de inertes con un gas procedente de la metanización que contiene el 0,8 %v; la purga deberá ser mayor que el 6,1 % del gas de alimentación, lo que supone una pérdida importante. La recuperación de los componentes más valiosos presentes en la purga es obligada, por lo menos de una gran parte del hidrógeno y, en muchas ocasiones, también la del metano y la del argón.

Dos son los procesos de recuperación más empleados: el criogénico, que mediante destilación fraccionada permite separar argón de pureza comercial, además de recuperar por condensación la práctica totalidad del amoníaco y del metano que le acompañan (lo que compensa su alto coste de instalación) y el de las membranas poliméricas, mucho más económico, pero que sólo recupera una parte del hidrógeno contenido y con poca pureza. Seguidamente se estudian por separado ambos procedimientos.

El **proceso criogénico** debe operar a presión y temperatura por debajo de las del punto crítico del nitrógeno, para poder tener un reflujo líquido en la columna de fraccionamiento por cuyo fondo se separará el argón. Pero para alcanzar las bajas temperaturas que requiere la licuación del nitrógeno mediante sucesivas expansiones del gas es preciso eliminar previamente el hidrógeno que le acompaña, pues la mezcla de hidrógeno nitrógeno en la proporción de 3/1 tiene un coeficiente de Joule-Thomson próximo a cero o, en determinadas condiciones, negativo.

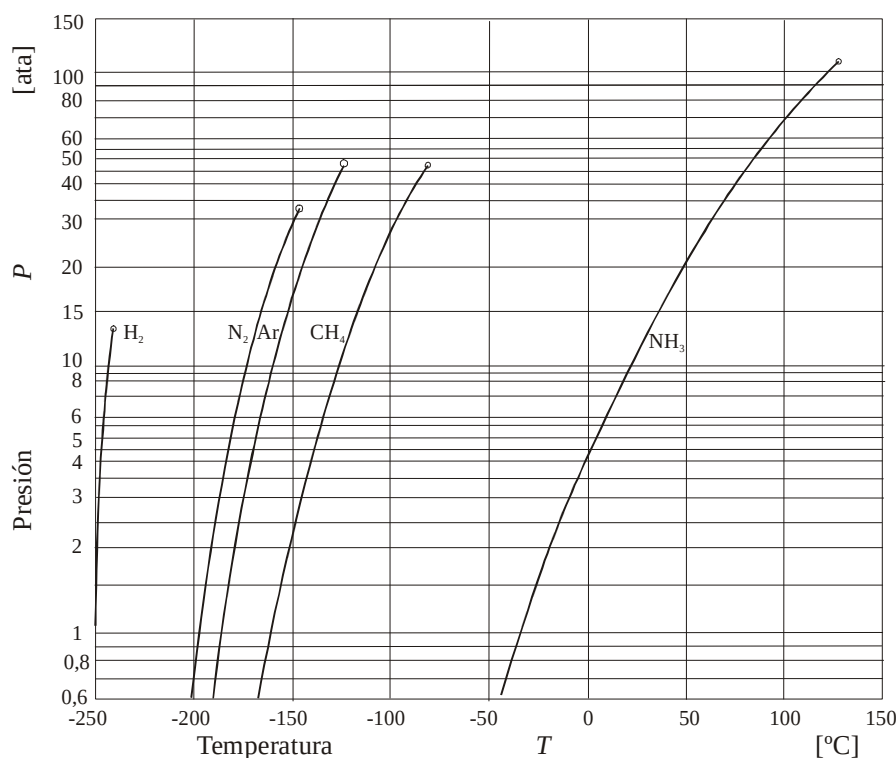


Fig. 4.5. Curvas de tensión de vapor de los gases que forman parte del gas de purga.

A la presión de 20 ata el gas exento de amoniaco se enfría hasta -185°C , temperatura a la que el nitrógeno tiene una presión de vapor de 3,3 ata aproximadamente mientras que el argón y el metano la tienen muy bajas, por lo que se mantienen casi totalmente en la fase líquida. En consecuencia, la fase vapor que se separa en *B* esta constituida por hidrogeno y nitrógeno en una relación aproximada de 16,7/3,3. Como la relación de ambos componentes en el gas de purga es de 3/1, en la fase líquida quedará el resto del nitrógeno, con casi todo el argón, muy poco metano y solo trazas de hidrógeno.

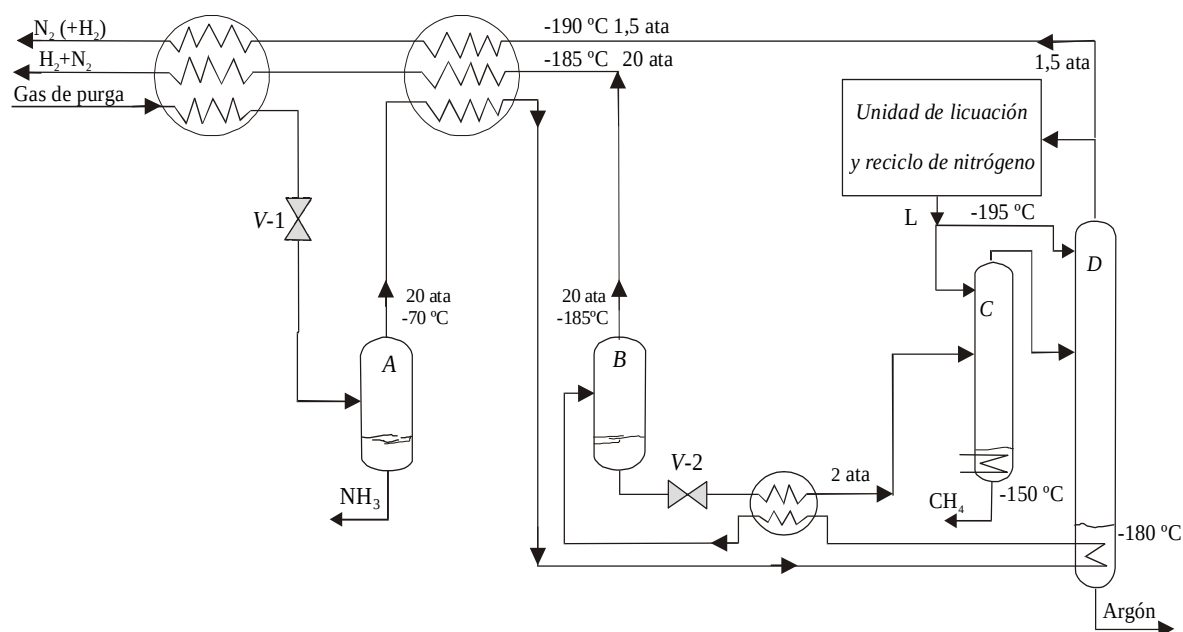


Fig. 4.6. Esquema simplificado del proceso criogénico de recuperación de H_2 y Ar del gas de purga.

La fase gas se recircula a la aspiración del compresor del gas de síntesis, después de intercambiar su frío con el gas de purga, con lo que se recupera casi la totalidad del hidrógeno contenido en el gas de purga. La fase líquida se lamina en la válvula V-2, generando frío y se fracciona en dos columnas de destilación consecutivas C y D, a baja presión y con reflujo de nitrógeno líquido procedente de una unidad de licuación similar a la estudiada en el apartado 2.3. El nitrógeno con algo de hidrógeno cede su frío en los intercambiadores en los que se enfría el gas de purga entrante a la unidad y se introducen en la cámara de combustión del horno de reformado para aprovechar el calor de combustión del hidrogeno residual. El metano se vaporiza y se agrega al gas de alimentación o al “fuel gas” y el argón se almacena en depósitos criogénicos para su comercialización, constituyendo una bonificación muy interesante a los costes de operación de este tipo de procesos.

El proceso de recuperación de hidrógeno del gas de purga mediante **membranas permeables** se basa en que el hidrógeno permea mucho más rápidamente que el nitrógeno a través de todas las membranas poliméricas utilizadas industrialmente en esta técnica de separación.

A diferencia de la separación de nitrógeno del aire (obtenido como gas no-permeado o purga de relativa alta pureza frente a un permeado de baja concentración de oxígeno) que se consiguen en

una única etapa de permos en paralelo, la separación de hidrógeno del gas de purga se suele realizar en dos etapas en serie de la purga con dos escalones de presión, según el esquema de la figura 4.7.

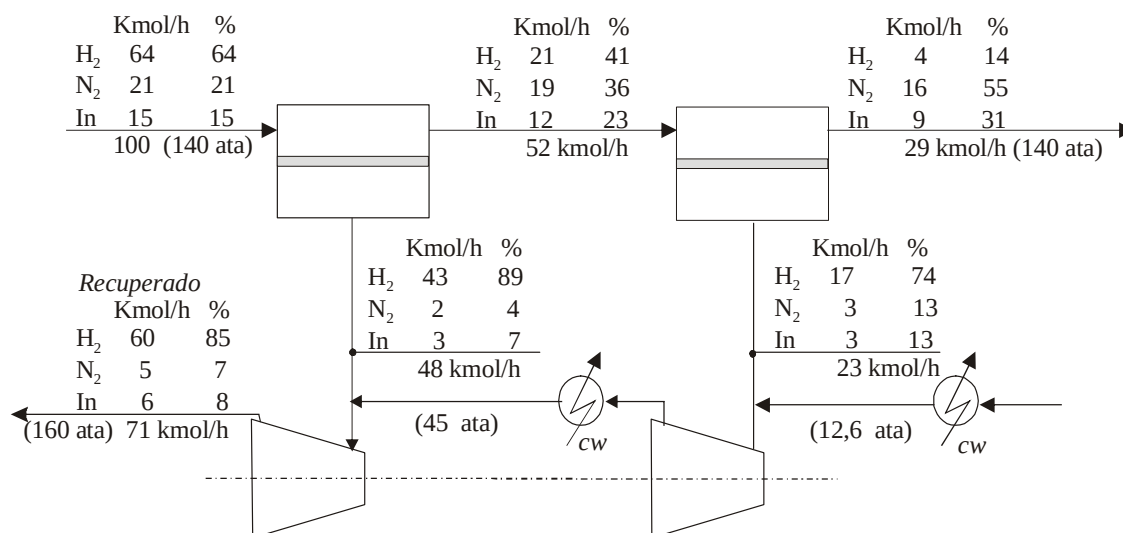


Fig. 4.7. Esquema de una unidad de recuperación del hidrógeno del gas de purga mediante permos en paralelo dispuestos formando una serie de dos escalones de presión.

Como se indica en el citado esquema, los permeados en ambos escalones se recirculan a la aspiración de la última y penúltima etapa del compresor del gas de síntesis, que los incorpora al bucle o circuito de síntesis.

Ejemplo de la figura 4.7

El rendimiento de la recuperación de hidrógeno sería: $\frac{60}{64} \times 100 = 93,75\%$

y el de separación de inertes: $\frac{9}{15} \times 100 = 60\%$

El caudal de purga recuperada con un 8% de inertes obliga a aumentar el caudal de purga, incluso aumentado la concentración de inertes en el gas de alimentación al reactor hasta el 15 %, lo que supone reducir la conversión por paso y, si se quiere mantener la producción, un mayor caudal y en consiguiente aumento de energía consumida en la bomba de recirculación.

Las membranas disponibles en la actualidad son muy sensibles a trazas de amoníaco y se dañan irreversiblemente a temperaturas por encima de 50 °C. La depuración del gas de purga se realiza mediante lavado con agua acidulada que produce iones NH₄⁺ que quedan en la solución.

Depuración criogénica del gas de síntesis

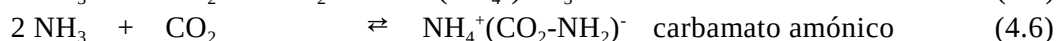
En la última década del siglo XX ha surgido la idea de depurar el gas de síntesis saliente de la descarbonatación mediante técnicas criogénicas eliminando así la unidad de metanización y proporcionando la posibilidad de separar una corriente de CO líquido para su posterior aprovechamiento. Con esta alternativa se eliminaría la presencia de inertes en el gas aportado al bucle de síntesis, aumentando la conversión por paso y reduciendo el caudal de gas en recirculación. El metano residual del reformado se recuperaría, como también el argón que acompaña al aire introducido en el reformador secundario.

Esta idea no es completamente novedosa, pues es muy parecida a la que se puso en práctica para depurar el gas de síntesis procedente de la gasificación de los hidrocarburos pesados mediante la tecnología de oxidación parcial, que requería una unidad de fraccionamiento de aire para inyectar en el gasificador oxígeno de alta concentración. En nitrógeno puro se incorporaba en estado líquido al gas de síntesis en una unidad denominada de *lavado con nitrógeno*, en la que se separaba una fracción de nitrógeno líquido que arrastraba consigo los hidrocarburos ligeros, el CO y las trazas de CO₂ y agua que contenía el gas y que se vertía a la atmósfera. En la actualidad se está evaluando esta variante, sin que se haya puesto en práctica hasta el momento a escala industrial.

3. FABRICACIÓN DE UREA Y APLICACIONES

La urea (NH₂-CO₂-NH₂) tiene un elevado contenido de nitrógeno asimilable por las plantas y en condiciones ambientales normales es muy estable. Además de su empleo directo como abono simple, se utiliza como materia prima que aporta este nutriente a los fertilizantes complejos NPK, pues su transporte, almacenamiento y manipulación resultan mucho más seguros y económicos que los del amoníaco anhidro y de sus disoluciones acuosas. También se utiliza como componente de las resinas urea-formaldehído empleadas como adhesivos en la fabricación de tableros aglomerados.

Se produce en plantas de gran capacidad en unidades anexas a las de amoníaco, a partir de este producto y del CO₂ que se desprende en la descarbonatación del gas de síntesis, por reacción de dos moles del primero con un mol del segundo. Las reacciones que se verifican entre el NH₃ y el CO₂ disueltos en agua son muy diversas según las condiciones en que se producen (relación molar NH₃/CO₂ y temperatura):



La presión influye por la distinta solubilidad de ambos gases en el agua, de modo que para una misma relación molar en la fase gas, la relación molar en la fase líquida puede ser muy distinta según la temperatura y la presión. En la figura 4.7 se incluye un diagrama tridimensional de equilibrio debido a Terres y Behrens que determina los productos de la reacción entre el amoníaco y el anhídrido carbónico en función de la temperatura y de las concentraciones de ambos reactivos en la disolución acuosa.

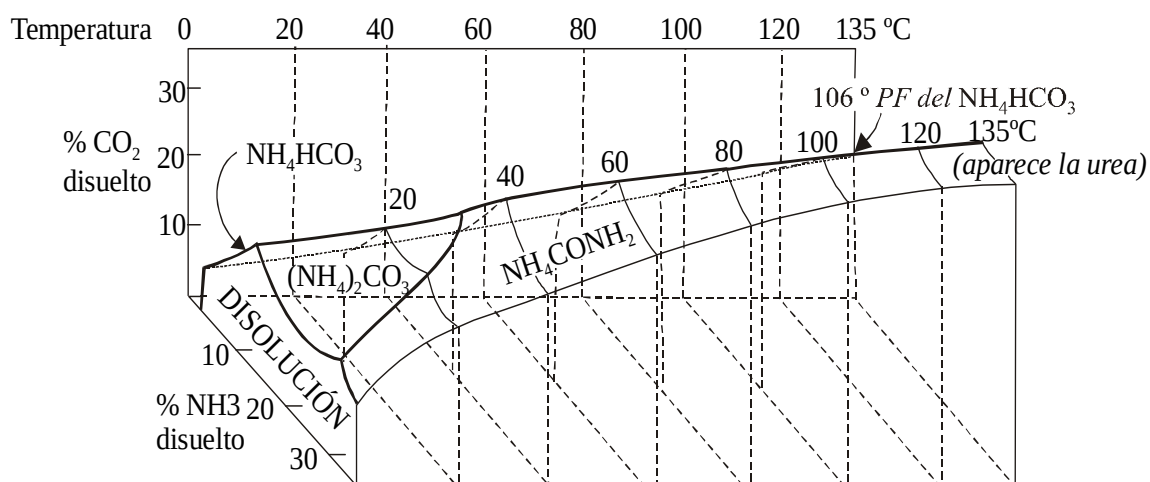


Fig. 4.7. Diagrama de equilibrio entre fases del sistema NH_3 - CO_2 y H_2O .

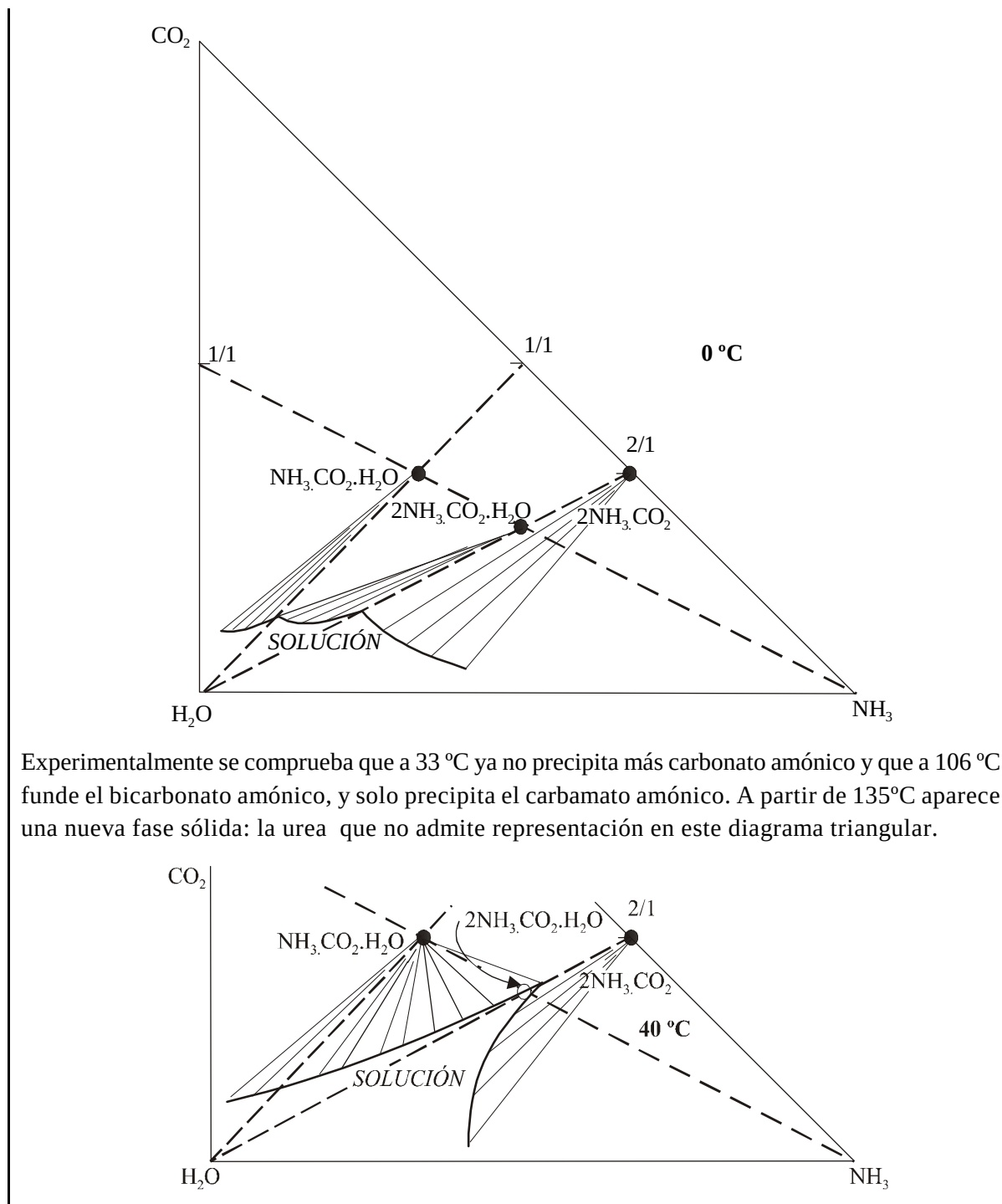
Diagramas de equilibrio entre fases de las disoluciones saturadas de NH_3 y CO_2 en agua

El diagrama tridimensional de la figura 4.7 se construye a partir de series de diagramas triangulares obtenidos a distintas temperaturas por análisis de las disoluciones saturadas y de los precipitados que se obtienen mediante evaporación de agua en condiciones isotermas partiendo de diferentes concentraciones. Los tres vértices corresponden a cada uno de los tres componentes del sistema y cualquier punto del interior corresponde a una composición perfectamente determinada mediante las coordenadas triangulares. Las tres fases sólidas (bicarbonato amónico, carbonato amónico y carbamato amónico) tienen cada una un punto representativo.

En cada diagrama isoterma queda definida una zona próxima al vértice del agua, en la que solo aparece una única fase: la disolución con todos los iones: bicarbonato, carbonato, carbamato y amonio. Partiendo de cualquier punto de esta zona, al evaporar el agua el punto representativo del sistema se desplaza se aleja del citado vértice siguiendo una línea recta hasta alcanzar la curva de saturación. A partir de ese punto coexisten dos fases: la disolución saturada y una fase sólida correspondiente a uno de los tres posibles precipitados; los puntos de la recta que representan la composición global del sistema no tienen ya significado real sino que son *puntos virtuales* o *puntos suma* de los correspondientes a las dos fases (la solución saturada y el sólido precipitado). Las cantidades de cada fase están en la misma relación que la de los segmentos que define el punto representativo de cada fase con el punto suma, según la ley de la palanca.

La coexistencia de dos fases sólidas y la líquida corresponde a una concentración fija, es decir a un punto y no a una curva, pues una fase más supone un grado de libertad menos, por la regla de las fases. Ese punto es el corte de las curvas de saturación de la disolución con cada uno de los precipitados y es siempre un punto anguloso, con tangentes distintas en cada curva.

A temperaturas mayores la zona correspondiente a una única fase líquida aumenta, a pesar de que la solubilidad de los gases por separado en el agua disminuya.



La urea se produce por deshidratación del carbamato amónico a partir de 135 °C, según la reacción endotérmica reversible:



que, como se podía predecir, es tanto más rápida y más completa cuanto mayor sea la temperatura, especialmente a partir de 155 °C, temperatura a la funde la urea y la reacción se verifica en una sola

fase, tal y como se pone de manifiesto en la figura 4.8. En definitiva las reacciones que se verifican en la síntesis de la urea son las (4.6) y (4.7) que tienen lugar simultanea y consecutivamente en un único reactor a temperaturas del orden de 200 °C y a presiones de unas 180 ata, sin necesidad de catalizador. Como la reacción (4.6) es fuertemente exotérmica ($\Delta H = -28.000$ kcal/kmol) no se precisa aporte de calor para calentar los reactivos a la temperatura de reacción.

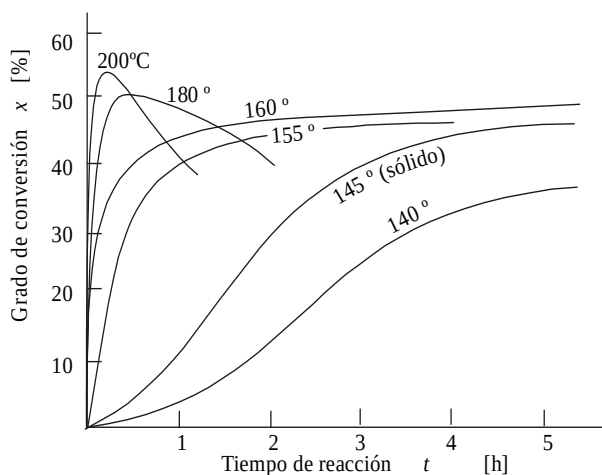


Fig. 4. 8. Progreso del grado de conversión del carbamato a urea con el tiempo con una relación molar NH_3/CO_2 de 2/1 a distintas temperaturas.

En las condiciones antedichas la reacción de formación del carbamato es prácticamente completa (grado de conversión 100 %) y la de deshidratación de éste del orden del 55 % cuando la relación molar NH_3/CO_2 es de 2/1, pero mejora extraordinariamente cuando dicha relación se hace mayor y, no tanto, cuando se hace menor. En todo caso la alimentación al reactor tiene que estar en la relación estequiométrica para que el régimen sea permanente. En la figura 4. 9 se cuantifica esta mejora del rendimiento para las condiciones citadas.

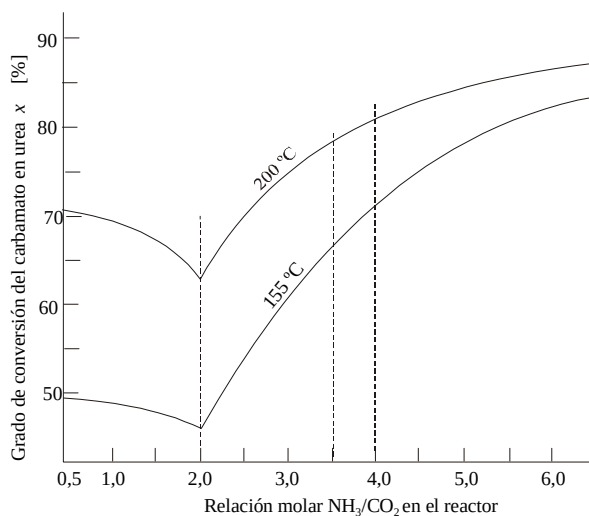
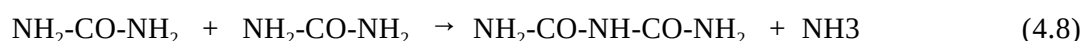


Fig. 4. 9. Dependencia del grado de conversión en el equilibrio con la relación molar NH_3/CO_2 según la temperatura.

En general se trabaja con relaciones molares entre 3,5 y 4/1, con lo que se consiguen grados de conversión del orden de 75 - 80 % a urea (en unos 10 minutos de tiempo de residencia hidráulico en el reactor que dispone de un lining de titanio para aguantar la agresividad del medio.), siendo necesario proceder a la separación de ambos productos, que con el agua constituyen la única fase existente, y a la recuperación del carbamato amónico no convertido. La caída de conversión del carbamato a urea que se puede comprobar a temperaturas de reacción por encima de 160 °C en la figura 4.7 cuando se prolonga excesivamente el tiempo de residencia en el reactor es debido a la reacción de oligomerización de la urea, que desprende amoníaco produciendo diuret, triuret y otros compuestos de alto peso molecular:



Dos son las técnicas empleadas para la separación del carbamato residual: la descompresión y el desgasado o “stripping” con CO₂.

En el *proceso de descompresión* el efluente saliente del reactor se lamina desde la presión de 180 ata a 18 ata (por ejemplo), de manera que el carbamato no convertido en urea se descompone casi totalmente y se genera una corriente gaseosa en la que se incluye el amoníaco en exceso que permanecía disuelto. La fase líquida separada del gas está constituida por una solución saturada de carbamato, CO₂ y NH₃, en la que está disuelta la urea producida. Esta disolución se lamina nuevamente a 1,8 ata para descomponer el resto de carbamato, se concentra en una serie de evaporadores que eliminan el agua que la acompaña para, finalmente, cristalizar la urea en un cristizador o, más frecuentemente, granularla en una torre de perdigonado (“prilling”). El diagrama de bloques de este proceso se incluye en la figura 4.10 a la izquierda.

El *proceso de desgasado* se basa en la idea de no reducir la presión absoluta del efluente del reactor, sino en reducir la presión parcial del amoníaco de la fase gaseosa, con lo que se desplaza el equilibrio de la reacción (4.6) hacia la izquierda. Para ello se pone en contacto la corriente saliente del reactor con el CO₂ comprimido que se alimenta a la planta. De esta manera, además de descomponerse el carbamato no convertido en urea, se desgasifica la solución de urea del exceso de amoníaco. A continuación se procede a la descompresión escalonada, como en el proceso convencional, se evapora el agua para concentrar la solución de urea y se procede a su cristalización o granulación. El diagrama de bloques de este proceso se incluye en la figura 4.10 a la derecha.

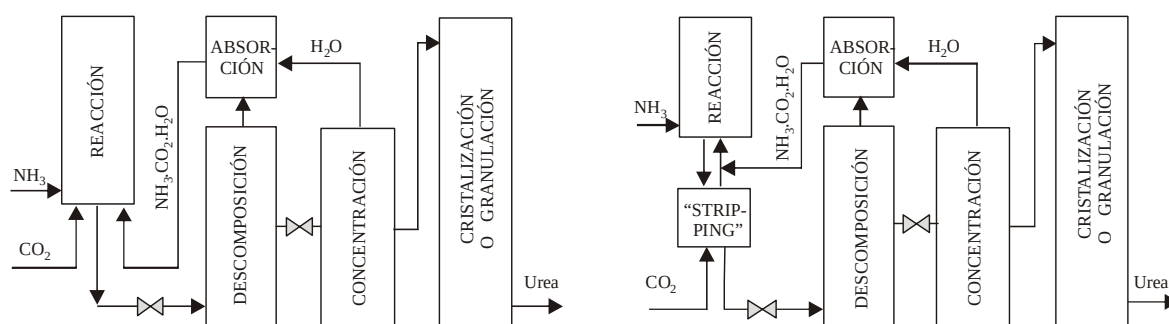


Fig. 4.10. Diagramas de bloques alternativos de los procesos de fabricación de urea.

Es fácil de entender la gran ventaja que ofrece la alternativa de descomposición por desgasado en su aspecto de mejora energética. La laminación de la solución de urea cargada de gases disueltos supone una pérdida de entalpía muy importante y obliga a comprimir una gran masa de gases absorbidos en agua para reciclarlos al reactor. En cambio, en el “stripper” se elimina una gran parte de estos gases sin variar la presión total (solo varía la parcial de amoníaco) con lo que se pueden reciclar al reactor sin consumo de energía; ahora aparece un sobrante de calor originado en la reacción (4.6) que se puede aprovechar para generar vapor de media presión. Debe evitarse largos tiempos de permanencia de la solución de urea a bajas temperaturas para evitar la hidrólisis que corresponde a la reversión de la reacción (4.7).

Una vez desgasada la solución de urea, se procede a agotar los restos de amoníaco, anhídrido carbónico y urea descomprimiendo escalonadamente la solución, como el proceso convencional. Si no se hiciera así, se perdería amoníaco y se originaría una fuerte emisión de este gas en la granulación, con las consiguientes pérdidas de rendimiento y contaminación del medio ambiente.

La inclusión del desgasador a la salida del reactor facilita la posibilidad de trabajar con una relación de amoníaco a anhídrido carbónico del orden de 4/1, con lo que aumenta el grado de conversión del carbamato amónico a urea y se reduce la cantidad de carbamato a descomponer y reciclar. Sin duda esta ha sido una de las mejoras más importantes que se introdujeron en los procesos químicos industriales con ocasión de la crisis energética de los primeros años 80 para reducir el consumo energético que, en este caso, dejó obsoleto el proceso convencional.

Descripción del proceso

El CO₂ comprimido a una presión ligeramente superior a la del reactor (180 ata) se introduce en el “stripper” por su extremo inferior y asciende en contracorriente con la disolución de urea y carbamato que lleva consigo el exceso de amoníaco. Éste sufre una evaporación “flash” al ponerse en contacto con una corriente gaseosa en la que está presente muy poco amoníaco (la presión total es la misma pero la presión parcial en el gas es mucho menor que la presión de vapor de la solución). Al evaporarse el amoníaco y descender su concentración en el líquido, el carbamato se descompone según la reacción (4.6) hacia la izquierda, por efecto de la ley de acción de masas:

$$\frac{[\text{CO}_2]_{\text{liq}} [\text{NH}_3]_{\text{liq}}^2}{[\text{NH}_4\text{OCONH}_2]} = K(T) \quad [\text{NH}_4\text{COONH}_2]_{\text{liq}} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{liq}} [\text{NH}_3]_{\text{liq}}^2}{K(T)}$$

Como la reacción de descomposición del carbamato es endotérmica, la solución se enfría y se hace necesario calentar la solución en el fondo del “stripper” para aumentar el valor de la constante de equilibrio $K(T)$. En consecuencia este equipo consta de tres partes que, como se representa esquemáticamente en la figura 4.11, son: arriba una cámara de separación “flash”, en el centro una columna de bandejas para proporcionar el contacto en contra corriente de la solución con el CO₂, y abajo un calentador de tubos de película descendente por los que el gas circula en sentido ascendente.

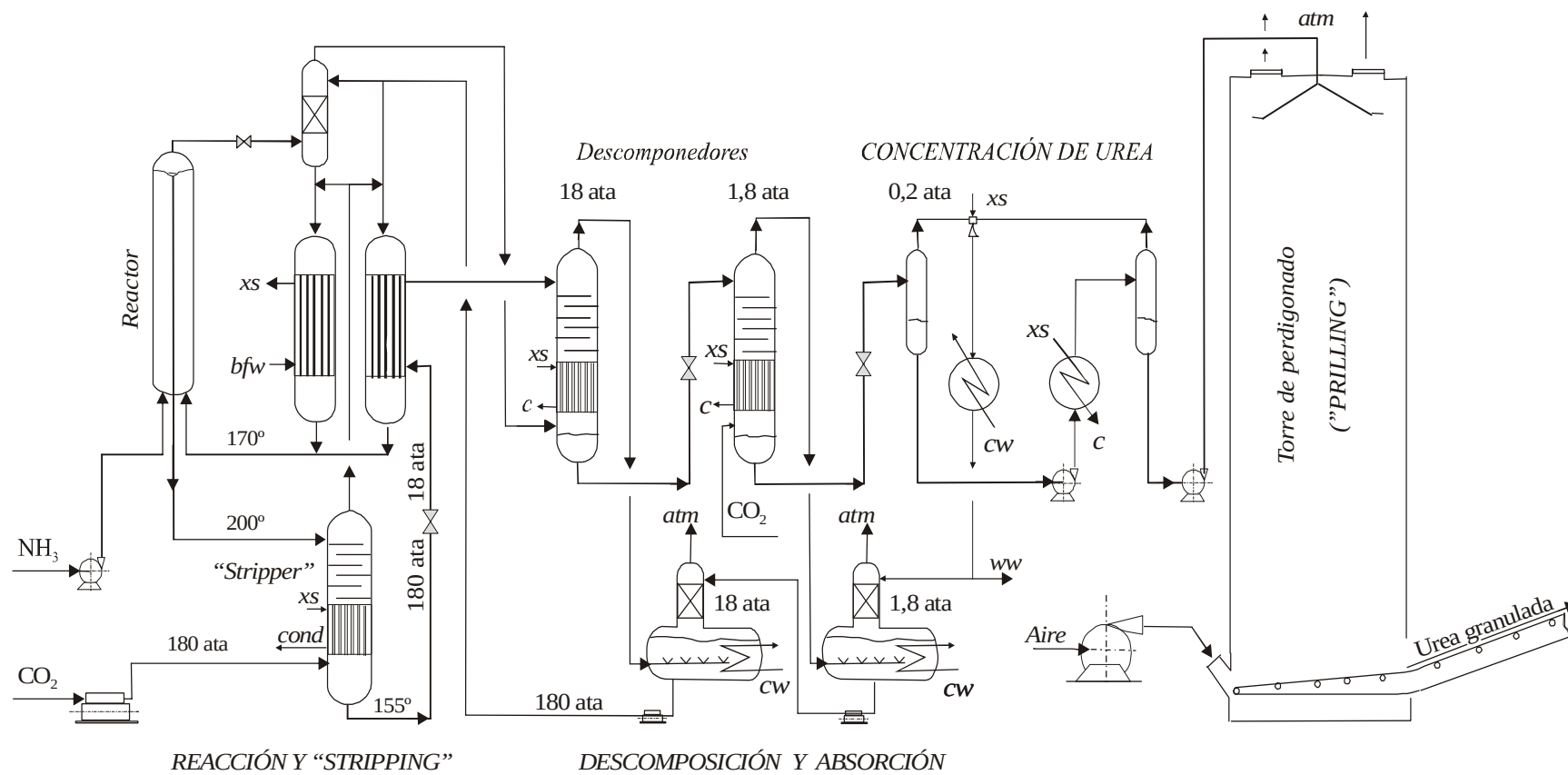


Fig. 4.11. Diagrama simplificado del proceso de fabricación de urea con "stripper" de CO_2 y torre de perdigonado

El gas saliente del “stripper” es una mezcla de CO_2 , NH_3 y vapor de agua, que se junta con la corriente líquida procedente del absorbedor, y entra en dos reactores en paralelo en los que se enfría hasta conseguir la total disolución de la fase gaseosa, a la vez que se forma el carbamato. En uno de ellos se utiliza como medio refrigerante la disolución de urea expansionada desde 180 a 18 ata, que se calienta, y en el otro agua de alimentación de calderas que se convierte en vapor saturado de media presión; así se elimina el calor de la reacción de formación del carbamato amónico.

A la salida de estos dos reactores (o prerreactores) la disolución entra en el reactor principal en el que se completa la formación del carbamato y se verifica su deshidratación parcial a urea; desde él pasa al “stripper”, como ya se ha explicado. Los gases incondensables que se acumulan en la parte alta del reactor deben ser purgados a través de una pequeña columna de absorción en la que se recupera el amoníaco que pueda estar presente en la purga.

Como ha quedado indicado, la disolución saliente del “stripper” se lamina en una válvula hasta 18 ata y seguidamente se calienta en uno de los dos prerreactores en paralelo, pasando a continuación al primer descomponedor, en el que se separa una fase gaseosa y la disolución de urea que se calienta para desgasarla en lo posible antes de volver a laminarla desde 18 a 1,8 ata y pasar al segundo descomponedor, donde se repite la separación de gases y el calentamiento de la fase líquida. Los gases salientes de los descomponedores se absorben con agua en dos absorbedores, cada uno a su presión. Las disoluciones se bombean desde el de baja presión al de alta y de este a los dos prerreactores mediante unas bombas especiales (URECO) capaces de resistir las duras condiciones de corrosión del medio.

Una vez eliminado el carbamato y los gases residuales, la disolución de urea se concentra a vacío (0,2 ata) en dos etapas sucesivas con calentamiento intermedio hasta un contenido de humedad del 0,3 %, y se lleva a la parte alta de la torre de perdigonado desde la que se pulveriza a 138 °C en contracorriente con aire. Las gotas de urea, de un tamaño controlado por los pulverizadores, se enfrían y solidifican durante su caída, llegando a la parte inferior de la torre en forma de pequeñas esferas de diámetro entre 1 y 4 mm, que se extraen mediante un transportador mecánico, se enfrían y acondicionan para su mejor almacenamiento y manipulación. Suele ser de una riqueza del 93%w siendo la impureza más abundante el biuret. Las especificaciones de la urea que son riqueza del 46% N, contenido en biuret < 1%, y agua < 0,3%.

Las emisiones a la atmósfera que pueden causar contaminación son la salida de aire de la torre de perdigonado (polvo de urea y amoníaco, principalmente) y las descargas de los absorbedores de alta y baja presión, por las que puede escapar amoníaco. Cuando se utiliza un eyector para hacer el vacío se produce un exceso de agua que debe purgarse y que generalmente está contaminada con urea por lo que debe ser convenientemente depurada junto con las aguas de limpieza de la planta.

4. ÁCIDO NÍTRICO Y NITRATO AMÓNICO

Se estima que el ácido nítrico, junto con el nitrato amónico, es el principal destino del amoníaco que se consume en el mundo (42 %) seguido muy de cerca por la urea (40 %).

El ácido nítrico y los nitratos son los productos químicos en los que el átomo de nitrógeno presenta el mayor grado de oxidación. Industrialmente no se obtienen a partir del nitrógeno del aire, que sólo se combina con el oxígeno en circunstancias muy especiales (descargas eléctricas en la atmósfera y combustiones a muy altas temperaturas) generando gases nitrosos que con el agua llegan a producir al ácido, y de éste se obtienen los nitratos. Esto no obstante y a pesar de la gran solubilidad en agua de todos ellos, en la naturaleza existen grandes yacimientos de nitratos naturales como es el caso del desierto de Atacama en Chile (nitrato sódico) y otras áreas geográficas de casi nula pluviometría.

En la industria el ácido nítrico se obtiene a partir de amoníaco, lo que supone una vía bastante ineficaz. Es preciso reducir el nitrógeno atmosférico hasta un número de oxidación de -3 para luego oxidarle hasta +5. Si embargo no se ha logrado hasta el momento un proceso de oxidación directa del nitrógeno. Números de oxidación intermedia presentan los gases nitrosos y los nitritos.

Gases nitrosos

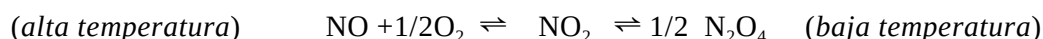
Los óxidos de nitrógeno son gases en condiciones ambientales normales. Sus características principales son las que figuran en la tabla 4.1. Todos ellos, excepto el monóxido (también llamado protóxido), son muy reactivos con el oxígeno, transformándose de unos a otros con gran facilidad y rapidez por lo que es imposible aislarlos y determinar la proporción en que aparecen mezclados. Sin embargo algunos de ellos pueden separarse de sus mezclas condensando a bajas temperaturas y otros lo hacen en fase sólida a temperaturas mucho más bajas.

TABLA 4.1
PROPIEDADES DE LOS GASES NITROSOS

Formula	Nombre	Color (<i>T</i> ambiente)	B.P.	M.P.	Estabilidad
N ₂ O	Monóxido de nitrógeno Óxido nítrico	incoloro	-90	-103°C	<i>T</i> < 650 °C
NO	Óxido nítrico	incoloro	-151	-163°C	<i>T</i> < 1.000 °C
N ₂ O ₃	Sesquióxido de nitrógeno Anhídrido nitroso	(inapreciable)	*	-102°C (* se disocia)	<i>T</i> < -10 °C
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	amarillo /rojo	(se dimeriza)		22 < <i>T</i> < 200 °C
N ₂ O ₄	Tetróxido de nitrógeno	rojo/pardo	22	-10°C	<i>T</i> < 135 °C
N ₂ O ₅	Pentóxido de nitrógeno Anhídrido nítrico	(inapreciable)	*	30°C (* se disocia)	<i>T</i> < 30 °C

Nota: A pesar de la denominación de los dos anhídridos, los ácidos nitroso y nítrico se forman a partir de la mezcla de los óxidos de nitrógeno mediante una serie compleja de reacciones simultáneas en fase gas y en fase líquida.

El óxido nítrico, el dióxido y el tetróxido de nitrógeno se transforman uno en otro al variar la temperatura según el esquema:



por lo que se suelen designar como NO_x , pero su concentración se expresa generalmente como NO_2 , al tratar las muestras de gases con un oxidante fuerte. Son muy tóxicos aunque su olor no es desagradable. Se producen como residuos cuando el ácido nítrico actúa como agente oxidante.

Contrariamente el N_2O es muy estable y se usa como gas portador de los anestésicos en cirugía en lugar del nitrógeno, que puede ser peligroso. Se le conoce como gas hilarante o de la risa, pues produce un relativo bienestar. Se produce por descomposición catalítica del nitrato amónico y se considera un producto farmacéutico.

El pentóxido de nitrógeno se ha empezado a utilizar como un agente nitrante muy limpio en la industria de los nitroderivados y nitoésteres orgánicos, aunque es mucho más caro que el ácido nítrico concentrado. El sesquióxido (también denominado trióxido) no se utiliza debido a su reducida estabilidad pues se descompone según la reacción: $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$

Ácido nítrico

Se fabrica y comercializa mayoritariamente en forma de disolución acuosa con una concentración próxima al 60 %w (ácido diluido), pero también con concentraciones en el intervalo 98-99 %w (ácido concentrado o fumante). Esta segunda variedad se puede obtener de la primera mediante destilación extractiva con agentes deshidratantes (como por ejemplo el ácido sulfúrico concentrado) que desplazan el azeótropo existente a concentraciones en el entorno del 67 %w. En los diagramas de fase que se incluyen en la figura 4.11 se pone de manifiesto la existencia de este azeótropo, cuyo punto de ebullición a presión atmosférica es de 120,5 °C.

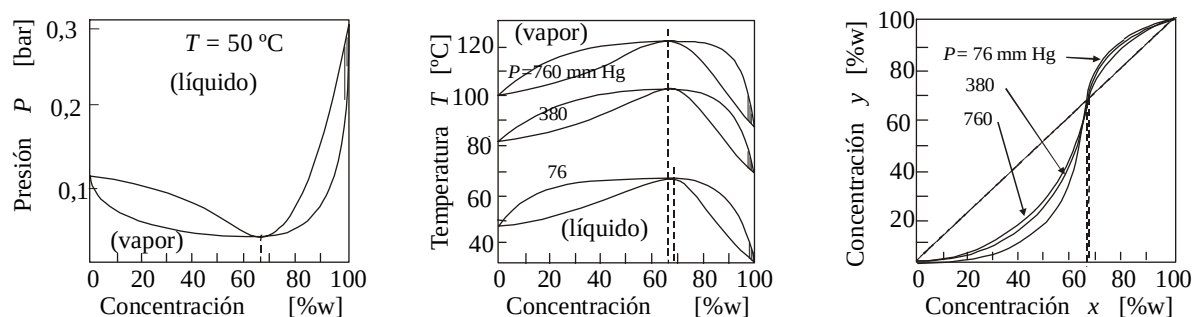
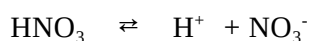


Fig. 4.11. Diagramas de equilibrio entre fases del sistema $HNO_3 - H_2O$.

En muchas aplicaciones del ácido nítrico es beneficioso obtenerlo con una menor concentración del 60% (típicamente 52-55 %), ya que se obtiene en primer lugar un mejor rendimiento de la absorción de gases nitrosos. Además para la ulterior fabricación de nitrato amónico, por ejemplo, es a veces preferible que esté más diluido para evitar pérdidas de vapores de ácido nítrico y nitrato amónico al alcanzarse en el reactor adiabático menores temperaturas en su neutralización aunque ello signifique un mayor aumento del consumo de energía (vapor), después, para la eliminación del agua de la solución y concentrar el licor.

El ácido nítrico de alta concentración en fase vapor se descompone en NO, NO₂, 1/2O₂ y H₂O, por lo que produce gases amarillo-rojizos (por eso se llama fumante). Es difícil conseguir y almacenar ácido de concentración superior al 98,0 %w. Por ello es preferible y mucho más sencillo fabricar y manipular el ácido subazeotópico con una concentración lo más próxima posible al 60 %.

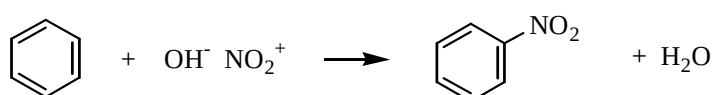
Las dos calidades comerciales de ácido nítrico tienen propiedades químicas diferentes, por lo que se usa en aplicaciones diferentes. El ácido diluido tiene un fuerte carácter ácido, pues se ioniza generando un protón y el ión nitrato:



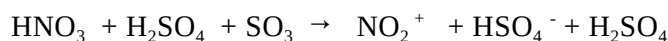
El ión nitrato es muy oxidante, reduciéndose a una mezcla de NO y NO₂. El ácido concentrado se ioniza de muy diferente manera, produciendo un ión hidroxilo y el ión nitronio:



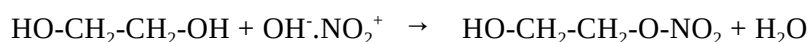
El ión hidroxilo es capaz de robar de protón de la estructura molecular de los compuestos orgánicos, formando agua y, en lugar del protón entra el ión nitronio, estabilizando la molécula orgánica. Este es el mecanismo de las nitraciones. Por ejemplo, en el caso del benceno



La inevitable formación de agua diluye el ácido, que pierde poco a poco su poder nitrante y aumenta su poder oxidante generando subproductos oxidados, generalmente indeseables. Para evitar esta dilución se suele añadir ácido y anhídrido sulfúricos, que retienen el agua (mezclas sulfonítricas):



Es ahora el ión bisulfato el que secuestra el protón de la molécula orgánica, formando ácido sulfúrico, mientras el ión nitronio se incorpora a la molécula generando el nitroderivado. De igual manera se producen los ésteres del ácido nítrico, como el mononitroglicol:



que, si se empleara ácido nítrico diluido, se producirían compuestos oxidados (aldehídos, ácidos, CO₂, etc.) y óxidos nitrosos (NO₂ y N₂O₄ principalmente)

De las mezclas sulfonítricas residuales se recupera el ácido nítrico concentrado mediante destilación extractiva con más ácido sulfúrico, como se verá más adelante.

La fabricación de ácido nítrico diluido (subazeotrópico) se lleva a cabo conforme a la ecuación estequiométrica:

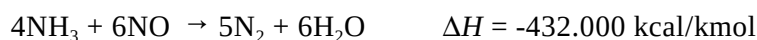


que no corresponde a una única reacción química, sino a una serie de ellas que se producen en distintos reactores dispuestos consecutivamente. Para lograr la concentración del ácido del 60 % es preciso añadir algo más de agua.

La primera reacción es la combustión catalítica del amoníaco que debe controlarse para que se produzca a temperaturas por encima de los 800°C para que la formación de N_2O y de N_2 sea mínima y el rendimiento de la reacción:



sea máximo. Para ello debe usarse como catalizador platino metálico o aleaciones de platino-rodio dispuesto en forma de telas metálicas superpuestas, de modo la reacción sea instantánea (se complete en microsegundos). De no ser así (si fuera en un lecho poroso en el que se hubiera precipitado el platino), el amoníaco que todavía no hubiera reaccionado, podría hacerlo con el NO según la reacción:



y el rendimiento disminuiría notablemente. Temperaturas por encima de 900°C proporcionan mayores rendimientos, pero las pérdidas de platino (formación y arrastre de polvo por la corriente gaseosa) son mayores. Presiones más bajas proporcionan también mayores rendimientos y menores arrastres de platino (menor densidad de los gases). En la práctica las modernas plantas de baja presión en el quemador (4-5 ata) tienen rendimientos de la conversión de amoníaco a NO del orden de 97-98 %, mientras que las de alta presión (de 6 a 10 ata) lo tienen por debajo del 96 %, siendo en estas últimas necesario instalar filtros de gases para recuperar al menos una parte del platino arrastrado, debido a la mayor densidad de los gases

No debe olvidarse que el amoníaco y el aire forman mezclas explosivas dentro de un intervalo de concentración del amoníaco que varía con la presión según se representa en la figura 4.12. Por razones de seguridad no debe sobrepasarse la concentración del 11,0 %v de amoníaco en la mezcla. El punto de consigna del control automático de proporción suele estar en 10,8 %v en las plantas de baja presión.

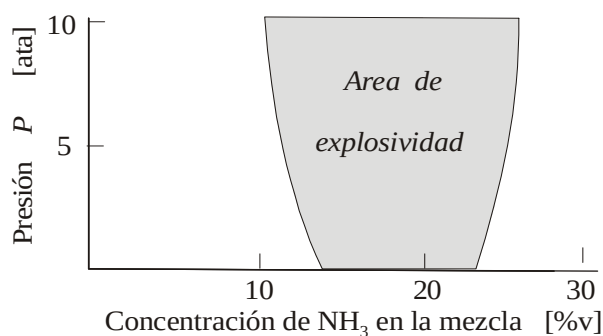


Fig. 4.12. Intervalos de explosividad de las mezclas aire-amoníaco a 900 °C.

La segunda reacción es la oxidación del NO a NO₂, que es homogénea y se debe producir a baja temperatura con suficiente tiempo de residencia y un exceso de oxígeno para desplazar el equilibrio hacia la derecha:



Por lo tanto, entre el reactor de combustión de amoníaco y el de oxidación de NO deben disponerse los intercambiadores de calor que proporcionen el enfriamiento de la corriente gaseosa saliente del primero. En realidad la reacción (4.11) se va produciendo paulatinamente a lo largo de estos enfriadores.

La mezcla de NO₂ y N₂O₄ reacciona con el agua formando el ácido nítrico y NO según una serie de reacciones de oxidación-reducción en fase gas y en fase líquida que pueden resumirse en la siguiente:



El reactor en que mayoritariamente tienen lugar estas reacciones es una columna de absorción reactiva con platos de borboteo en contracorriente con serpentines de refrigeración, por cuya parte superior se riega con agua en la cuantía necesaria para conseguir la concentración del 60 % en el ácido que sale por su extremo inferior. Como los gases nitrosos se disuelven en el ácido, se hace necesario desgasarlos en una torre de “stripping” o de blanqueo con aire, que se une a la corriente principal de gases a la entrada de la absorción.

En la figura 4.13 se incluye un diagrama de bloques de una planta de producción en el que se integran los cinco bloques correspondientes a las reacciones y operaciones descritas hasta el momento.

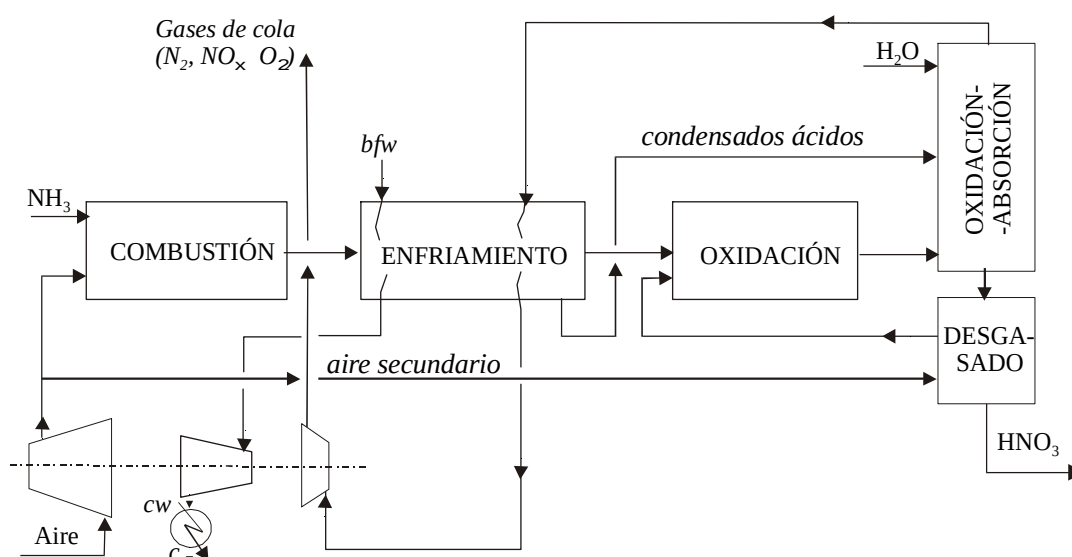


Fig. 4.13. Diagrama de bloques del proceso convencional de producción de ácido nítrico débil.

El NO que se produce por la reacción (4.11) en cada plato de la columna de oxidación-absorción debe oxidarse a NO₂ según la reacción (4.10), para ello hay que dar suficiente tiempo de

residencia entre plato y plato para que pueda aproximarse al equilibrio. A medida que se va agotando el O_2 en la corriente gaseosa y se produce menos NO por falta de NO_2 , el tiempo de residencia entre plato y plato debe ser mayor. Aún así es inevitable que los gases salientes de este reactor-columna lleven una pequeña carga contaminante de NO_x , que le proporciona un color amarillo característico y que se convierte en ácido nítrico en la atmósfera, para caer a la superficie como lluvia ácida.

Tanto la reacción (4.11) como la (4.12) se desplazan hacia la derecha con el aumento de presión, contrariamente a lo que ocurre con la (4.10), por ello la oxidación-absorción de los gases nitrosos se lleva a cabo siempre a presión del orden de 4 a 5 ata (plantas de media presión) o a 9-10 ata (plantas de alta presión). Se requiere para ello la disposición de un compresor y, para recuperar la energía gastada, una turbina de expansión del gas de cola. Por razones económicas y de seguridad resulta ventajoso disponer el compresor en cabeza del proceso, comprimiendo el aire de combustión

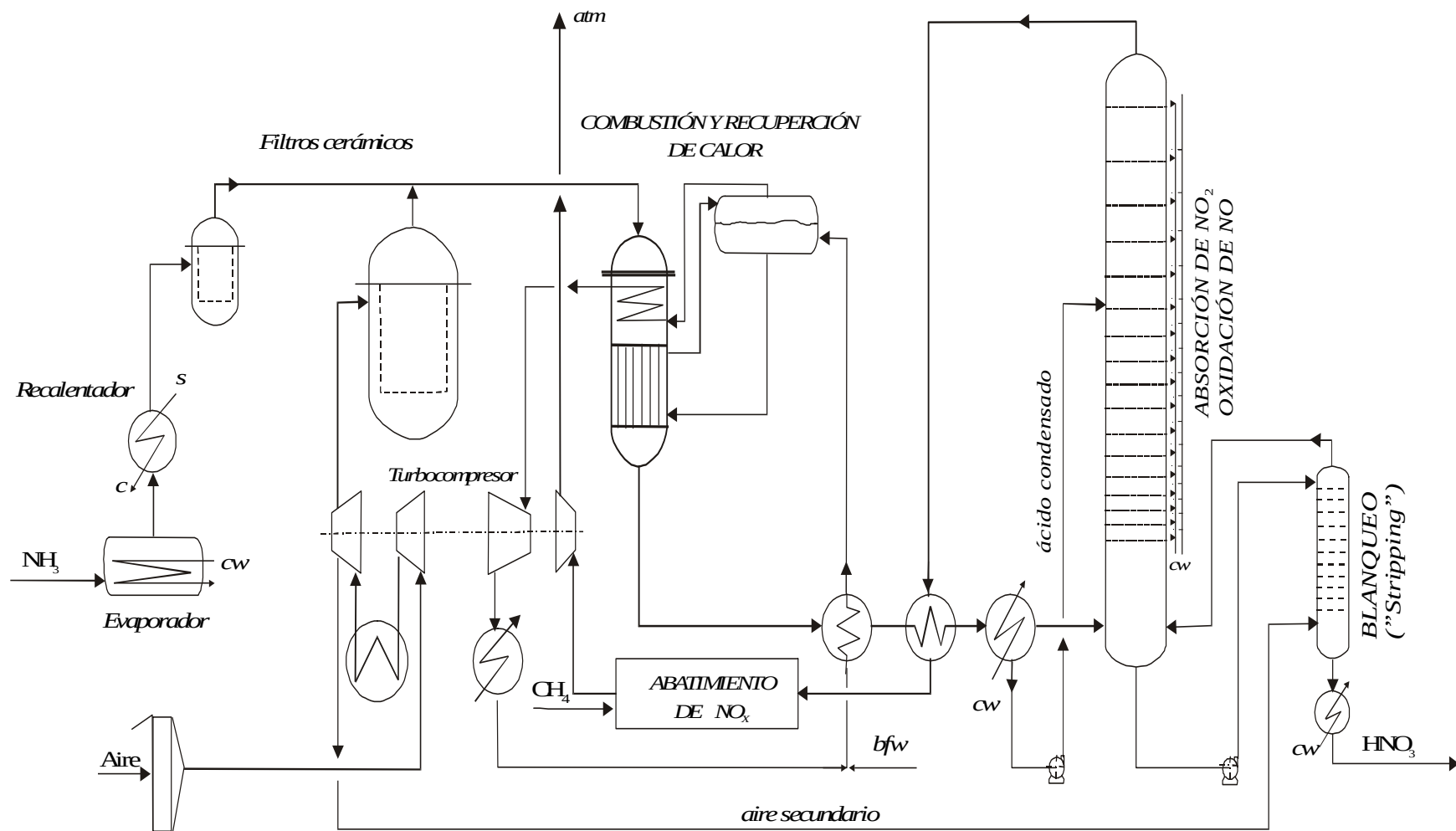


Fig. 4. 14. Diagrama simplificado del proceso de obtención de ácido nítrico del 60%w

(compresor de acero fundido), que después del reactor de combustión, comprimiendo gases nitrosos húmedos (compresor de acero inoxidable), aunque se sacrifiquen algunos puntos de rendimiento en la reacción catalítica de la combustión del amoníaco.

Debe tenerse en cuenta que la formación de ácido nítrico según la reacción (4.12) también se produce durante el enfriamiento de los gases nitrosos a la salida del reactor de combustión, de modo que en el fondo de los intercambiadores de calor se producen condensados que llegan a alcanzar una concentración de 15-20 %w de ácido nítrico. Estos condensados deben bombearse a la columna de absorción, al plato en el que el ácido tenga la misma concentración, según se indica en el diagrama de bloques (figura 4.13) y el de proceso (figura 4.14). Evidentemente el material de estos equipos debe ser de acero inoxidable, para resistir la corrosión.

La presencia de estos condensados determina la presión de la caldera de recuperación de calor en la que se genera vapor saturado con el calor que ceden los gases de combustión, que se recalienta en un serpentín dispuesto bajo las redes de platino y luego se expande en la turbina de vapor que acciona el compresor de aire. La temperatura de la pared de los tubos de la caldera de recuperación de vapor está muy próxima a la del agua-vapor en circulación por su interior (coeficientes de transmisión muy altos) y debe ser siempre mayor que la de rocío del vapor de agua presente en los gases nitrosos para que no se produzcan condensaciones. Si se cumple esta condición, los tubos de la caldera pueden ser de acero al carbono; en otro caso deben ser de acero inoxidable, material menos resistente y mucho más caro. En resumen, la temperatura del agua-vapor debe ser mayor que 210 °C, lo que supone una presión mayor que 20 ata, para que el acero al carbono empleado en la construcción de la caldera no sufra corrosiones durante el funcionamiento normal de la planta.

Un balance global de entalpía aplicado al conjunto de la planta indica un sobrante de energía que supone la posibilidad de exportar vapor recalentado, excedente del necesario en la turbina de vapor para mover el compresor de aire, complementando a la turbina de gas. En las plantas de media presión dicha turbina de gas aporta el 33 % de la potencia consumida por el compresor, mientras que la turbina de vapor aporta el 67 %. Las mejoras energéticas introducidas en las plantas de alta presión (10 ata a la descarga del compresor) han conseguido que la turbina de gas aporte el 66 % de la potencia consumida por el compresor y la turbina de vapor el 34 %, maximizando la exportación de vapor. Para conseguirlo ha sido preciso recalentar más el gas de cola entrante en la turbina de gas, por lo que en el tren de intercambiadores de calor dispuestos en la corriente de gases de combustión del amoníaco se sitúa en primer lugar el calentador de gases de cola, en vez del recalentador de vapor.

En el diagrama simplificado del proceso de la figura 4.14, correspondiente a una planta de media presión, se incluyen dos filtros de candelas cerámicas, para filtrar el aire y el amoníaco, que aseguran que el gas que llegue a las telas de catalizador no arrastren cascarilla de óxido de hierro y otras partículas sólidas que causarían mayores pérdidas de platino. El amoníaco se recalienta para evitar arrastre de gotas líquidas que producirían “miniexplosiones” sobre las telas al sobrepasar localmente el umbral de explosividad de la mezcla, originando agujeros en ellas por las que pasaría el amoníaco sin quemar. Este amoníaco reaccionaría con el ácido nítrico de los condensados produciendo nitrato amónico que es una sustancia explosiva y, si se acumula en zonas calientes,

puede ocasionar explosiones muy destructivas. Es por esto por lo que los compresores de gases nitrosos, dispuestos detrás del quemador y delante de la absorción, han sido desechados en las plantas más modernas. Un control rutinario de cualquier planta de ácido nítrico debe comprobar mediante análisis la ausencia del ión amonio en los condensados de los enfriadores.

Otros controles analíticos de estas plantas están encaminados a comprobar la calidad del ácido (ausencia de gases nitrosos que podrían generar peligrosos nitritos en su neutralización) y de iones metálicos (existencia de corrosiones extraordinarias), pero los más importantes son los dedicados a comprobar que las emisiones de NO_x en los gases de cola se mantengan por debajo de los niveles máximos admitidos por las administraciones públicas. Estos análisis sirven también para determinar el rendimiento de la transformación del amoníaco en ácido nítrico y, si se dispone de medidas analíticas del rendimiento de la combustión, permiten cuantificar el rendimiento de la absorción.

Para minimizar la emisión de NO_x a la atmósfera puede disponerse a la salida de los gases de la torre de absorción una unidad de abatimiento o reducción catalítica de estos gases nitrosos con un agente reductor (gas natural, nafta o hidrógeno). Hoy se dispone de catalizadores muy selectivos que evitan que el agente reductor se queme ineficazmente con el oxígeno residual presente en la corriente de gases de cola. Debe asegurarse que los NO_x desaparezcan completamente convirtiéndose en N_2 en su totalidad, pues existe el riesgo de que se reduzcan sólo a NO , que es incoloro, pero que supone la misma carga contaminante, precursora de la lluvia ácida que los NO_x .

Ejercicio 4.3.

Una planta de ácido nítrico produce 380 Tm/día de ácido (expresado como 100 %) con una concentración real de 58,0 %w. El consumo específico de amoníaco es de 278,4 kg/Tm de HNO_3 100%. El rendimiento del quemador, determinado analíticamente resulta de 98,2 % con una concentración de amoníaco en la mezcla entrante al reactor de 10,80 %v.

Los análisis del gas de cola dan como concentración de NO_x 0,16 %v (expresada como de NO_2) y la de oxígeno 1,7 %v, siendo el resto nitrógeno.

Determinar: a) el rendimiento global de la transformación del amoníaco y el de la absorción de los gases nitrosos, considerando que no existen otras pérdidas; b) la emisión de NO_x expresada en kg/día de NO_2 y el caudal de los gases de cola expresado en Nm^3/h , y c) los caudales de aire primario y secundario también en Nm^3/h .

Solución:

$$a) \text{ Rendimiento global: } \rho_t = \rho_c \rho_a \quad \rho_t = \frac{17 / 63}{0,2784} = 0,9693 \Rightarrow 96,93 \%$$

$$\text{Rendimiento de absorción: } \rho_a = \frac{\rho_t}{\rho_c} = \frac{0,9693}{0,982} = 0,987 \Rightarrow 98,7 \%$$

b) Balance de nitrógeno amoniacal:

1 kmol de NH_3 produce: 0,9693 kmol de ácido HNO_3 100%

$$+ \frac{1 - 0,982}{2} = 0,009 \text{ kmol de } \text{N}_2$$

$$+ 0,982(1 - 0,987) = 0,012766 \text{ kmol de } \text{NO}_2 \text{ en cola}$$

Para un consumo de amoniaco de $\frac{278,4}{17} \frac{350}{24} = 238,82 \text{ kmol/h}$

la emisión de NO₂ será: $0,012766 \times 238,82 = 3,049 \text{ kmol/h} \Rightarrow \times 46 = 140,45 \text{ kg/h}$

Como la composición volumétrica (o molar) del gas de cola es 0,16 % de NO_x (como NO₂), su caudal molar será:

$$\frac{3,049}{0,0016} = 1.905,6 \text{ kmol/h} \Rightarrow \times 22,4 = 42.685,44 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

(con 1,7 % de O₂ $\Rightarrow$ 32,4 kmol/h y 98,14 % de N₂ $\Rightarrow$ 1.870,1 kmol/h)

Balance de nitrógeno molecular: El entrante con el aire, más el que se produce del amoníaco en la combustión es el que sale con el gas de cola:

Nitrógeno en el gas de cola: 1.870,1 kmol/h

Nitrógeno de la combustión del amoníaco: $238,82 \times 0,009 = 2,1 \text{ kmol/h}$

Nitrógeno del aire 1.868,0 kmol/h

Caudal total de aire (compresor) $1.868,0/0,79 = 2.364,6 \text{ kmol/h} \Rightarrow 52.966 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Caudal de aire primario:

$$\frac{238,82}{\dot{m}_1 + 238,82} = 0,108 \quad \dot{m}_1 = \frac{238,82}{0,108} \times 0,892 = 1.972,5 \text{ kmol/h} \Rightarrow 44.183 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Caudal de aire secundario (por diferencia) = 392,1 kmol/h $\Rightarrow$ 8.783 Nm³/h

La evolución de los procesos de fabricación del ácido nítrico diluido ha sido impulsada en los últimos años por la necesidad de reducir de la carga contaminante que se emite a la atmósfera por la chimenea de cola, además procurar el mejor aprovechamiento energético de la combustión del amoníaco. La tendencia actual es la de mejorar en lo posible la absorción de los gases nitrosos, de modo que no sea necesario el consumo de ningún agente reductor para abatir los NO_x del gas de cola. Para ello se está recurriendo a mantener los platos superiores a muy bajas temperaturas, aprovechando el efecto enfriador de la evaporación del amoniaco.

Destilación extractiva del ácido nítrico

El ácido nítrico concentrado se fabrica a partir del diluido mediante destilación extractiva con ácido sulfúrico, que tiene un importante poder deshidratante y cuya volatilidad es casi nula. Efectivamente, la adición de ácido sulfúrico al ácido nítrico proporciona un desplazamiento de la curva de equilibrio líquido-vapor con corrimiento de la composición azeotrópica hacia las concentraciones más bajas, como se pone de manifiesto en el diagrama x-y a la presión atmosférica de la figura 4.15, que puede compararse con el diagrama de la derecha de la figura 4.11. La adición

de suficiente cantidad de ácido sulfúrico convierte al ácido nítrico del 60%w de subazeotrópico en superazeotrópico, permitiendo su destilación fraccionada, con producción de ácido del 98-99 %w por cabeza, mientras que por cola se obtiene una mezcla sulfonítrica residual, de la que se puede eliminar casi la totalidad del ácido nítrico mediante arrastre con vapor de agua y los gases nitrosos con aire caliente. Es preciso que la concentración del ácido sulfúrico no disminuya del 78 %w, pues entonces pierde su poder deshidratante.

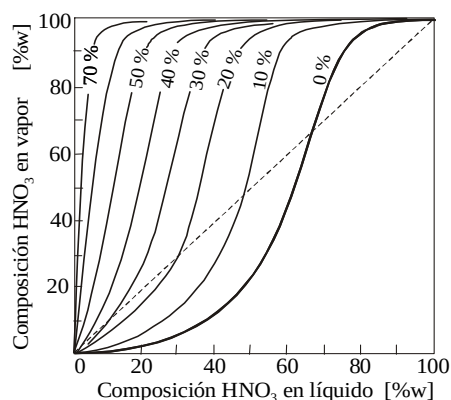


Fig. 4.15. Diagrama x-y de las mezclas de ácido nítrico y ácido sulfúrico a presión atmosférica.

Cuando el ácido débil tiene una concentración menor que el 50 %w resulta ventajoso concentrarlo hasta el 60 % mediante destilación subazeotrópica. Un conjunto de la unidad de destilación con una columna de destilación subazeotrópica y otra extractiva se esquematiza en la figura 4.16.

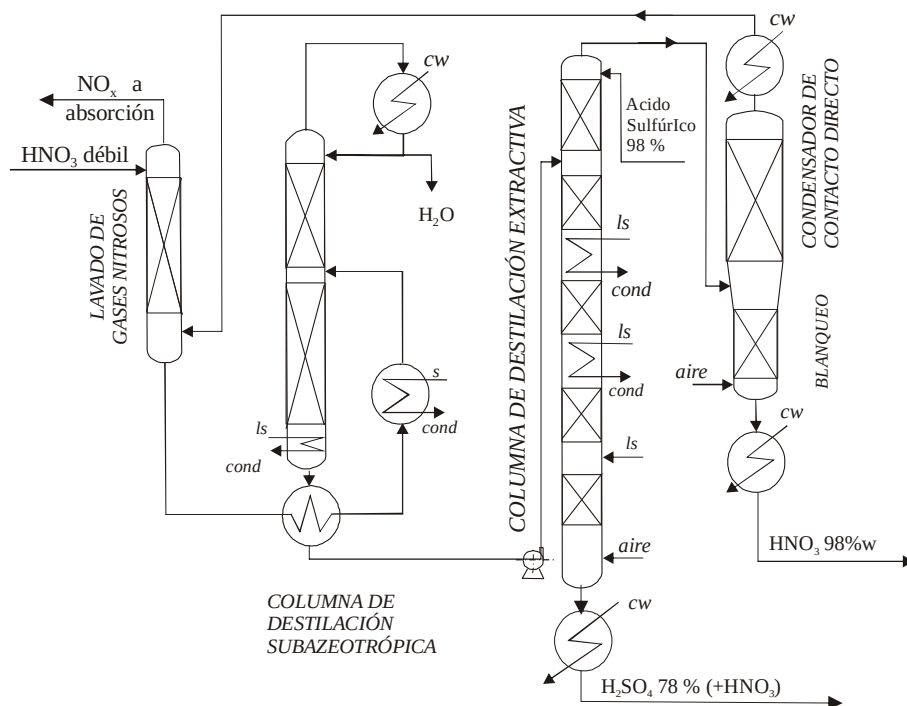


Fig. 4.16. Esquema del proceso Schott de destilación extractiva de ácido nítrico diluido y de desnitración de mezclas sulfonítricas con ácido sulfúrico concentrado.

Los datos de equilibrio entre la fase líquida (mezcla sulfonítrica) y la fase vapor (ácido nítrico destilado) se pueden encontrar en diagramas triangulares como los de las figuras 4.17 y 18, correspondientes ambos a la presión atmosférica.

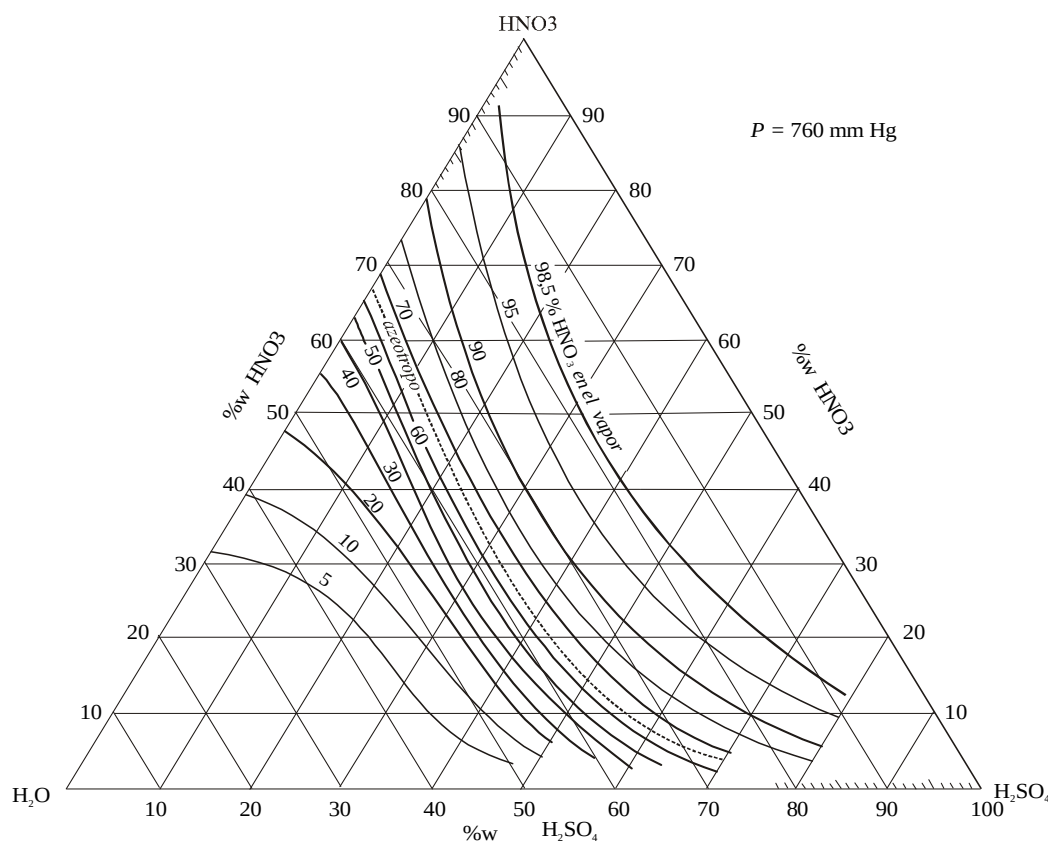


Fig. 4.17. Diagrama de equilibrio entre la fase líquida (mezcla sulfonítrica) y la fase vaporizada (ácido nítrico) a la presión atmosférica.

El funcionamiento de la columna extractiva puede estudiarse sobre el diagrama triangular de la figura anterior, teniendo en cuenta que las corrientes entrantes en la columna proporcionan el mismo punto suma que las corrientes salientes y que las corrientes que se cruzan en cada tramo tienen idénticos puntos diferencia, siendo aplicable para las cantidades la regla de la palanca. Las salidas de cada plato teórico deben encontrarse en equilibrio.

En general, tanto para la concentración de ácido nítrico débil como para la desnitración (recuperación del ácido nítrico) de las mezclas sulfonítricas residuales procedentes de los procesos de nitración, las columnas de destilación extractiva no son de platos, sino de relleno. La altura del relleno dispuesto por encima de la alimentación es la equivalente a un plato teórico, por lo que la mezcla sulfonítrica que sale de este plato debe estar sobre la línea correspondiente a la concentración del 98,5 % de la fase vapor, si se quiere obtener el ácido lo más concentrado posible, como es lo habitual. El aporte de calor en el fondo de la columna se hace generalmente con vapor directo, pues los hervidores tienen que ser de tántalo para resistir la corrosión. En consecuencia el ácido sulfúrico residual se diluye del 80 al 78 %, agotando su poder deshidratante.

Ejercicio 4. 4.

Estudiar mediante el diagrama triangular de la figura 4.17 el funcionamiento de la columna extractiva (parte superior) cuando se concentra ácido nítrico del 50 %w para producir ácido del 98,5% mediante ácido sulfúrico del 98,7 %w. Determinar la cantidad de este agente extractivo que será necesario aportar a la columna y la cantidad de ácido sulfúrico residual obtenido por cada 100 kg de ácido nítrico diluido alimentado.

Solución:

Considerando que no se producen pérdidas (rendimiento de ácido nítrico del 100), los balances de masa de ácido nítrico 100 %, de ácido sulfúrico 100% y de agua proporcionan las cantidades de ácido nítrico destilado N_1 , agente extractivo S_1 y ácido residual S_2 .

$$\text{Alimentación } A = 100 \text{ [kg]} \qquad 0,985N_1 = 0,50A \quad \Rightarrow N_1 = 50,8 \text{ [kg]}$$

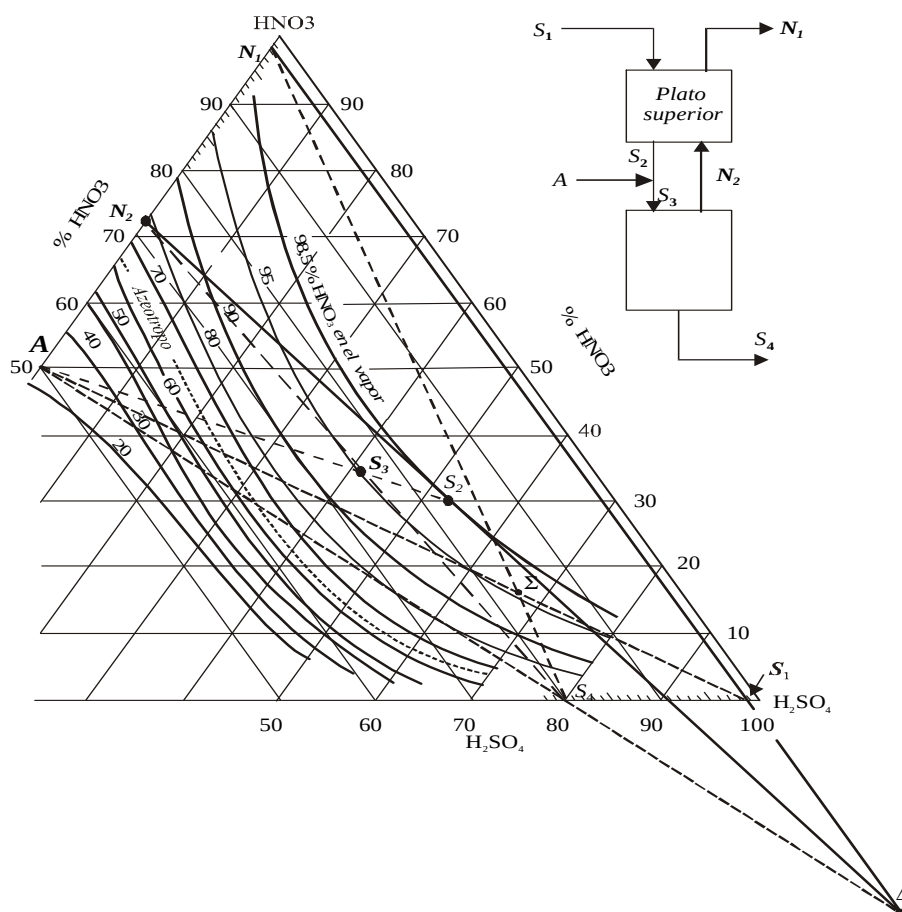
$$0,987S_1 = 0,80S_4 \qquad \Rightarrow S_1 = 210,6 \text{ [kg]}$$

$$(1 - 0,987)S_1 + (1 - 0,50)A = (1 - 0,80)S_4 + (1 - 0,985)N_1 \qquad \Rightarrow S_4 = 259,9 \text{ [kg]}$$

En el diagrama puede hallarse el punto Σ y comprobarse que:

$$\frac{S_4}{N_1} = \frac{\Sigma N_1}{\Sigma S_4} = 5,12$$

$$\frac{S_1}{A} = \frac{\Sigma A}{\Sigma S_1} = 2,11$$



La composición de las corrientes que se cruzan por debajo del tramo de rectificación se obtienen trazando la tangente a la curva de equilibrio vapor del 98,5 % desde el punto de diferencia Δ .

La concentración de los vapores de ácido nítrico es 73% y la de la MSN:30 % de ácido nítrico y 53 % ácido sulfúrico. La cuantía de ésta última puede hallarse mediante la ley de la palanca:

$$S_2 = A \frac{AS_3}{S_2S_3} = 100 \frac{44,5[\text{mm}]}{11,5[\text{mm}]} = 387 [\text{kg}]$$

Y el caudal másico de los vapores de nítrico a través del punto diferencia:

$$N_2 = S_2 \frac{S_2\Delta}{N_2\Delta} = 387 \frac{80[\text{mm}]}{136[\text{mm}]} = 227,6 [\text{kg}]$$

La temperatura de los vapores de ácido entrantes al tramo de rectificación será 120 °C (casi coincidente con la temperatura de ebullición de la MSN S_3 , según el diagrama de la figura 4.17; mientras que la MSN S_2 que sale de dicho tramo estará a 111 °C.

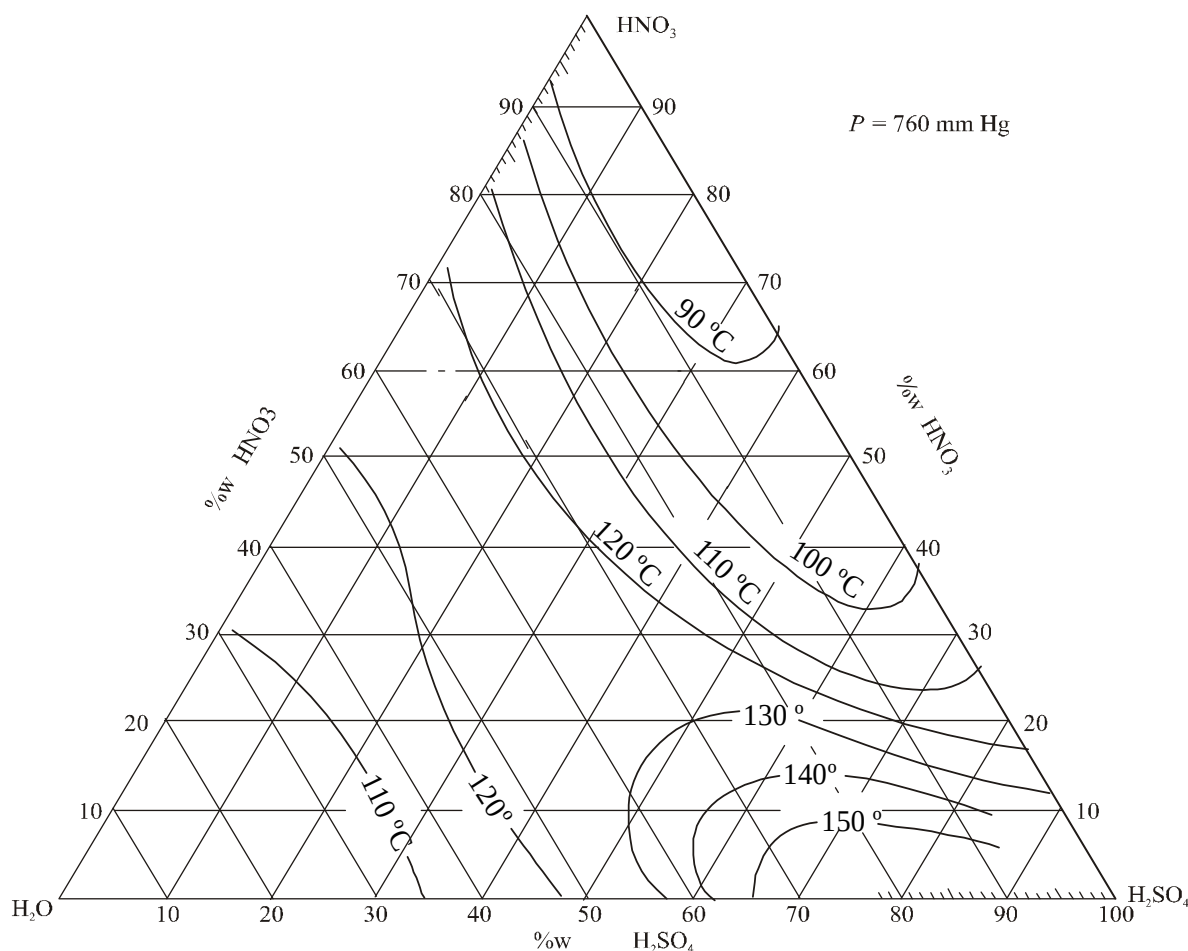


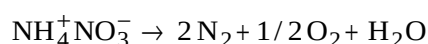
Fig. 4. 17. Temperaturas de ebullición de las mezclas sulfonítricas a presión de 1 ata.

Los materiales de construcción de la columna extractiva, que trabaja con mezclas sulfonítricas en ebullición, sólo pueden ser de vidrio, con juntas de teflón. Los calentadores de tántalo son una alternativa excesivamente cara en la actualidad. Habitualmente se emplean serpentines de vidrio que disponen de coeficientes globales de transmisión de calor muy pequeños. Para el ácido nítrico caliente se admite el acero inoxidable, incluso cuando está concentrado, aunque el cromo llega a oxidarse a ácido crómico. A bajas temperaturas es recomendable el aluminio de alta pureza, material que se emplea para la construcción de grandes depósitos de ácido nítrico de 98,5 %.

Nitrato amónico.

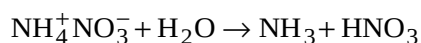
La principal aplicación del ácido nítrico débil es la obtención de sus sales, entre las que destaca el nitrato amónico, de utilización como fertilizante que aporta a las plantas simultáneamente nitrógeno amoniacal y nítrico. Entre la urea y el nitrato amónico se totaliza un consumo del orden del 80 % de la producción mundial de amoníaco. El nitrato amónico tiene también un importante consumo como componente de la mayoría de los explosivos civiles.

Las características explosivas del nitrato amónico son debidas a su estructura iónica formada por iones NH_4^+ reductores, rodeados por iones NO_3^- oxidantes, situados a muy pequeña distancia unos de otros. La autoinflamación del producto seco y neutro se produce a 270 °C según unas reacciones de descomposición fuertemente exotérmicas que pueden resumirse en la ecuación estequiométrica:



La descomposición se acelera a temperaturas superiores, generando instantáneamente un enorme volumen de gases y, en consecuencia, produciendo una onda de choque; es decir, una explosión. Si el nitrato amónico está en íntimo contacto con gasóleo u otro hidrocarburo, el oxígeno generado en la reacción provoca la combustión de éste y la violencia de la explosión aumenta.

El nitrato amónico requiere un almacenamiento en espacios bien ventilados y secos, pues se hidroliza con facilidad generando amoníaco y ácido nítrico según la reacción inversa a la neutralización:



El amoníaco se dispersa en el aire, pero el ácido nítrico se queda impregnando el producto. En estas condiciones (pH bajos), la descomposición explosiva del nitrato amónico es más fácil y se produce espontáneamente a temperaturas más bajas. Además, el ácido nítrico producido llega a nitrar la madera y otros componentes orgánicos que pudieran estar en contacto con él, aumentando su inflamabilidad.

Como medida de seguridad el nitrato amónico de uso agrícola se mezcla con carbonato cálcico finamente molido, de modo que la concentración de nitrógeno en la mezcla sea del 26,0 %w frente al teórico ($28/80=0,35$) 35 %w; frecuentemente se le adicionan pequeñas cantidades de urea (0,1

a 0,5 %w) como estabilizante. El nitrato amónico grado técnico es del 33,5 %w y el componente de muchos explosivos 34,5 %w de N_2 . Todos los nitratos arden fácilmente sin necesidad de aire, generando peligrosos óxidos de nitrógeno. Por desgracia las destructivas explosiones de nitrato amónico son todavía relativamente frecuentes, las más de las veces con ocasión de su transporte, manipulación y almacenamiento inadecuados.

Debe tenerse en cuenta que el nitrato amónico cristaliza en cinco variedades polimórficas estables en distintos intervalos de temperatura que se detallan en la tabla 4.2. En la figura 4.18, que representa la variación de la densidad del nitrato amónico cristalino con la temperatura, se ponen de manifiesto esas cinco variedades polimórficas y la anormal disminución de densidad (aumento de volumen específico) que se verifica al pasar lentamente de la variedad II a la III a 84 °C. Las líneas de trazos indican que, si el enfriamiento de la muestra de producto es muy rápido, se alcanza un estado metaestable de la variedad o fase II a la IV y viceversa, sin que aparezca la III.

TABLA 4.2.

VARIEDADES POLIMÓRFICAS DEL NITRATO AMÓNICO

VARIEDAD	Sistema cristalográfico	Intervalo de estabilidad [°C]
Líquido	-----	> 170
I (ϵ)	cúbico	170 - 125
II (δ)	tetragonal	125 - 84
III (γ)	rómbico A	84 - 32
IV (β)	rómbico B	32 - -18
V (α)	tetragonal	-18 >

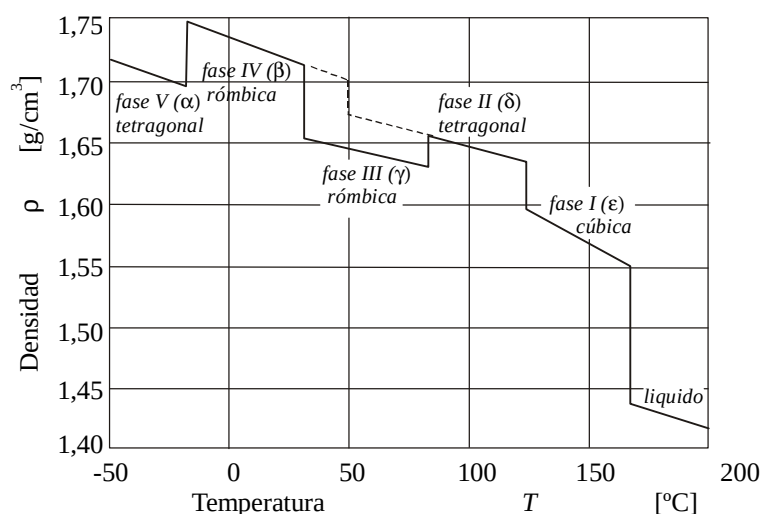


Fig. 4.18. Variación de la densidad del nitrato amónico cristalino con la temperatura.

Estas transiciones polimórficas son las responsables de la desintegración de los granos cristalinos

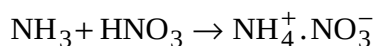
de nitrato amónico (y consiguiente formación de polvo) cuando la temperatura varía lentamente, debido a las tensiones internas que se generan cuando una parte del cristal está dilatándose mientras otra se contrae. En cambio, si la variación de temperatura es brusca, la formación de estados metaestables amortigua la aparición de esas tensiones internas y la rotura de los cristales es mucho menos frecuente. La transición a 32 °C (temperatura que se traspasa con frecuencia diaria en los países cálidos) es la responsable del desmenuzamiento del nitrato amónico en su almacenaje.

La formación de polvo favorece la absorción de humedad del medio ambiente y dado que el nitrato amónico no sólo es higroscópico, sino también deliquescente, llega a disolverse en el agua condensada. Cuando baja la temperatura ambiental la solución solidifica y cementa los cristales y granos, formando aglomeraciones muy tenaces. Es frecuente encontrar sacos almacenados en ambientes húmedos y calidos completamente aglomerados de difícil desintegración. En los almacenes a granel con pilas de gran altura (especialmente en las bodegas de los barcos) que generan mucha presión sobre las capas inferiores, los aglomerados endurecen de tal manera que llegan a resistir la acción de las palas excavadoras.

La mejor manera de evitar estas aglomeraciones del nitrato amónico sólido es conformarlo como perdigones (“prill”) en vez de cristales sueltos, cuidando que su enfriamiento a partir de los 130 °C hasta la temperatura ambiente se realice muy rápidamente con aire subenfriado y seco. Además es preciso revestir los granos con un material inerte (tierra de infusorios, por ejemplo) impregnado con algún líquido que promueva la adherencia. Así, como norma general, este producto no se comercializa en estado cristalino sino en forma de perdigones (nitrato “prill”) de unos 3 mm de diámetro promedio, revestido de un antiaglomerante y libre de polvo, como se hace con la urea.

El **proceso de fabricación** del nitrato amónico puede resumirse en tres operaciones consecutivas que dan lugar a cinco bloques en el diagrama de la figura 4.19:

- 1º) la neutralización del ácido nítrico diluido con amoníaco, según la reacción exotérmica, prácticamente instantánea e irreversible:



- 2º) la concentración del licor resultante mediante la evaporación del agua aportada por el ácido;
- 3º) el perdigonado del licor caliente en una torre en contracorriente con aire hasta una temperatura del orden de 90 °C;
- 4º) el enfriamiento rápido de los perdigones de nitrato amónico hasta 20-25 °C mediante aire frío y seco, seguido de una clasificación de tamaños, molienda de los gruesos para su reciclado junto con los finos, y
- 5º) el recubrimiento de los perdigones de tamaño correcto con material antiaglomerante.

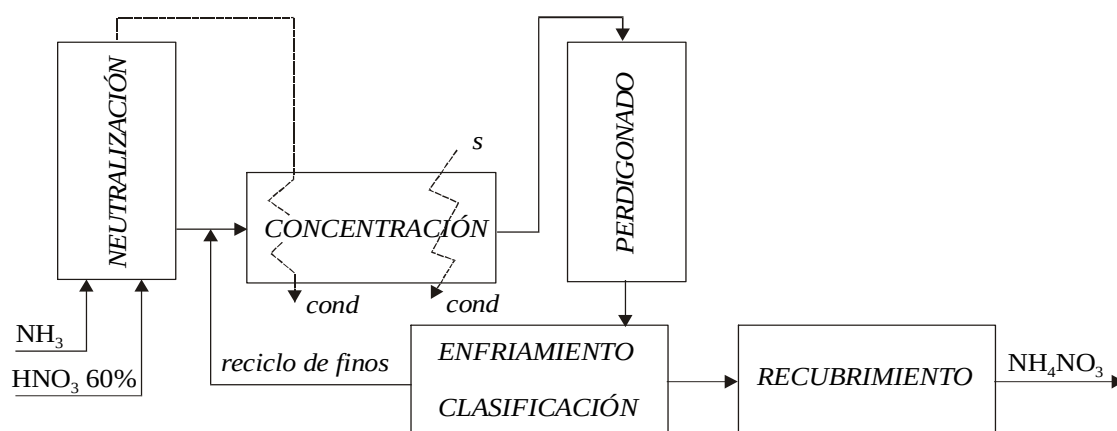


Fig. 4.19. Diagrama de bloques de la fabricación de nitrato amónico.

El calor de la reacción de neutralización se elimina generalmente por evaporación de agua (generación de vapor recalentado que se condensa cediendo calor al licor en la concentración). Para que su calor aprovechable sea máximo debe generarse a presión lo más alta posible, pero que no se supere la temperatura de 180 °C, que es la que se considera máxima segura para que no se descomponga violentamente el nitrato amónico en las condiciones del reactor. A esta temperatura le corresponde una presión de 3 a 4,5 ata en el reactor, según la concentración del licor saliente (casi siempre alrededor del 80 %) como se puede comprobar en el diagrama de fases de la figura 4.20.

La rápida cristalización del licor de nitrato amónico en los enfriamientos que se producen en las paradas de las unidades de producción ocasiona el riesgo de que las incrustaciones que se formen en los espacios u holguras existentes entre las piezas móviles y las fijas de los equipos rotativos, lleguen a calentarse por rozamiento hasta la temperatura de inflamación, cuando se pongan en marcha sin que se hayan fundido previamente. Por tal motivo generalmente se evita instalar bombas o agitadores en contacto con el licor. En otro caso, tales equipos y otros como, por ejemplo, las válvulas, deben disponer de camisas de calentamiento con vapor que eviten la solidificación del nitrato amónico en su interior. Es de destacar que si el ácido nítrico entrante en el reactor lleva disueltos gases nitrosos, en la neutralización se produce nitrito amónico que es mucho más inestable que el nitrato y puede iniciar la explosión.

Debido a la alta viscosidad del licor, también en general se evita la instalación de serpentines de enfriamiento o de calefacción en el interior de los reactores. En todo caso pueden disponerse camisas de calentamiento o serpentines tubulares de media caña por el exterior de las paredes de los equipos, pero la presión de vapor debe estar controlada para que su temperatura nunca pueda exceder de 180 °C.

Las condiciones de operación de los reactores quedan establecidas mediante el correspondiente balance de entalpía en función de las temperaturas de entrada de los reactivos y de la presión de operación elegida, que debe ser controlada por una válvula de descarga de vapor que pasa al primer evaporador o concentrador.

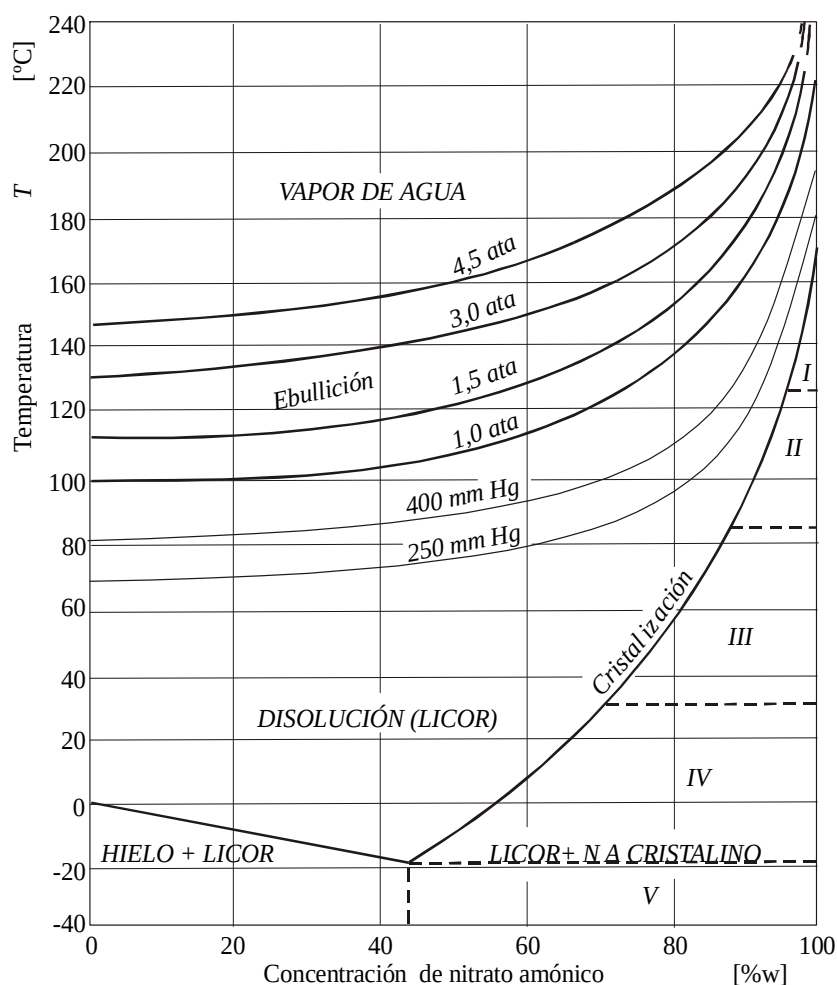
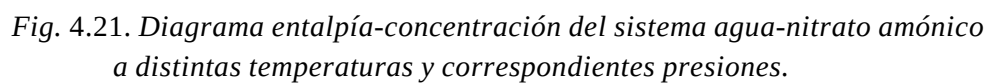


Fig. 4.20. Diagrama de fases del sistema nitrato amónico agua.

Puesto que la reacción de neutralización es prácticamente irreversible e instantánea, la cinética no determina el tamaño del reactor que podría ser mínimo. En principio podría utilizarse un reactor tubular, como se hace en la neutralización del ácido fosfórico con amoníaco pero, en el caso del ácido nítrico, es muy arriesgado debido a la posibilidad de que en algún punto de la mezcla se sobrepase la temperatura de autoinflamación del nitrato amónico. Para evitar aumentos locales de temperatura sobre la temperatura media, los reactivos se mezclan en el reactor con una gran masa de licor en circulación a temperatura por debajo de 180°C , dejando un amplio margen de seguridad hasta la de autoinflamación. Como ha quedado indicado, el calor de reacción se emplea en evaporar parte del agua que acompaña al ácido nítrico formando burbujas en la masa reaccionante.

En la mayoría de los procesos que se utilizan para la fabricación del nitrato amónico, la recirculación del licor no se fuerza mediante una bomba ni mediante un agitador, sino por efecto termosifón. El reactor es un cilindro vertical de gran altura, por cuyo fondo se introducen los reactivos en sentido ascendente de modo que por la presencia de las burbujas de vapor de agua que se forman, la densidad del conjunto disminuye notablemente con respecto a las zonas periféricas del



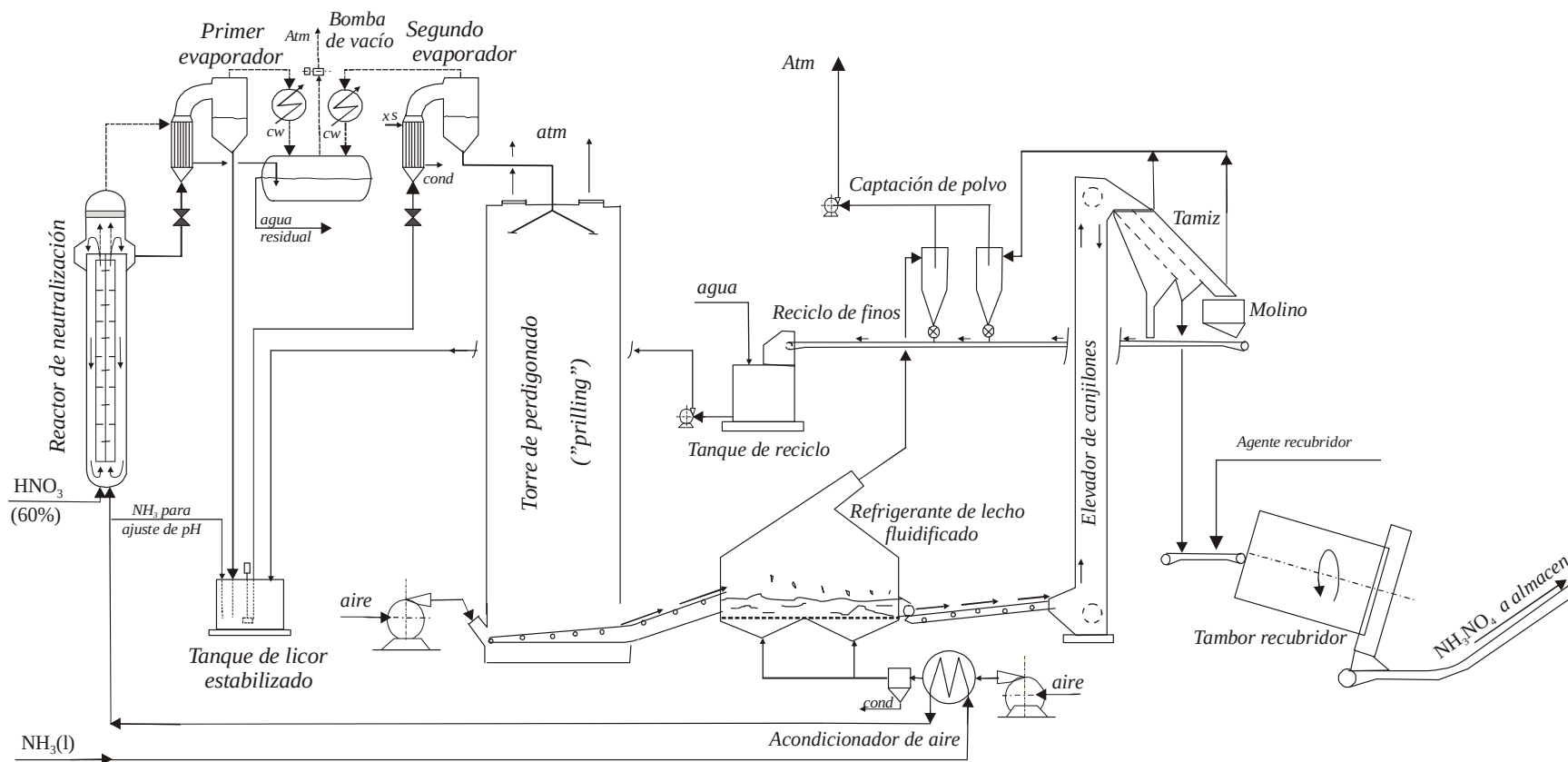


Fig. 4.22. Diagrama simplificado del proceso de fabricación de nitrato amónico "prill"

reactor donde no se produce la reacción. En la parte superior del reactor se separa el vapor del líquido que, por efecto de su mayor peso específico, desciende a lo largo de las paredes del cilindro para llegar a la zona de entrada de los reactivos.

El rendimiento de la reacción en cuanto al ácido nítrico es muy próximo al 100%, pues solo se producen pérdidas de gotas de licor arrastradas por el vapor de agua, que se retienen en su mayoría mediante un desvesiculador dispuesto en su parte alta del reactor, en la zona de salida del vapor de agua. En cambio, el amoníaco sí puede escapar en el interior de las burbujas, sin que llegue a tocar la interfase, en cuyo caso tendría lugar instantáneamente su reacción con el ácido presente en la fase líquida. Evidentemente cuanto mayores sean las burbujas, mayor será la probabilidad de que se produzcan escapes de amoníaco sin reaccionar, rebajando el rendimiento de este reactivo. Aunque la presión disminuye el volumen de las burbujas, este crece cuando ascienden hacia la superficie del líquido y unas y otras chocan entre sí formando burbujas de mayores dimensiones. Para contrarrestar este perjudicial efecto coalescente, en el interior del tubo central del reactor se disponen discos o *platos de choque* (“*impingement plates*”) en posición alternada central-periférica, que rompen las grandes burbujas ascendentes al impactar sobre ellos, formando nubes de un sin número de burbujas mucho menores; así se favorece el contacto de las moléculas del amoníaco gaseoso con el líquido y se mejora notablemente su rendimiento. Este diseño de reactor de neutralización del ácido nítrico con amoníaco es el que se esquematiza en el diagrama de proceso de la figura 4.22.

El licor saliente del reactor se lamina para pasar por un primer evaporador a vacío, que utiliza como fluido calefactor el vapor separado en el reactor. Este vapor es recalentado, al estar en equilibrio con una disolución concentrada (pueden contrastarse los valores de equilibrio que proporciona la figura 4.20 con los del diagrama de Mollier del vapor de agua). El condensado suele estar contaminado por arrastres de gotas de nitrato amónico y por amoníaco que no ha reaccionado en el reactor, por lo que debe ser tratado convenientemente. La concentración de este licor se determina fácilmente mediante un balance de entalpía haciendo uso del diagrama entalpía-concentración del licor de la figura 4.22.

El licor estabilizado se recoge en un tanque atmosférico que debe situarse en una cota suficientemente baja para que no se rompa el vacío de evaporador. En ese tanque se controla el pH del licor mediante la adecuada adición de amoníaco gas al licor para asegurar su completa neutralización y consiguiente estabilización. Entonces se bombea al segundo evaporador en el que se aporta calor mediante vapor de media o baja presión (sin que se superen los 180 °C).

Como ha quedado indicado anteriormente, el nitrato amónico no se cristaliza con las técnicas habituales mediante cristalizadores o escamadores, por el riesgo que estas tecnologías entrañan de enfriamiento lento, formación de fases dilatantes que generan un polvo muy fino. Los cristales muy finos absorben la humedad del aire y el licor viscoso que se forma cementa los cristales, y es la causa de la aglomeración del producto. En vez de ello se recurre a una técnica usada desde antiguo para la fabricación de perdigones de plomo para munición de caza. Según esta técnica, el material fundido se pulveriza en lo alto de una torre en dirección vertical y sentido descendente. Los chorros del líquido toman forma esferoidal (por efecto de la tensión superficial) mientras se enfrían. El tiro

natural de la torre, ayudado modernamente por un ventilador, genera la corriente de aire ascendente que toma el calor latente de solidificación del producto, con la particularidad de que el coeficiente de transmisión de calor es muy alto y el enfriamiento muy rápido. El diámetro de los perdigones se puede controlar modificando el tamaño de los orificios y otros parámetros de los pulverizadores. Recuerdese que esta técnica se aplica también para granular la urea (ver apartado 4.3 y figura 4.11).

En el caso del nitrato amónico los perdigones están constituidos por cristales de la fase II (tetragonal) ocluidos en una matriz amorfa metaestable a una temperatura por encima de 84 °C y deben ser enfriados rápidamente a menos de 32 °C para eludir la formación de la fase III (rómica). El enfriamiento se completa en un refrigerante de lecho fluidificado mediante aire subenfriado y seco, tal y como se representa en el esquema de la figura 4.22.

La unidad de fabricación se completa con una clasificación de los granos, la molienda de los gruesos, la recuperación y el reciclaje de los finos, que se agregan al licor en el tanque de estabilización. En este mismo tanque se puede añadir caliza molida muy fina como inerte que rebaje la concentración del nitrato amónico en el producto final para disminuir la peligrosidad de los productos comerciales. Los granos del tamaño que satisfacen la especificación (generalmente entre 2,7 y 3,5 mm de diámetro) se recubren con agente recubridor, constituido por un material inerte (tierra de infusorios, por ejemplo) y pequeñas cantidades de un líquido que haga de ligante (determinados tipos de aminas aromáticas, entre otros).

La concentración final del licor condiciona la porosidad de los granos del producto final. Si la concentración del licor no es muy alta (< 99,2 %) el agua residual sale a la atmósfera a través de la masa sólida dejando poros vacíos que reducen la densidad del grano. El nitrato amónico poroso de alta concentración de nitrógeno es muy apreciado para la fabricación de explosivos, pues esos poros pueden ser llenados por líquidos reductores (gasóleo, por ejemplo), que actúan como carburantes y equilibran el balance de oxígeno.

Ejercicio 4. 5.

En una planta de fabricación de nitrato amónico “prill” se introducen en el reactor 10.107 kg/h de ácido nítrico del 60 %w y 1.636 kg/h de amoníaco anhidro, para obtener un licor del 73 %w a 180 °C y vapor de agua a esa misma temperatura. El licor sale del reactor, que trabaja a una presión de 4,5 ata, y se expande hasta una presión absoluta de 400 mm de Hg pasando por los tubos de un intercambiador de calor hasta llegar a un separador líquido vapor, cuyo conjunto constituye el primer evaporador o concentrador, tal y como se esquematiza en la figura 4.22. En el intercambiador de calor se emplea como fluido calefactor el vapor de agua saliente del reactor, que condensa a la una presión ligeramente inferior a 4,5 ata, extrayéndose el condensado a una temperatura de 147 °C.

Calcular mediante un balance de entalpía la concentración y temperatura del licor que sale de este primer evaporador. Considérense rendimientos 100% de ambos reactivos.

Solución:

Nitrato amónico producido: $10.107 \times 0,60 \frac{80}{63} = 7.700 \text{ [kg/h]}$

Licor del 73,0%: $\frac{7.700}{0,73} = 10.548 \text{ [kg/h]}$ Agua contenida: $10.548(1-0,73) = 2.848 \text{ [kg/h]}$

Balance de agua en el reactor: Agua en el ácido: $10.107(1-0,60) = 4.043 \text{ [kg/h]}$
 Vapor de agua generado= Agua evaporada (por diferencia)= 1.195 [kg/h]

Balance de calor en el intercambiador:

Calor entrante:

- Entalpía del licor 73% a 180°C y 4,5 ata: $10.548 \times 132,5 = 1.397.610 \text{ [kcal/h]}$
- Condensación del vapor a 4,5 ata (de 180 a 147 °C) $1.195(672,5-148) = 626.620 \text{ [kcal/h]}$
- Total: $2.024.230 \text{ [kcal/h]}$

Calor saliente: (Debe procederse por tanteo)

1^{er} tanteo Licor al 92 % a 125° y 400 mm de Hg

- Entalpía del licor 90 [kcal/kg]: $\frac{7.700}{0,92} \times 90 = 8.370 \times 90 = 753.261 \text{ [kcal/h]}$
- Entalpía del vapor de agua 652 [kcal/kg] $(10.548-8.370) \times 652 = 1.420.317 \text{ [kcal/h]}$
- Total $2.173.578 \text{ [kcal/h]}$

Mayor que lo que entra.

Procede por consiguiente realizar el 2º tanteo que proporciona la solución:

Licor del 91%, a 124 °C y 400 mm de Hg.