



Caso, 1.-

H.V.

MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de invención por veinte años, por = Método perfeccionado para oxidar el amoníaco, = a favor de Don Frans Georg LILJENROTH, residente en Stockholm (Suecia) Eriksbergsgatan, 14.-

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para oxidar el amoníaco.

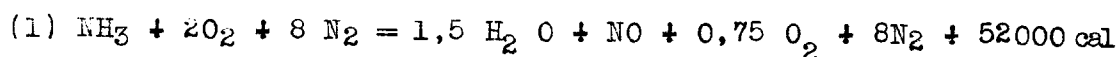
En la oxidación del amoníaco en ácido nítrico, es empleado usualmente el aire atmosférico como agente oxidante. Este método tiene el inconveniente de que el óxido nítrico primeramente formado llega a ser muy diluido por el nitrógeno del aire lo cual hace necesario emplear un sistema de absorción amplio y costoso para convertir el óxido nítrico en ácido nítrico y además de esto el ácido nítrico producido será algo débil.

También ha sido propuesto substituir el aire enriquecido con

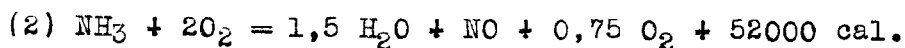


oxigeno o aun oxigeno puro en vez del aire atmosferico en tal procedimiento oxidante. Esta proposición es muy atractiva cuando el amoniaco es producido por medio de hidrogeno que ha sido producido electroliticamente tanto mas cuanto que en tal caso el oxigeno en grandes cantidades es obtenido sin gasto especial y por otra parte seria practicamente sin valor. Por medio de tal procedimiento es evitada una dilución demasiado grande del oxido nitrico formado por el nitrogeno atmosferico, pero por otra parte el inconveniente resulta que de el calor de reacción formado al oxidar el amoniaco en oxido nitrico y agua produce una elevación de temperatura mucho mayor en comparación con el empleo del aire atmosferico, resultando de esto que la cantidad de gas presente en la reacción es mucho mas pequeña cuando la oxidación es ejecutada con la cantidad equivalente de oxigeno puro que si la misma cantidad de oxigeno fuese acompañada por cuatro veces mayor cantidad de nitrogeno como ocurre cuando es empleado el aire atmosferico. Por razón de la elevada temperatura de reacción que resulta al usar oxigeno puro o practicamente puro para la oxidación, la velocidad de reacción es aumentada en grado tal que la reacción se verifica como una explosión y el metodo, por consiguiente, ha sido hasta ahora impracticable.

Las aserciones anteriores son facilmente comprendidas de una comparación entre las condiciones de reacción al emplear aire atmosférico por una parte y oxigeno puro por otra, en la oxidación del amoniaco. En el primer caso la reacción sera como sigue:



y en el último caso la reacción será



En el primer caso el número de moléculas de gas sera 11,25 y



como el calor molecular es proximately 7,5, la elevación de temperatura será, suponiendo 10 % de pérdidas:

$$t_1 = \frac{52000 \times 0,9}{11,25 \times 7,5} = 560 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Si la temperatura de la mezcla gaseosa que entra es 20 °C la temperatura en el catalizador (que en forma bien conocida puede consistir en un alambre de platino, puro, amianto de platino, óxido de hierro, etc), será de unos 580 °C la cual temperatura es suficientemente baja para impedir un progreso en forma de explosión, de la reacción.

Si por otra parte es empleado oxígeno puro para la oxidación, el número de moléculas de gas formadas será 3,25 únicamente y la elevación de temperatura será por consiguiente en este caso, bajo las mismas suposiciones:

$$t_2 = \frac{52000 \times 0,9}{3,25 \times 7,5} = 1930 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

y por consiguiente la temperatura del catalizador será proximately 1950° C. A dicha elevada temperatura la reacción se verificaría en forma de explosión, el catalizador sería destruido y el óxido nítrico formado se descompondría hasta 1 grado esencial en nitrógeno libre y oxígeno libre. Es cierto que en dichos inconvenientes pueden ser evitados empleando un gran exceso de oxígeno pero en tal caso no sería posible alcanzar ninguna ventaja con respecto a la amplitud del sistema de absorción o a la concentración del ácido producido.

El principal objeto del presente invento es hacer posible emplear oxígeno puro o una mezcla gaseosa consistente principalmente en oxígeno para la oxidación del amoníaco, evitando los inconvenientes antes mencionados de una temperatura de reacción demasiado



elevada y obteniendo las ventajas respecto a la amplitud del sistema de absorción y la concentración del ácido nítrico producido lo cual puede ser alcanzado cuando el óxido nítrico formado no está demasiado diluido por gases inertes.

El invento consiste principalmente en realizar la oxidación del amoníaco por grados empleando enfriamiento intermedio. De esta manera es obtenido el efecto de que para la elevación total de temperatura, que empleando oxígeno puro como agente oxidante fue calculada anteriormente en unos 1930°C es substituido un número de elevación menores de temperatura, las cuales por medio del enfriamiento intermedio son reducidas a valores adecuados de modo que la temperatura obtenida después de cada grado o fase de reacción es siempre mantenida a un valor bajo tal que la duración del catalizador no sería arriesgada y la descomposición del óxido nítrico formado es esencialmente impedida.

La oxidación por grados o fases del amoníaco por medio del oxígeno puede ser efectuada bien de tal manera que a la cantidad de oxígeno necesario para la oxidación es añadida la cantidad correspondiente de amoníaco en una pluralidad de porciones sucesivas siendo cada porción del oxígeno consumida para la oxidación y la mezcla gaseosa resultante siendo enfriada antes de que sea añadida la porción de oxígeno inmediata.

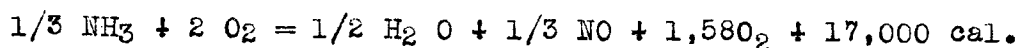
En los dibujos adjuntos hemos mostrado esquemáticamente, en las figs. 1 y 2 dos formas de ejecución del aparato dispuesto para la ejecución del método.

Refiriendonos ahora a la fig. 1, el aparato mostrado está dispuesto para una oxidación por grados o fases del amoníaco de tal manera que próximamente es suministrado cada vez un tercio del amoníaco y oxidado mientras se emplea el enfriamiento inmediato $A_1 A_2 A_3$ designan tres hornos dispuestos para la oxidación del amoníaco en ácido nítrico y agua, conteniendo dichos hornos



en forma bien conocida los lechos catalizadores B_1 B_2 y B_3 respectivamente. Inmediato a cada hornillo es provisto un refrigerador C_1 C_2 o C_3 respectivamente, constando dicho refrigerador, por ejemplo de un generador de vapor calentado por los gases de reacción calientes de modo que utilice el exceso de calor contenido en dichos gases. Toda la cantidad de oxígeno necesaria para la reacción es suministrada al horno A a través del tubo s, mientras que el amoníaco es suministrado a través de un tubo principal a y tubos ramificados a_1 a_2 y a_3 respectivamente conectados cada uno a uno de los hornos A_1 A_2 y A_3 respectivamente, siendo regulado el gas suministrado por medio de válvulas k_1 k_2 y k_3 respectivamente en la forma deseada, por ejemplo de tal modo que sean suministradas cantidades iguales de amoníaco a todos los hornos. Desde el refrigerador C_1 la mezcla gaseosa enfriada es transportada a través de un tubo p_1 a la parte inferior del horno A_2 y desde este horno A_2 la mezcla gaseosa es transportada a través del enfriador C_2 y un tubo p_2 a la parte inferior del horno A_3 . Desde este último la mezcla gaseosa pasa a través del refrigerador C_3 y un tubo p_3 a un refrigerador D de material resistente a los ácidos en el cual el gas es enfriado proxímanamente a la temperatura ambiente y el ácido nítrico es condensado más o menos completamente. Los gases restantes son entonces conducidos a un sistema de absorción F el cual en forma bien conocida puede constar de una torre llena de un material resistente a dos ácidos en la cual el ácido nítrico débil o agua es obligado a fluir hacia abajo y en donde el óxido nítrico y los gases nitrosos son convertidos en ácido nítrico por medio del oxígeno y el agua presente en la mezcla gaseosa.

Bajo las circunstancias descritas, la reacción en el horno A_1 se verifica con arreglo a la fórmula



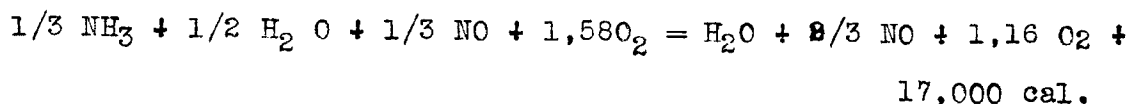


y la elevación de temperatura en el horno A puede ser calculada que es

$$t_3 = \frac{17000 \times 0,9}{(0,5 + 0,35 + 1,58) \times 7,5} = 850^\circ \text{ C.}$$

La temperatura del gas que escapa del horno A₁ sera proxima- mente 870° C si el gas suministrado a dicho horno tiene una tempe- ratura de unos 20° C. Dichos gas es enfriado entonces en el refri- gerador o generador de vapor C₁ a una temperatura por ejemplo de 350° C. No es conveniente enfriar el gas demasiado porque el óxi- do nitrico comienza entonces a recoger oxigeno y a ser convertido en gases nitrosos los cuales reaccionan parcialmente con al amonia- co para formar nitrito de amonio, el cual a su vez es mas o menos completamente descompuesto en nitrogeno libre y agua, reacciona parcialmente con el agua presente en la mezcla gaseosa para formar ácido nitrico el cual ataca y destruye el aparato.

Por medio de la adición aun de 1/3 NH₃ de una temperatura de unos 20° C a la mezcla gaseosa cuando esta es conducida al inte- rior del horno A₂ se hace descender la temperatura a unos 300° C y a dicha temperatura la mezcla gaseosa viene a estar en contacto con el lecho catalizador B₂. Para esta fase o grado de oxidación la formula de reacción será



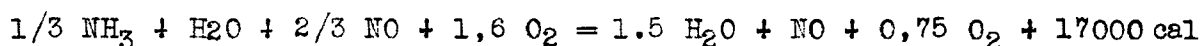
y la elevación de temperatura será

$$t_4 = \frac{17000 \times 0,9}{(1,0 + 0,67 + 1,16) \times 7,5} = 720^\circ \text{ C}$$

Los gases que escapan del horno C₂ tienen asi una temperatura de unos 1020° C. Dichos gases son entonces enfriados en el refri- gerador C₂ a unos 350° C despues de lo cual son introducidos en el



horno A₃ junto con el último tercio del amoniaco que tiene una temperatura de unos 20° C. La mezcla gaseosa resultante obtiene una temperatura de unos 300° C. La oxidación en el horno A₃ se verifica con arreglo a la formula



y la elevación de temperatura puede estimarse que es

$$t_5 = \frac{17000 \times 0,9}{(1,5 + 1,0 + 0,75) \times 7,5} = 630^\circ\text{C}.$$

Los gases que escapan del horno A₃ tendran asi una temperatura de unos 930° C/ Dichos gases son enfriados en el refrigerador C₃ a una temperatura por ejemplo de 250° C y luego en el refrigerador D como antes se ha dicho a una temperatura correspondiente proxicamente a la temperatura ambiente en el local y son condensados en dicho refrigerador y en el sistema de absorción F en ácido nitrico.

Añadiendo el amoniaco como antes se ha descrito y ejecutado la oxidación del mismo por grados o fases mientras se enfrian los gases despues de cada grado, la temperatura que resulta de cada grado de oxidación puede ser mantenida per debajo de cualquier valor que se desee. La temperatura no excedera en ningún grado esencialmente de 1.000° C en cuanto a que la pérdida por descomposición del oxido nitrico aumenta rapidamente a temperaturas mas elevadas de 1.000° C. Generalmente es suficiente ejecutar la reacción en 3 grados o fases pero por supuesto es tambien posible emplear 4,5 o mas grados y si se desea tambien solamente 2 grados no es necesario por supuesto ni aun conveniente, el emplear x fases o grados suministrar exactamente $\frac{1}{x}$ del amoniaco en cada fase. Tampoco es necesario enfriar los gases despues de cada grado exactamente a la misma temperatura. Generalmente es mas conveniente distribuir el amoniaco algo desigualmente en los diferentes grados



o fases y /o regular la refrigeración despues de cada grado de tal manera que las temperaturas resultantes despues de los diferentes grados de reacción sea proximamente igual. El invento sin embargo no esta limitado a ello sino que abarca tambien los casos en los que son empleadas temperaturas diferentes en los distintos grados. En el ejemplo anterior se suponía que el amoniaco era suministrado gradualmente a toda la cantidad del oxigeno, pero tambien es posible suministrar el oxigeno por grados a toda la cantidad de amoniaco.

Ademas de esto en el ejemplo anteriormente descrito fue supuesto que toda la cantidad de oxigeno necesaria para la oxidación del amoniaco en oxido nitrico y agua y la conversión del oxido nitrico en ácido nitrico fue verificada ya en el primer grado de oxidación. Esto sin embargo no es necesario sino que es tambien posible si se desea, suministrar la cantidad de oxigeno que solo sea necesaria para la oxidación del amoniaco en oxido nitrico y agua. En este último caso, suministramos despues, es decir directamente dentro del sistema de absorción, la cantidad de oxigeno necesario para la completa oxidación del oxido nitrico en anhídrido nitrico (N_2O_5) o ácido nitrico (HNO_3). Preferimos sin embargo suministrar desde el principio, no solamente la cantidad de oxigeno necesaria para la oxidación del amoniaco sino tambien un pequeño exceso de oxigeno para asegurar que toda la cantidad de oxido nitrico sea convertida en ácido nitrico.

En una gran instalación consistente en muchos hornos catalizadores es preferible realizar el invento como está representado en la fig. 2. Tambien en esta modificación se supone que la oxidación es ejecutada en 3 grados o fases y que el amoniaco es suministrado por grados mientras que el oxigeno es suministrado en primer grado en una cantidad de oxigeno suficiente para oxidar toda la cantidad de amoniaco en ácido nitrico. Para cada grado de oxidación es provista una bateria de cinco hornos A_1 A_2 A_3 conectados



en paralelo. Delante de cada grupo de hornos es provista respectivamente una cámara mezcladora G_1 G_2 o G_3 en la cual el amoniaco suministrado es mezclado con el otro gas antes de su introducción en el horno catalizador. Los refrigeradores C_1 C_2 y C_3 estan separados del horno catalizador y su número no necesita ser igual al número de hornos de cada grupo sino que es adaptado a las necesidades. Las temperaturas son reguladas durante la operación esencialmente en la misma forma que la descrita anteriormente con referencia a la fig. 1. El refrigerador D y el sistema de absorción F son o pueden ser dispuestos en la misma forma que en la fig. 1.

Como el gas que escapa de la instalación de oxidación consta esencialmente de una mezcla de vapor oxido nitrico y oxigeno proximately en las proporciones que son necesarias para producir anhídrido nitrico o ácido nitrico (N_2O_5 o HNO_3 respectivamente), el ácido nitrico es formado muy rápidamente en el refrigerador D y el sistema de absorción F de modo que es suficiente un sistema de absorción mas bien pequeño y es obtenido un ácido nitrico muy concentrado. Por medio de la provisión de un intenso enfriamiento del refrigerador D seria aun posible suprimir el sistema de absorción F.

N O T A.

Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad e invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

1.) Método para oxidar amoniaco por medio de oxigeno o mezclas gaseosas ricas en oxigeno, caracterizado porque la oxidación es ejecutada por grados o fases con enfriamiento intermedio.

2.) Método según la conclusión 1, caracterizado porque a la



cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación es añadida por grados la cantidad correspondiente de amoníaco siendo oxidada cada cantidad de amoníaco añadida y la mezcla gaseosa resultante siendo enfriada antes de que haya sido añadida la cantidad inmediata de amoníaco.

3.) Método según las conclusiones 1 y 2, caracterizado por que en el primer grado de oxidación es suministrada por lo menos tal cantidad de oxígeno como sea necesaria para la oxidación de toda la cantidad de amoníaco en óxido nítrico y agua.

4.) Método según las conclusiones 1 y 2, caracterizado por que en el primer grado de oxidación es añadida por lo menos tal cantidad de oxígeno como sea necesaria para la oxidación de toda la cantidad de amoníaco en ácido nítrico.

5.) Método según la conclusión 1, caracterizado porque a la cantidad de amoníaco que ha de ser oxidada es añadida por grados o fases la cantidad correspondiente de oxígeno, siendo el amoníaco oxidado por grados por medio de los varios suministros de oxígeno y la mezcla gaseosa resultante siendo enfriada antes de hacer el suministro inmediato de oxígeno.

6.) Método según las conclusiones 1 a 5, caracterizado por que la temperatura final en cada grado o fase de oxidación es mantenida, por medio de una elección adecuada del número de grados de oxidación y regulando el enfriamiento intermedio, por debajo de un máximo de unos 1.000° C.

7.) Método según las conclusiones 1 a 5, caracterizado por que por medio de una distribución adecuada del gas que ha de ser suministrado a los varios grados de oxidación o regulando el enfriamiento inmediato o por medio de estas dos medidas combinadas, es regulada la temperatura de reacción de tal manera que será esencialmente igual en todos los grados de reacción.

8.) Aparato para la ejecución de los métodos según las conclusiones 1 a 7, caracterizado por una pluralidad de hornos para la



- 11 -

oxidación del amoniaco combinado con un numero de grupos conectados en serie, consistente cada grupo en uno o varios hornos conectados en paralelo, cámaras mezcladoras delante de cada grupo de hornos y refrigeradores despues de cada grupo de hornos, medios de distribución y reguladores para suministrar uno de los gases de reacción a las diferentes cámaras mezcladoras en cantidades reguladas y medios para suministrar el otro gas de reacción a la cámara mezcladora delante del primer grupo de hornos de oxidación.

9.) Método perfeccionado para oxidar el amoniaco.- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con los dibujos que a la misma se acompañan.

Consta esta memoria de once páginas foliadas y escritas por una sola cara.

Madrid, a 26 de Enero de 1926.

Leocadio López y López

P.P.=

I



Fig. 1.

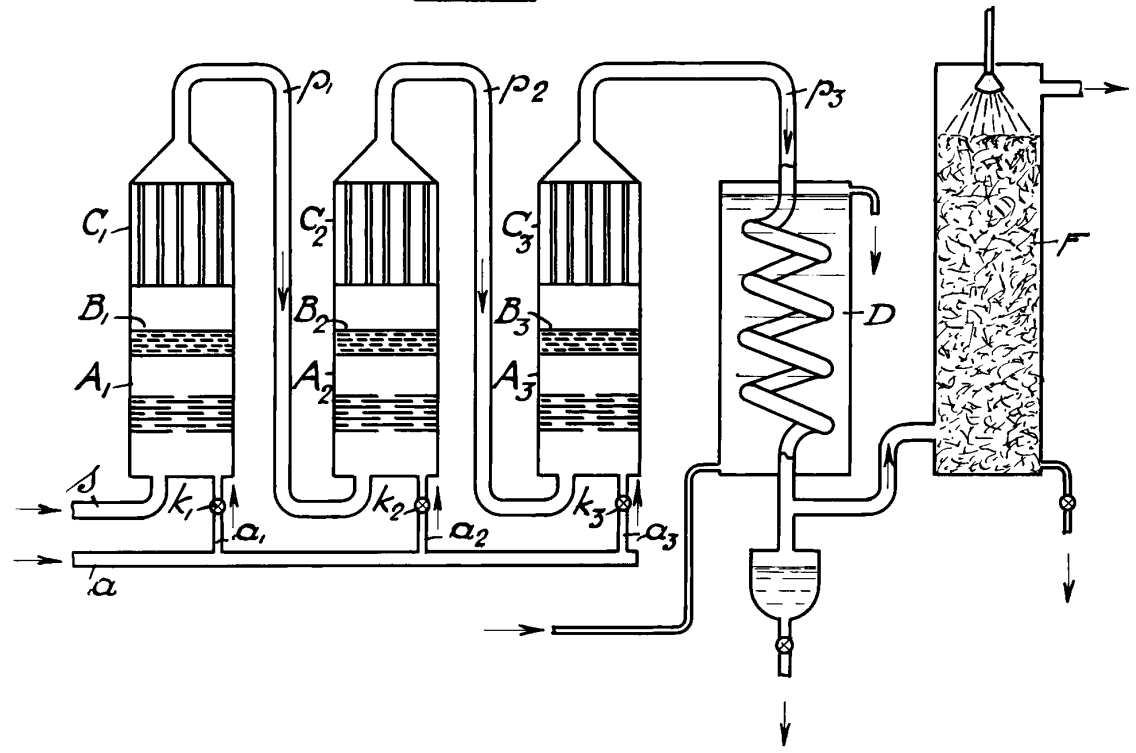
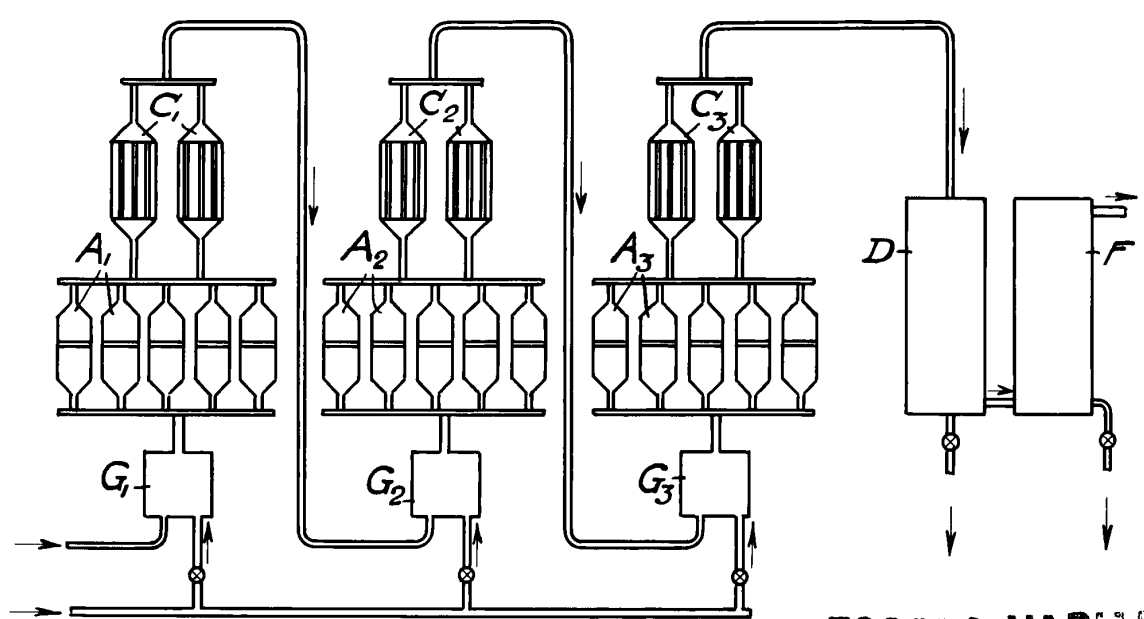


Fig. 2.



ESCALA VARIABLE
LEOCADIO LÓPEZ
P. P.

Manuel de Soto

Spanien.