



187766

9 ABR. 1949

187766

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de DE DIRECTIE VAN DE STAATSMIJNEN IN LIMBURG, actuando para y en nombre del Estado de Holanda, entidad Holandesa, establecida en 2, van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO, CON EL APARATO CORRESPONDIENTE, PARA EL TRATAMIENTO DE GASES NITROSOS QUE CONTIENEN VAPOR DE AGUA".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Al preparar ácido nítrico, es preciso refrigerar los gases nitrosos calientes que contienen vapor de agua, formados por la combustión de amoníaco, y libertarlos por condensación del agua excesiva antes de que tenga lugar en gran medida la oxidación del óxido de nitrógeno a dióxido

5



R. 1949

1 87766

de nitrógeno, porque, durante la absorción que sigue a esta oxidación, se tiende a obtener un ácido lo más concentrado posible. Si no se extrae vapor de agua, o bien se extrae demasiado poco de la mezcla gaseosa, este vapor de agua hará disminuir entonces la concentración del ácido final. Si se condensa el vapor de agua en una fase de la producción en la cual la formación de dióxido de nitrógeno ya está avanzada, se formará ácido nítrico durante esta condensación, incluso si el contenido en  $\text{NO}_2$  no es sino pequeño, de modo que el contenido en gases nitrosos de la mezcla gaseosa se reduce, lo que es, naturalmente, molesto para la obtención de un ácido final lo más concentrado posible. Entonces se cuida de la primera condición para la obtención de un ácido lo más concentrado posible, a saber, un contenido lo más elevado posible en  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  en el gas. Se tenderá entonces a alcanzar un óptimo en el que durante la refrigeración se extrae en la medida de lo posible el agua con un contenido lo menor posible en ácido nítrico.

Lo más a menudo ha sido satisfactorio un contenido de 5 a 10% en  $\text{HNO}_3$  en el condensado que se obtiene durante la refrigeración.

Se puede obtener un resultado mejor si se hace la refrigeración según el método descrito en la Patente de invención holandesa número 52.539. Según este método, el gas caliente recorre en dirección ascendente un refrigerante previo que refrigera hasta una temperatura un poco más elevada que el punto de rocío y luego recorre un condensador en dirección descendente.



R. 1949

1 87766

En este condensador el condensado pasa rápidamente hacia abajo bajo la influencia de la corriente de gas y la duración del contacto entre el condensado y el gas es, por tanto, bastante pequeña, en todo caso considerablemente mejor que en el principio de contra-corriente, en que el condensado sería frenado por la corriente de gas. La ejecución exacta de estos refrigeradores no se explica en esta patente de invención y sin embargo es ésta la que da resultados favorables, a saber, un condensado que no contiene más que  $2\frac{1}{2}\%$  de ácido. En la práctica, se asegura un volumen de gas muy pequeño y, por consiguiente, una velocidad muy grande de gas en la superficie necesaria de refrigeración haciendo pasar hacia abajo el gas por un gran número de delgados tubos de refrigeración. La permanencia del gas es entonces muy corta, de modo que durante la refrigeración no se forma sino poco  $\text{NO}_2$  y sólo puede ser absorbido poco  $\text{NO}_2$ . Los tubos de refrigeración se encuentran entonces en un espacio a través del cual pasa el agua.

El empleo de estos refrigeradores presenta algunas dificultades. Por ejemplo, no se les puede emplear más que si se dispone de agua refrigerante muy clara. Porque en los depósitos de agua, atravesados por tubos, se encuentran naturalmente rincones muertos en los cuales se producen atascamiento y corrosión. Además, es imposible llegar a estos sitios a consecuencia de la construcción complicada. Otro inconveniente importante consiste en que el precio del refrigerador es muy elevado a consecuencia del gran número de largos tubos. Un dispositivo de refrigeración que posea,



BR. 1949

1 87766

por ejemplo, una capacidad de gas de 750 Kg mol por hora y una temperatura final del gas de 50°C con un contenido restante de vapor de agua de 7% y un condensado de 2 1/2% debe tener tubos de una longitud total de 10.500 metros y un diámetro de 22/18 mm. Además, esta construcción causa necesariamente una gran resistencia de los gases. En el refrigerador en cuestión esta resistencia no es menor de una presión de mercurio de 70 mm. Esto determina una pérdida de energía y, por consiguiente, grandes gastos de explotación. Ahora bien, el presente invento tiene por objeto un método mejorado de refrigeración en que se han evitado los inconvenientes citados. El invento se refiere, por tanto, a un procedimiento para refrigerar gases nitrosos que contienen vapor de agua y se caracteriza por el hecho de que los gases son conducidos a través de un refrigerador dispuesto horizontalmente con elementos refrigerantes que están dispuestos verticalmente.

En primer lugar se obtiene la ventaja de que el agua atraviesa los elementos refrigerantes, con preferencia tubos, en los cuales hay mucho menos peligro de atascamiento y de corrosión. Además, la refrigeración parece ser mucho más efectiva al atravesar verticalmente los elementos de refrigeración, de modo que se puede uno contentar con más o menos 1/3 de la superficie de refrigeración necesaria. Por esto, el precio del refrigerador será considerablemente menor.

La resistencia de tal refrigerador es al mismo tiempo mucho menor, en primer lugar a consecuencia de la pequeña superficie de refrigeración y además porque los gases atraviesan los elementos refrigerantes y no están obligados



1 87766

a recorre los tubos delgados. Esta resistencia es, por ejemplo, de  $1/6$  de la resistencia de los refrigeradores según la patente holandesa citada. Los gastos de energía necesarios son, pues, considerablemente menores.

5                    La permanencia del gas es, por tanto, más larga, a pesar del hecho de que la refrigeración más eficaz permite construir el refrigerador más corto, pero esto no lleva a la formación de un condensado más concentrado porque después de la formación se priva en seguida al condensado,  
10 a consecuencia de la construcción vertical, de los elementos refrigerantes, del contacto con la corriente de gas, de modo que no tiene apenas ocasión de reaccionar con el  $\text{NO}_2$ .

                  Ha ocurrido que un refrigerador según el invento, con la misma capacidad de gas y la misma concentración  
15 del condensado que el refrigerador conocido mencionado, pero también con tubos de 22/18 mm. con una longitud total de 3500 metros, tiene un gas final con más o menos 3% de vapor de agua y una temperatura de unos  $35^\circ\text{C}$ , con una resistencia de gas de más o menos 10 mm. de presión de mercurio. También  
20 la misma refrigeración total ha sido, pues, mejorada. Aunque el contacto entre el condensado, que se ha acumulado sobre el fondo del refrigerador, y la corriente de gas, es menos importante que el contacto entre el condensado sobre los elementos refrigerantes y la corriente de gas, se prefiere sin embargo asegurar una evacuación rápida del condensado fuera del refrigerador, por ejemplo, haciendo inclinar  
25 un poco este refrigerador. Con preferencia se hará salir el condensado hacia el lado de entrada del refrigerante.



1949

1 87766

A causa de la alta temperatura del gas en este lugar, el gas no contiene más que una pequeña cantidad de  $\text{NO}_2$ , de modo que no interesa una absorción del gas.

5 Se prefiere construir el refrigerador de tal manera que la longitud del haz de los elementos refrigerantes no sea mayor, o bien, que sea un poco mayor que la dimensión transversalmente a esta dirección. Incluso si, al calcular el refrigerador económicamente más ventajoso, se obtuviera en algunos casos un modelo que tuviera su mayor dimensión  
10 en la dirección del gas, sería preciso entonces tomar en consideración que en este procedimiento la velocidad del gas es la mayor. Como es deseable que la velocidad del gas sea mantenida a una distancia segura de la velocidad de vaciado - es decir, la velocidad a la que el condensado es retirado de  
15 los elementos refrigerantes por el soplado del gas, cuya velocidad depende al mismo tiempo de la forma de los elementos refrigerantes - el refrigerador más corto tiene la preferencia. Es preciso observar que la relación dada vale para una sección cilíndrica o cuadrada. Para una sección oblonga que,  
20 por consideraciones de otra índole, es poco práctica, se puede comparar la longitud a la raíz de la superficie de la sección.

El invento, naturalmente, no queda limitado a la refrigeración de los gases procedentes de la combustión catalítica del amoníaco, sino que comprende también la refrigeración de los gases nitrosos que contienen vapor de agua que se formen de cualquier otro modo.  
25

El método de refrigeración según el invento



1949

1 87766

hace al mismo tiempo posible una mejora en la preparación del ácido nítrico según el método de compresión.

Según este método de preparación descrito en la patente holandesa número 26.884, los gases nitrosos, formados por combustión de amoníaco a presión atmosférica, después del desprendimiento del agua en exceso, con lo cual se forma al mismo tiempo ácido nítrico, son comprimidos y luego oxidados por y (o) después de la oxidación. Este procedimiento exige que el gas, después de la compresión, contenga todavía grandes cantidades de vapor de agua, puesto que el compresor se calienta a causa de la compresión y es preciso enfriarlo. Esto se hace por inyección de agua, respectivamente de ácido nítrico, y por esto el vapor de agua es introducido en el gas caliente que sale del compresor, con el resultado ya mencionado. Hasta ahora, no se ha apreciado el hecho de que, después de la compresión, era preciso también prestar atención a la condensación. Los grandes gastos de los refrigeradores empleados hasta ahora no hacían factible el montaje de un refrigerador especial. En lugar de éste, se empleaba normalmente un permutador de calor después del compresor, a fin de calentar los gases residuales antes de que estos fueran conducidos hacia la turbina que acciona también el compresor.

Según el invento, se refrigeran en la forma descrita los gases calientes procedentes del compresor. Sin embargo, es muy importante una refrigeración rápida a consecuencia de la presión parcial aumentada de  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$  por lo cual la velocidad de oxidación es muy favorecida.

Por consiguiente, no es posible hacer permutar



BR. 1949

1 87766

el calor entre los gases citados y los gases residuales puesto que de este modo no se puede satisfacer la condición de mantener bastante corta la permanencia de los gases entre los compresores y la cámara de oxidación, de modo que el condensado en el refrigerante no obtenga una concentración intolerantemente elevada. Con preferencia se desplaza entonces el permutador de calor hasta delante del lado de aspiración del refrigerador. Dispuesto delante del lado de aspiración, el problema citado carece de importancia porque los gases entran con una temperatura tan elevada que, prácticamente, no se forma  $\text{NO}_2$ .

Con preferencia, se combina el permutador de calor con el refrigerador de los gases calientes para formar un todo. La totalidad del haz combinado de los tubos, no es, preferentemente, sino poco más largo que la dimensión transversalmente a esta dirección del refrigerador.

Como en el permutador de calor no se produce condensación y la temperatura sigue siendo todavía elevada, de modo que no se forma casi  $\text{NO}_2$  y, por consiguiente, ácido nítrico, la relación en cuestión puede tomarse un poco mayor, por ejemplo,  $1/3$  que para un refrigerador aparte sin permutador de calor en el que con preferencia la longitud no rebasa más de 10% la dimensión tomada transversalmente a esta dirección.

Es preferible disponer los tubos del permutador de calor paralelamente a los del refrigerador. Del lado de presión, tal refrigerador puede ser construido más pequeño que del lado aspiración. Para la conversión de la misma



1 87766

cantidad de gas como en el ejemplo dado con aire suplementario se tiene necesidad de 1200 metros de tubos en que la temperatura del gas baja de 90 a 50°C.

El condensado formado en este procedimiento, es naturalmente, considerablemente más concentrado, por ejemplo, de 20%.

A título de ejemplo, el invento será explicado con ayuda del dibujo anejo cuya figura 1 representa un refrigerador de los gases calientes y la figura 2 da un esquema para la preparación de ácido nítrico según el invento.

En la figura 1 los gases entran en 1 en el refrigerador a fin de ser refrigerados entre los tubos verticales 2 por los cuales pasa agua.

El condensado que baja a lo largo de los tubos pasa sobre el fondo 3 hacia el punto más bajo del refrigerador. Para este fin se dispone el refrigerador en una posición un poco inclinada. El condensado es extraído en 4.

En la figura 2, los gases procedentes de la combustión de amoníaco entran en la caldera de recuperación 5 a fin de ser enfriados luego en 6 en la combinación permutador de calor-refrigerador de los gases calientes, 7, y de ser libertados del agua en exceso. En el primer compartimento 7a, el gas es refrigerado por el gas residual procedente de los vasos de absorción 13 y que es calentado, por ejemplo, hasta 150°C, cuyo gas caliente manda luego la turbina 8a, del turbo-compresor 8. Para una carga de 750 Kg mol a la hora con 0.94 at. de sobrepresión, la temperatura de los gases nitrosos en los permutadores de calor baja de 250 hasta 125°C. En el



1949

187766

compartimento de refrigerador siguiente que sirve de condensador y que contiene 3500 metros de tubos por los cuales pasa agua, la temperatura baja hasta 35°C. A la carga y la composición de los gases dadas se les extrae 1800 Kgs. de agua y 37 Kgs. de  $\text{HNO}_3$  por hora, que son retirados en 7c. Las composiciones de los gases se representan en la Tabla I.

TABLA I

	Antes de 7b	Después de 7b
$\text{N}_2$	65.2	74.8
$\text{NO}$	9.2	9.5
$\text{NO}_2$	-	0.9
$\text{O}_2$	10.1	11.1
$\text{H}_2\text{O}$	15.5	3.7

En el compresor 8b se comprime ahora el gas, inyectando ácido nítrico diluido, a 3.5 at. de sobrepresión, después de lo cual se le añade en 9 la cantidad necesaria de aire suplementario. La temperatura se eleva a 160°C. El gas es inmediatamente refrigerado en el refrigerante 10 que tiene 1200 metros de tubos, por los cuales pasa agua. En estos tubos, la temperatura baja hasta 50°C al paso que se desprenden a la hora 480 Kgs. de agua y 120 Kg. de  $\text{HNO}_3$  los cuales son retirados en 10a.

Los gases que entran en las torres de oxidación 11 y 12 son refrigerados en ellas y conducidos luego a los vasos de absorción 13, de los cuales se extrae en 14 el gas residual que es conducido a la chimenea por medio del



1949

1 8 7 7 6 6

permutador de calor 7a y la turbina 8a. En 15 se obtiene ácido nítrico de 60% como producto final.

5 Naturalmente, es preciso que los refrigerantes según el invento estén contruídos de material resistente al ácido nítrico, por ejemplo, acero al cromo-níquel.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 2 de Agosto de 1948, bajo el número 141.721, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 - O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º. - Un procedimiento para la refrigeración de los gases nitrosos que contienen vapor de agua, caracterizado porque los gases son conducidos a través de un refrigerador dispuesto horizontalmente que tiene elementos refrigeradores dispuestos verticalmente, con preferencia, tubos.

20 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque el condensado, goteando hacia abajo a lo largo de los elementos refrigeradores, es obligado a correr hacia el lado caliente del refrigerador, de donde es extraído.



R. 1949

1 87766

5 3<sup>o</sup>. - Un procedimiento para la preparación de ácido nítrico, en el que los gases formados por combustión de amoníaco a presión atmosférica son comprimidos antes de que los óxidos de nitrógeno sean convertidos en ácido nítrico, caracterizado porque los gases son enfriados según se reivindica en el punto 1<sup>o</sup>, después de ser comprimidos y antes de que entren en las cámaras de oxidación.

10 4<sup>o</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 3<sup>o</sup>, caracterizado porque se hace permutar calor entre el gas residual de la absorción y el gas caliente, antes de que éste sea enfriado del lado aspiración del compresor.

15 5<sup>o</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 4<sup>o</sup>, caracterizado porque la permutación de calor tiene lugar conduciendo el gas caliente a través de un refrigerador principalmente dispuesto horizontalmente y porque el gas residual atraviesa elementos refrigerantes los cuales están dispuestos verticalmente en este refrigerador

20 6<sup>o</sup>. - Un dispositivo para la preparación de ácido nítrico, caracterizado por un refrigerador horizontal provisto de elementos refrigeradores verticales, con preferencia tubos, en la conducción del gas después de la combustión, eventualmente después de intercalación de una caldera de recuperación.

25 7<sup>o</sup>. - Un dispositivo para la preparación de ácido nítrico según el método de compresión, caracterizado por un refrigerador horizontal provisto de elementos refrigeradores verticales, con preferencia tubos, en la conducción de gas que sigue directamente al compresor.



1949

1 87766

5 8<sup>o</sup>. - Un dispositivo según se reivindica en los puntos 6<sup>o</sup> y 7<sup>o</sup>, caracterizado por un permutador de calor, dispuesto directamente en la conducción de gas delante del refrigerador horizontal del lado de aspiración del compresor, dispositivo cuyos elementos refrigerantes están construidos en la conducción de gas desde los vasos de absorción a la turbina.

10 9<sup>o</sup>. - Un dispositivo según se reivindica en el punto 8<sup>o</sup>, caracterizado porque los elementos refrigerantes están dispuestos verticalmente al paso que el permutador de calor está colocado en posición horizontal.

15 10<sup>o</sup>. - Un dispositivo según se reivindica en los puntos 8<sup>o</sup> y 9<sup>o</sup>, caracterizado porque el permutador de calor y el refrigerador están construidos como un todo.

20 11<sup>o</sup>. - Un refrigerador, respectivamente un refrigerador-permutador de calor compuesto de un vaso, con preferencia cilíndrico, que tiene en los lados opuestos aberturas de entrada y de salida dispuestas centralmente para una corriente de gas que llena el elemento refrigerador y que tiene elementos refrigeradores, con preferencia tubos, dispuestos transversalmente sobre la dirección de la corriente de gas, en que la longitud del haz de los elementos refrigeradores no es - o bien no es sino un poco - mayor que la dimensión del haz transversalmente a esta dirección.

25 12<sup>o</sup>. - Un procedimiento, con el aparato correspondiente, para el enfriamiento de gases nitrosos que contienen vapor de agua.



9 ABR. 1949

187766

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas y la presente escritas por una sola cara.

Madrid, - 9 ABR. 1949

P. A.

Alberto de Elizaburu

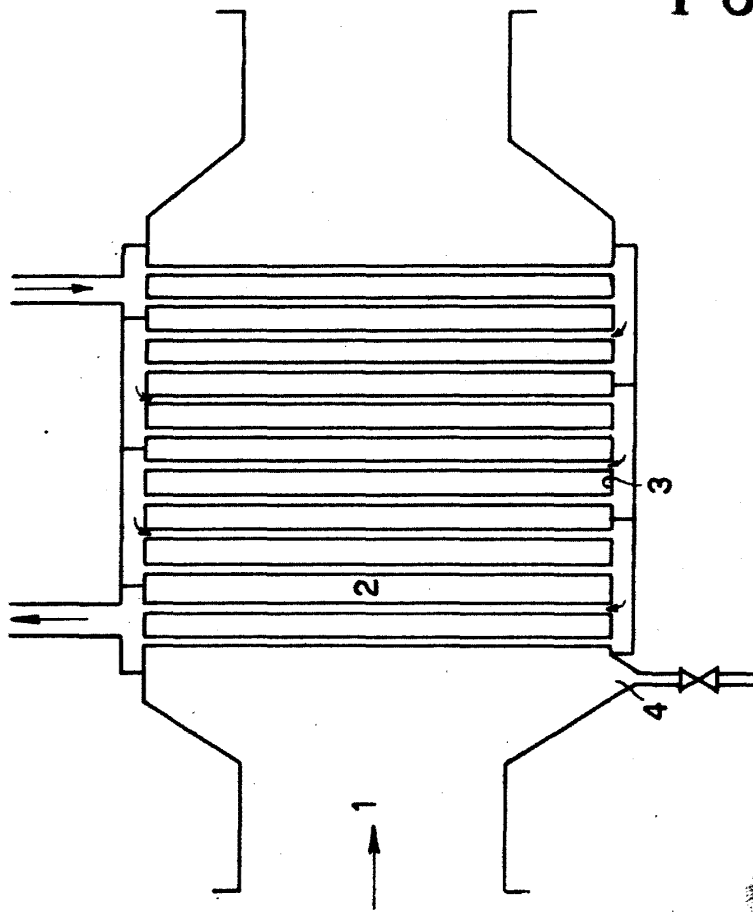
Por Poder

ESCALA VARIABLE.- DE DIRECTIE VAN DE STAATSMIJNEN IN LIMBURG, actuando para y en nombre del Estado de Holanda.- I/I-p



187766

FIG.1



P. A.  
Alberto de Elizaburu  
Por Poder

ESCALA VARIABLE.- DE DIRECTIE VAN DE STAATSMIJNEN IN LIMBURG,  
 actuando para y en nombre del  
 Estado Holanda.- II/II.-

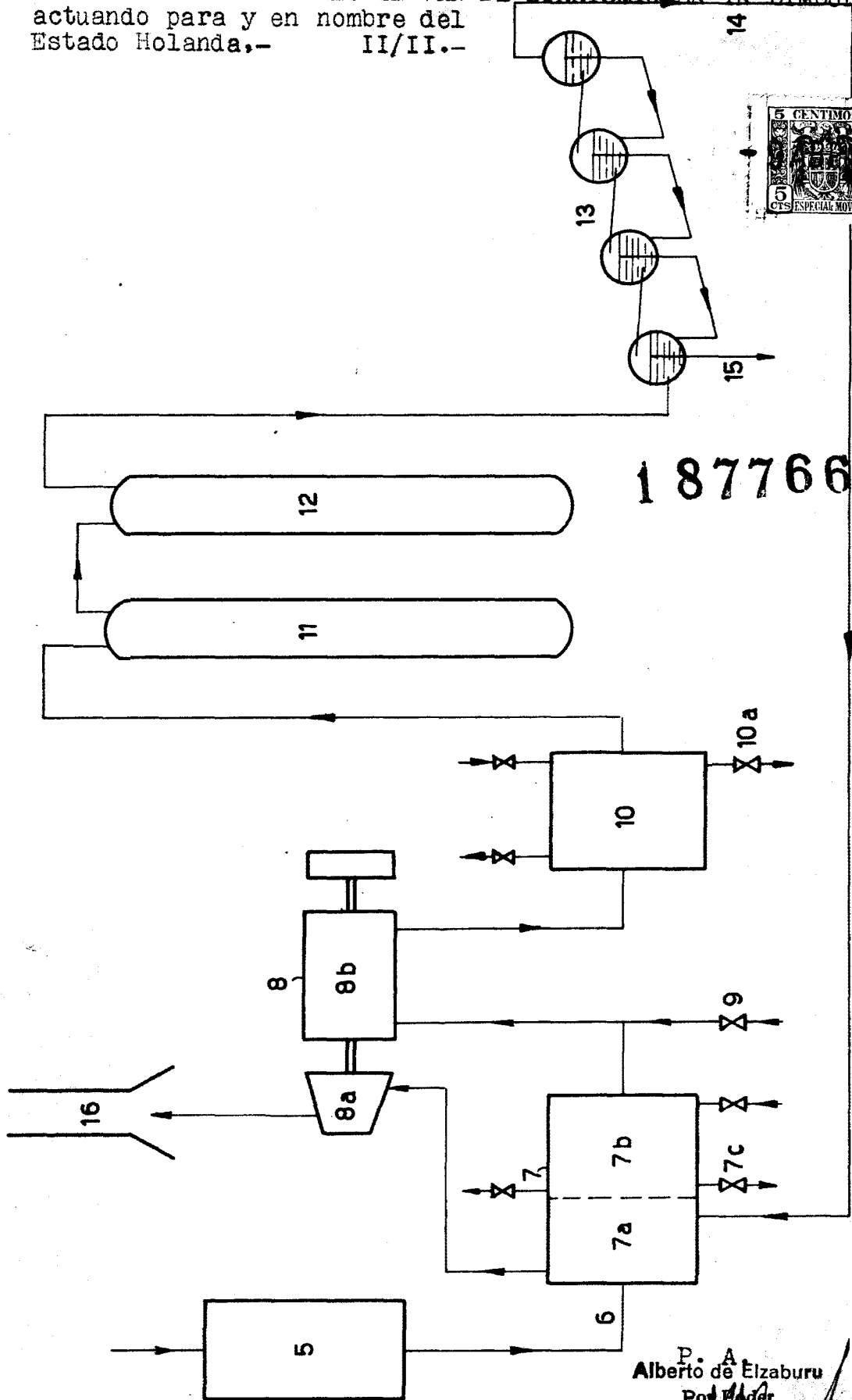


FIG. 2

P. A.  
 Alberto de Elzaburu  
 Por Poder



049