

327046



P - 32.136

Case 1113

327046

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 23 de mayo de 1.966 con el núm. 327.046
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad,
norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des
Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR OXIDOS DE NITRO-
GENO DE UNA CORRIENTE GASEOSA DE DESECHO QUE LOS
CONTIENEN"

=====

La presente invención se refiere a la purifica-
ción de la corriente de gas de desecho, o gases de cola,
que salen de una instalación productora de ácido. El sis-
tema es particularmente aplicable al tratamiento de la
5 corriente de gas de desecho de una instalación de ácido
nitríco, así como al tratamiento de la corriente descar-
gada de una instalación productora de ácido sulfúrico en
cámaras de plomo, donde normalmente se pierden pequeñas
cantidades de óxidos de nitrógeno junto con dióxido de
10 azufre. La invención efectúa un perfeccionamiento sustan-

327046



cial del rendimiento en las instalaciones de ácido nítrico.

Actualmente, la mayoría del ácido nítrico se está produciendo por oxidación de amoníaco. En este tipo de instalación, la corriente de amoníaco oxidado, enfriada, se somete a una operación final de absorción con agua, en una columna de absorción enfriada, para provocar la producción de ácido nítrico. Los óxidos de nitrógeno no absorbidos en la columna de absorción se pierden del sistema, normalmente, junto con la corriente de gas de desecho (la antes mencionada corriente de "gas de cola") que sale de la columna de absorción. Típicamente, esta corriente de gas de desecho comprende, en volumen, aproximadamente de 0,1 a 0,5% de óxidos de nitrógeno mixtos, aproximadamente de 3 a 4% de oxígeno, y el resto de nitrógeno. En ausencia de tratamiento, estas pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno residuales provocarán la contaminación perjudicial de la atmósfera de las cercanías, incluyendo un visible penacho pardo debido al dióxido de nitrógeno que está presente en la corriente.

Se han utilizado diversos métodos para tratar el gas de cola; sin embargo, los gases se someten generalmente a un tratamiento catalítico para eliminar los óxidos, recuperando al mismo tiempo la energía térmica de la resultante corriente caliente, tratada catalíticamente. El sistema catalítico implica la descomposición de los óxidos de nitrógeno, haciendo pasar la corriente calentada de gas de cola, junto con una corriente de un combustible, tal como metano o gas natural, sobre un catalizador de paladio o platino, a una temperatura de reac-

327046



ción adecuada, que generalmente debe ser de al menos aproximadamente 260 a 315°C al entrar en el lecho catalítico. El sistema catalítico reduce al indeseado NO_2 hasta un valor del orden de 200 ppm (en peso), pero reduce la totalidad de los óxidos de nitrógeno hasta tan solo aproximadamente de 1000 a 2000 ppm. Son difíciles de conseguir menores concentraciones de óxidos, a no ser que se disponga también de medios para eliminar el oxígeno presente en la corriente de descarga, el cual induce normalmente la formación de más óxidos, por combinación con el nitrógeno libre presente en la corriente.

En relación con el sistema de producción de ácido sulfúrico en cámaras de plomo, donde la corriente gas de cola contiene tanto óxidos de nitrógeno como dióxido de azufre, también se ha utilizado un sistema catalítico para reducir la corriente de gas de desecho. El dióxido de nitrógeno (NO_2) de la corriente mixta de gas de desecho, se reduce generalmente a óxido nítrico (NO) incoloro; sin embargo, el dióxido de azufre pasa a trióxido de azufre, de forma que el resultado total es simplemente la sustitución del penacho pardo que sale de la instalación, por un penacho blanco.

Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un sistema que efectúa la eliminación perfeccionada de los óxidos de nitrógeno de la corriente de gas de desecho, al tiempo que proporciona mayor economía, por eliminación de los requisitos de combustible, y que aumenta los rendimientos de producto, por integración de la unidad de producción de ácido y la unidad de recuperación.

327046

7 JUL



La invención proporciona un sistema de purificación-recuperación para su uso en cualquier instalación de tratamiento, en el que los óxidos de nitrógeno se devuelven a la instalación, para mayor ventaja, aumentando así la eficacia de tal instalación. Por ejemplo, en una instalación de producción de ácido nítrico puede haber hasta 5%, o más, de mayor rendimiento de ácido, conservando sustancialmente todos los óxidos de nitrógeno dentro del sistema. En relación con las instalaciones de producción de ácido sulfúrico, puede haber recuperación y devolución de tanto los óxidos de nitrógeno como del dióxido de azufre, de forma que aumenta la producción de la instalación, tanto de ácido nítrico como de ácido sulfúrico.

Por tanto, la presente invención proporciona un método para eliminar óxidos de nitrógeno de una corriente de gas de desecho que los contiene, el cual comprende pasar dicha corriente a través de un lecho de partículas de carbono adsorbente, y efectuar en él la adsorción de dichos óxidos de nitrógeno en dichas partículas, interrumpir periódicamente el flujo de dicha corriente, y hacer pasar un medio fluido de desorción, caliente, a través de dicho lecho, a una temperatura de desorción, y separar así de las partículas los óxidos de nitrógeno adsorbidos.

En la recuperación de óxidos de nitrógeno de una instalación de ácido nítrico, es generalmente ventajoso utilizar una corriente de vapor de agua, a gran presión, como medio de desorción para los lechos de carbono adsorbente. En general, en las instalaciones de ácido nítrico se dispone de vapor de agua a 10 atm. de presión,

327046



y tal vapor de agua se puede usar para el medio de desorción. Los óxidos de nitrógeno recuperados se pueden devolver directamente a la columna de absorción de la instalación de ácido nítrico, con la corriente de alta presión, o, como alternativa, se pueden enfriar y condensar los óxidos de nitrógeno desorbidos y el vapor de agua, y bombear de nuevo a la columna de absorción los óxidos de nitrógeno arrastrados. Sin embargo, no se pretende limitar el medio de desorción al vapor de agua exclusivamente, ya que se puede usar ventajosamente una corriente de aire caliente para efectuar la desorción de los óxidos de nitrógeno de los lechos de carbono. Desde luego, normalmente se enfriará la corriente de aire calentado, que arrastra óxidos de nitrógeno desorbidos, antes de devolverla a la columna de absorción de la instalación de ácido nítrico, para evitar que se añada a la columna un calor no deseado.

El dibujo adjunto, y su descripción, ayudarán a explicar la presente invención, así como las características ventajosas del sistema integrado global.

Con referencia al dibujo, una corriente gaseosa, de producto de oxidación de amoníaco se introduce por la tubería 2 en una columna de absorción 1, tal como las que se pueden usar en una instalación de ácido nítrico, y allí se pone en contacto con una corriente de agua fría, que desciende en contracorriente, introducida por la tubería 3, con la válvula de control 4. Dicha corriente de agua absorbe los óxidos de nitrógeno contenidos en dicha corriente de producto de oxidación de amoníaco. La co-

327046



5 corriente de producto, ácido nítrico, se retira por la tubería inferior 5 y válvula 6, mientras que por el extremo superior de la columna se descarga una corriente de gas de cola, por la tubería 7. Normalmente se desecha esta corriente. Sin embargo, según el presente sistema perfeccionado, tal corriente de gas de cola se somete a tratamiento en un lecho de adsorción, de carbono activo, que se encuentra respectivamente dentro de las cámaras de adsorción 8 y 9. Se disponen al menos dos lechos o cámaras para poner en contacto la corriente de gas de desecho, con el fin de que pueda haber un tratamiento continuo, sometiéndose un lecho a desorción o regeneración, por contacto con una corriente adecuada de desorción, mientras el otro está en servicio de adsorción.

15 En la disposición que se muestra, la tubería 10, que tiene una válvula de control 11, sirve para introducir la corriente de gas en la cámara 8 y ponerla allí en contacto con un lecho 12 de carbono, subdividido y permeable. El lecho de carbono 12, cuando está formado por un volumen adecuado de carbono activo, adsorberá sustancialmente todos los óxidos de nitrógeno arrastrados en la corriente de gas de desecho, de forma que esta última se puede descargar del sistema sin que ello sea objetable para la atmósfera de las cercanías. La corriente de gas de cola limpia sale de la cámara 8 por la tubería 13, tubería 14 con válvula de control 15, y tubería 16,. Esta última puede descargar a la atmósfera, o se puede utilizar preferiblemente (por medios que no se muestran) como corriente de intercambio de calor para enfriar otras corrientes gaseosas del tratamiento, y quizá, eventualmente,

327046



se puede cargar a unos medios adecuados de expansión de gases, para generar así una energía útil.

En el flujo alternativo, cuando la cámara 8, con el lecho 12, está experimentando un ciclo de desorción, la corriente de gas de cola pasará por la tubería 17, con válvula de control 18, a la cámara 9, que contiene el lecho 19 de carbono adsorbente, para descargarla luego por la tubería 20, y tubería 21 que tiene una válvula de control 22, hasta llegar a la tubería 16 de descarga.

En los lechos de adsorción se pueden utilizar satisfactoriamente diversos tipos de carbono activo, para proporcionar gran eficacia en la separación de óxidos de nitrógeno. Sin embargo, se ha hallado que ciertos carbonos activos derivados del petróleo son particularmente adecuados para la adsorción de óxidos de nitrógeno, ya que pueden aceptar fácilmente de 10 a 30% en peso de óxidos de nitrógeno antes de someterlos a desorción.

La regeneración o desorción de los lechos de carbono activo se puede efectuar con diversos medios gaseosos calientes, por ejemplo, como se ha indicado antes, con vapor de agua a alta temperatura, o con aire caliente. La tubería 23 de vapor de agua, con la válvula 24, puede suministrar, por ejemplo, vapor de agua 10,2 atm, aproximadamente a 185°C, a la tubería 25, que tiene las válvulas 26 y 27. Cuando la cámara 8 está experimentando una regeneración, la válvula 26 estará abierta y la válvula 27 estará cerrada. También estará cerrada la válvula 11 de la tubería 10, de forma que la corriente de gas de cola se derivará por la tubería 17 a la cámara 9. Así, el vapor de agua caliente, desorbente, pasa a través del

327046



lecho 12 de carbono, separando y arrastrando del lecho los óxidos de nitrógeno, llevándolos por las tuberías 13 y 28, a través de la válvula de detención 29, a la tubería 30, que tiene una válvula de control 31. La corriente se puede enfriar en los medios 32 de intercambio de calor, y pasar luego a la tubería 33 que, a su vez, se conecta a un receptor 34 de condensado. Desde este último, la corriente mixta de condensado y óxidos de nitrógeno se puede llevar por la tubería 35 y válvula de control 36, hasta la bomba 37, y desde allí, por la tubería 38, a un nivel intermedio de la columna de absorción, 1, de la sección de producción de ácido nítrico.

En una disposición alternativa, de flujo simplificado, una corriente de desorción, de alta presión, que contiene óxidos de nitrógeno arrastrados, pasará directamente desde los lechos de carbono a la columna I de absorción. En este caso, la presión de la corriente será mayor que la presión de funcionamiento de la columna, mantenida dentro de la sección de absorción. Sin embargo, en general, la columna de absorción se mantiene lo más fría posible, de forma que generalmente no se considera buena práctica devolver directamente a la columna de absorción una corriente a alta temperatura.

En el funcionamiento alternativo, cuando el lecho 12 de carbono se está usando en el ciclo de adsorción y el lecho 19 está experimentando la desorción, la corriente de desorción se introduce en la cámara 9 por la válvula 27, abierta, de la tubería 25. Los óxidos de nitrógeno desorbidos arrastrados son llevados entonces desde la cámara 9, por las tuberías 20 y 39, a través de la válvula

327046



de control 40, para llegar a la tubería 30, refrigerante
32 y receptor 34 de condensado. En esta operación las
válvulas 18, 26, 22 y 29 estarán cerradas. Las válvulas
11, 15, 27 y 40 estarán abiertas, para acomodar los ci-
5 cios de adsorción y desorción para las cámaras apropia-
das.

Cuando se desea usar una corriente de aire ca-
lentado como medio de desorción, se suministra aire por
la soplante 41 y tubería 42, pasando a través del calen-
10 tador 43 de aire, y luego, por la tubería 44 y válvula
45, a la tubería 23, que está en comunicación con los le-
chos 12 y 19 de carbono. Se muestran unos medios adecua-
dos de quemador, 46, que reciben combustible por la tu-
bería 47, que contiene la válvula 43, conectados al calen-
15 tador 43 de aire, para proporcionar un calentamiento ade-
cuado, por llama directa, de la corriente de aire de re-
generación, hasta una temperatura del orden de 205°C. La
temperatura de la operación de desorción estará necesaria-
mente por encima de la temperatura crítica de aproximada-
20 mente 157°C, del dióxido de nitrógeno, y preferiblemente
será de al menos aproximadamente 177°C, para asegurar la
separación eficaz de los óxidos de nitrógeno de los le-
chos de adsorción. Cuando se utiliza la corriente de aire
caliente para la operación de desorción, el flujo alter-
25 nativo a través de los lechos independientes se efectua-
rá de la misma forma antes descrita en relación con el
uso de vapor de agua como gas de desorción. Sin embargo,
una corriente de desorción de aire caliente que arrastra
después de llegar a la tubería 30, pasará a través de la
30 tubería 49, que tiene una válvula de detención 50, a los

327046



medios 51 de intercambio de calor, y tubería 52, que a su vez se conecta a la columna 1 de absorción, para devolver a la unidad productora de ácido nítrico la corriente de aire enfriado con óxidos arrastrados.

5 El sistema de adsorción y recuperación de óxidos de nitrógeno, de la presente invención, permite sustancialmente aumentos del rendimiento en la instalación de producción de ácido. También hay ahorro del coste de combustible, que normalmente se gasta para efectuar una reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno, de forma
10 que se puede descargar a la atmósfera sin efecto perjudicial sobre el área vecina. Por ejemplo, cuando la corriente de gas de cola descargada por la tubería 7 lleva aproximadamente 0,5% de óxidos de nitrógeno, siendo de aproximadamente 14% de la introducción total de óxidos en la
15 columna de absorción, en la instalación de ácido habrá un aumento de rendimiento sustancialmente igual al 5%, o más, por recuperación de los óxidos que normalmente se descargan a la atmósfera.

20 En un diseño ilustrativo, según el sistema de eliminación-recuperación de óxido de nitrógeno, de la presente invención, se usarán dos lechos independientes de partículas de carbono, conteniendo cada uno de ellos aproximadamente 2265 kg de carbono, para efectuar la separación de los óxidos de nitrógeno de 990 m³/min de una corriente de gas de cola que contiene aproximadamente 0,5%
25 de óxidos de nitrógeno. Los datos anteriores se basan en un ciclo de regeneración de 30 min. La corriente de gas de cola estará generalmente a una temperatura baja, del orden de 18°C o menos, y a una presión de 5,8 a 6,8 atm.
30

327046



La separación de los óxidos se puede efectuar muy eficazmente hasta un nivel de tan solo 10 a 50 ppm, en la corriente tratada.

5 El carbono activo se puede usar dentro de diversos tipos de cámaras para poner en contacto, y se puede mantener en diversas configuraciones del lecho, pero generalmente no debe haber una profundidad del lecho mayor de aproximadamente 0,3 m, para no producir una pérdida de carga excesiva en el flujo de la corriente. El presente
10 dibujo diagramáticamente el uso de una forma cilíndrica hueca, en forma de cartucho, para ambos lechos 12 y 19.

Como se ha descrito antes, la corriente de desorción de aire caliente se debe suministrar a una temperatura del orden de 182 a aproximadamente 205°C, para efectuar eficazmente el ciclo de desorción. Cuando se utiliza
15 vapor de agua, estará preferiblemente a una presión, relativamente alta de aproximadamente 10 atm, con lo que, si se desea, la corriente de desorción efluente se puede introducir directamente en la columna de absorción de la
20 unidad de ácido nítrico, evitando la necesidad de bombeo o compresión mecánicos.

Como se ha indicado antes, el presente sistema se puede utilizar también ventajosamente en relación con una instalación de producción de ácido sulfúrico en
25 cámaras de plomo, que, desde luego, también produce una cantidad pequeña de ácido nítrico. La corriente de gas de cola del procedimiento de cámaras de plomo arrastra generalmente una pequeña cantidad de dióxido de nitrógeno, del orden de aproximadamente 0,1% (en vol.), y aproximadamente
30 0,05% (en vol.) de dióxido de azufre. De nuevo, la tem-

327046



peratura es del orden de 38°C, aunque la presión es generalmente atmosférica, en vez de superatmosférica, como es el caso en las instalaciones usuales de oxidación de amoníaco. En la utilización de los lechos de contacto de carbono activo, para tratar la corriente de gas de cola de la unidad de cámaras de plomo, habrá, desde luego, una adsorción tanto del dióxido de nitrógeno como del dióxido de azufre, así como una desorción de ambos por la corriente caliente de desorción, durante el ciclo de regeneración.

Físicamente, el sistema de tratamiento para la corriente de gas de cola de las cámaras de plomo puede ser una disposición similar a la indicada para la instalación de ácido nítrico, usando diversos medios de desorción, incluyendo las corrientes de vapor de agua y de aire caliente indicadas diagramáticamente en el dibujo. Los óxidos de nitrógeno o dióxido de azufre recuperados se devuelven a la unidad de producción de ácido. Sin embargo, en este caso, la corriente de desorción que arrastra óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre recuperados, se puede devolver a un punto aguas arriba de las cámaras de plomo, de manera que el dióxido de nitrógeno esté disponible en la unidad para disminuir el consumo de NO_2 y aumentar el rendimiento de ácido sulfurico. El tamaño de los lechos de carbono a utilizar en relación con este sistema depende, desde luego, de la cantidad de corriente de gas de desecho que se esté poniendo en contacto, así como de la longitud de los ciclos de puesta en contacto y de regeneración, que se han de utilizar para efectuar la operación del sistema.

327046



5 A título de ilustración, para una corriente de gas de cola de cámaras de plomo de $226 \text{ m}^3/\text{min}$, que lleva del orden de 0,1% de NO_2 y 0,05% de SO_2 , se pueden usar dos lechos de carbono activo, cada uno de los cuales contiene aproximadamente 770 kg, cuando el ciclo de regeneración se basa en un período de aproximadamente 2 horas.

10 Como se ha indicado antes, se pueden utilizar ventajosamente diversas configuraciones de lechos de contacto, y no se pretende limitar la invención a ninguna forma o tamaño. Además, las disposiciones mecánicas o de válvulas indicadas en el dibujo son simplemente diagramáticas, y no limitativas en forma alguna. Cuando se desee, se pueden usar válvulas conmutadoras de dos vías, o válvulas de múltiples lumbreas de diversos tipos, en vez de
15 las disposiciones de múltiples válvulas que se muestran en los extremos de entrada y salida de las zonas 8 y 9 de contacto.

Aunque los lechos de carbono activo, tal como aquí se han descrito e ilustrado, se pueden usar con alto
20 grado de eficacia para separar óxidos de nitrógeno de la corriente de gas de desecho, y para evitar la contaminación de la atmósfera en las áreas cercanas, no siempre es deseable devolver los óxidos de nitrógeno, desorbidos y recuperados, a una instalación de tratamiento. En tales
25 casos puede ser ventajoso el uso de una reducción con llama directa de los óxidos de nitrógeno de la corriente de desorción, después de haber pasado el medio de desorción caliente a través de uno o más lechos de carbono, en un ciclo de regeneración. La reducción con llama de alta
30 temperatura, o, si se desea, una reducción catalítica,

327046



proporcionarán la conversión de los óxidos de nitrógeno en nitrógeno y vapor de agua, de forma que se elimina el típico penacho pardo que, en caso contrario, se descarga a la atmósfera, y se evita cualquier contaminación en el
5 área por óxido de nitrógeno. Sin embargo, según la presente invención, se prefiere recircular a la zona del tratamiento el medio de desorción y óxidos arrastrados, de manera que se refuerce el rendimiento de producto y se haga mínima la contaminación de la atmósfera en el área de
10 la instalación.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 24 de mayo de 1965, bajo el nº. 458.254, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
15

N O T A

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

1.- Un procedimiento para eliminar óxidos de nitrógeno de una corriente gaseosa de desecho que los contiene, que comprende hacer pasar dicha corriente a través de un lecho de partículas de carbono adsorbente y efectuar en él la adsorción de dichos óxidos de nitrógeno por
25



dichas partículas, interrumpir periódicamente el flujo de dicha corriente y hacer pasar un medio caliente de desorción de fluido a través de dicho lecho a una temperatura de desorción y eliminar así los óxidos de nitrógeno adsorbidos de las partículas.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado además porque la corriente de gas de desecho comprende gas de cola descargado de la zona de absorción de un procedimiento de producir ácido nítrico por oxidación de amoníaco, y el medio desorbente que contiene óxidos de nitrógeno desorbidos se devuelve a dicha zona de absorción.

3.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque el medio desorbente comprende vapor de agua que es suministrado al lecho de partículas de carbono a una temperatura por encima de 157°C. y preferiblemente por encima de 177°C.

4.- El procedimiento de la reivindicación 3, caracterizado además porque dicho vapor de agua que arrastra óxidos de nitrógeno es sometido a enfriamiento y la corriente mixta resultante de óxido de nitrógeno y condensado se devuelve a la zona de absorción del procedimiento de producir ácido nítrico.

5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado además porque el medio desorbente comprende una corriente de aire caliente que se suministra al lecho de partículas de carbono a una temperatura por encima de la temperatura crítica del dióxido de nitrógeno.

6.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de

327046



las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el flujo de la corriente de gas de desecho al lecho de carbono adsorbente se interrumpe cuando dicho lecho resulta sustancialmente saturado con óxidos de nitrógeno, dicho flujo es entonces transferido a un segundo lecho de carbono adsorbente y se mantiene el flujo de gas de desecho a través de dicho segundo lecho mientras se desorben óxidos de nitrógeno del lecho primeramente mencionado de carbono adsorbente y hasta que el lecho segundo resulta sustancialmente saturado con óxidos de nitrógeno, el flujo de la corriente de gas de desecho se transfiere entonces otra vez al lecho primeramente mencionado, y el flujo del medio desorbente fluido 7 caliente se transfiere a dicho segundo lecho.

7.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la corriente de gas de desecho ha sido descargado desde una unidad de producción de ácido sulfúrico en cámaras de plomo y contiene dióxido de azufre así como óxidos de nitrógeno, dicha corriente se hace pasar a través del lecho de partículas de carbono adsorbente mientras se efectúa la adsorción de los óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre por dichas partículas, dicho flujo de corriente se interrumpe periódicamente y se hace pasar un medio de desorción fluido y caliente a través de dicho lecho a una temperatura de desorción tanto para los óxidos de nitrógeno como para el dióxido de azufre, y los óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre desorbidos se devuelven con el medio de desorción fluido a dicha unidad productora de ácido sulfúrico.

8.- Un procedimiento para eliminar oxidos de ni-

327046



trogeno de una corriente gaseosa de desecho que los contienen.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

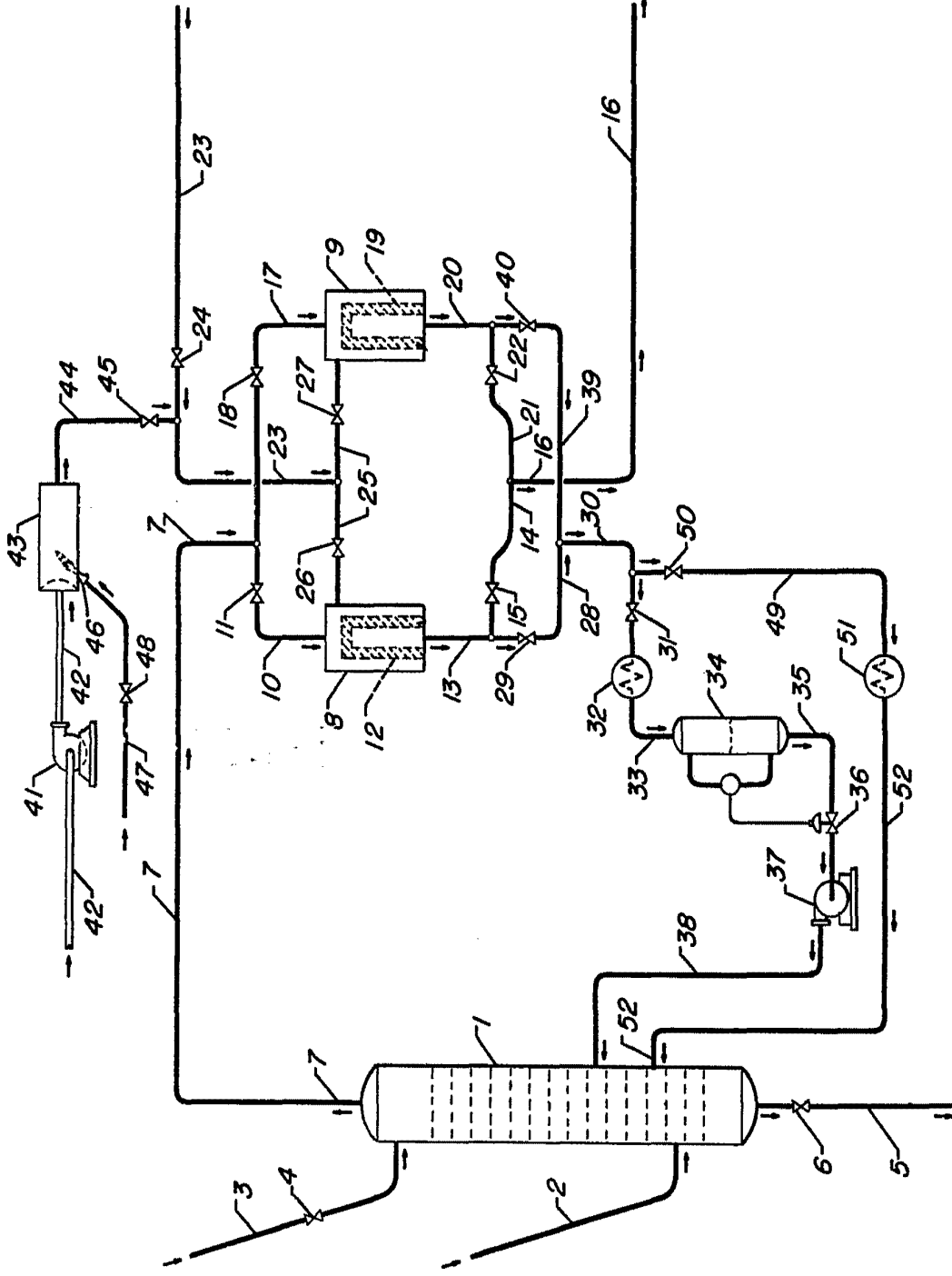
7 JUL 1968

Alberto de Elizaburu
Por Poder

HPD/ *mm*

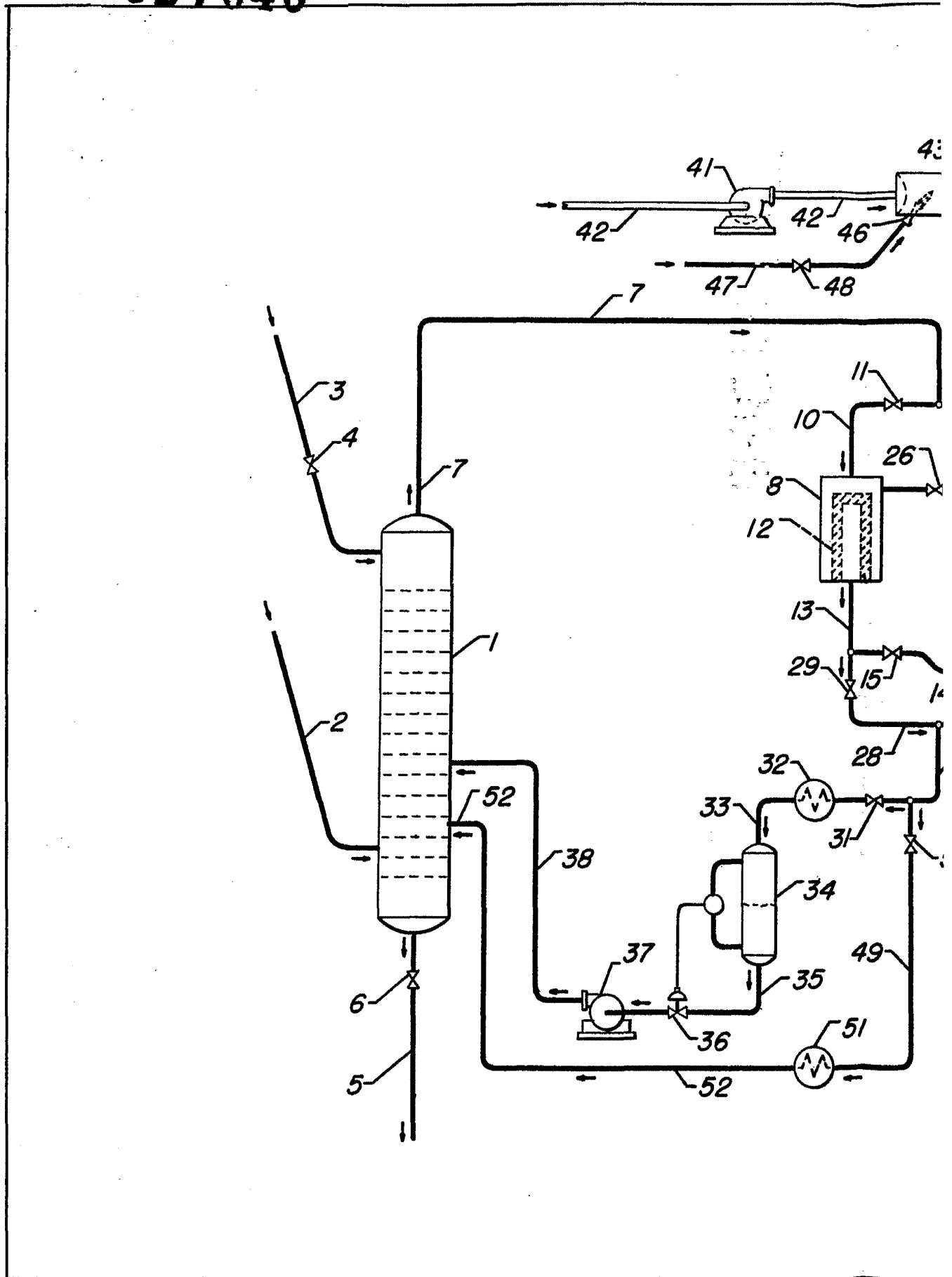
327046

327046



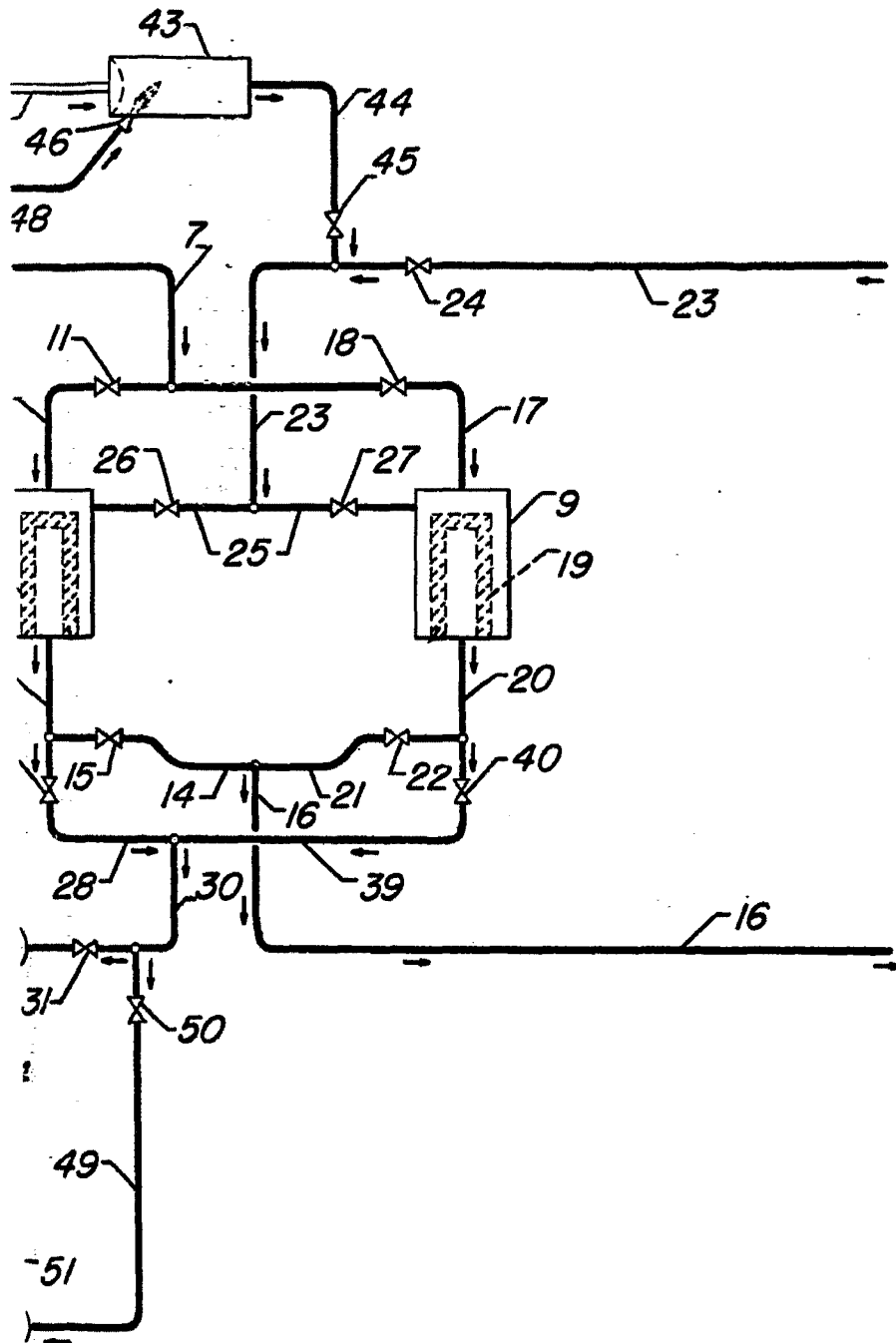
Approved for Exhibition
Pat. No. 2,700,000

327046



327046

132126



Alberto de Elizaburu
Por Poder
[Signature]