

356219

PATENTE DE INTRODUCCION



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE OXIDOS DE NITROGENO RICOS EN NO".

====

Solicitante NITRAM CHEMICALS, INC., WILSON-TOCNER DIVISION OF THE
EMHART CORPORATION y UNIVERSITY OF FLORIDA, las tres
entidades norteamericanas, residentes en: la 1ª.
Hartford St. East of U.S. 41, Post Office Box 2968,
Tampa, Florida 33601, la 2ª. en: 1611 Talleyrand Avenue,
P.O. Drawer 4459, Jacksonville, Florida 32201, la 3ª en:
Gainsville, Florida 32601, EE.UU. de A., respectivamente.

====

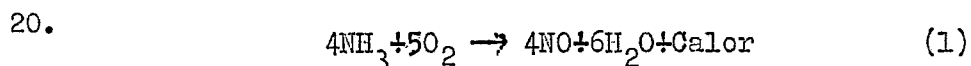
Esta invención se relaciona con métodos de
recuperación de gases y vapores y particularmente con
nuevos medios y métodos para la recuperación económica
de valiosos gases y vapores, particularmente óxidos gaseo
5. sos mediante adsorción y desorción para la obtención de



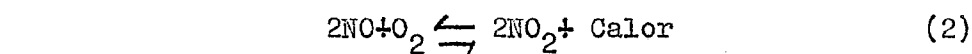
5. productos valiosos. El método de nuestra invención, además de proporcionar un método práctico de producción y recuperación de materiales comercializables, ofrece el beneficio incidental de reducir la emisión de óxidos gaseosos a la atmósfera, que de lo contrario podrían causar cierta contaminación del aire.

10. El método de nuestra invención es valioso para recuperar vapores gaseosos en general, tales como por ejemplo óxidos de nitrógeno y azufre. La invención será particularmente descrita en relación con la recuperación de óxidos de nitrógeno; sin embargo, deberá entenderse que el método y los medios de recuperación de tales vapores gaseosos no ha de limitarse en tal sentido, porque otros gases y vapores son análogamente susceptibles de recuperación.

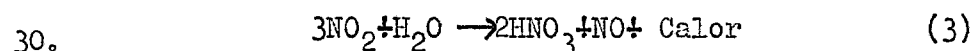
15. En la fabricación de ácido nítrico se emplea comúnmente la oxidación catalítica de amoníaco para formar óxido nítrico (NO) de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esta reacción es favorecida a elevada temperatura y va seguida de la conversión de óxido nítrico en dióxido de nitrógeno a una temperatura inferior:



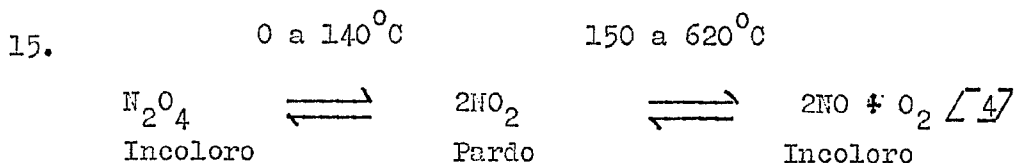
El dióxido de nitrógeno resultante forma ácido nítrico mediante reacción con agua





5. Esto conduce a la liberación de NO en el gas residual del proceso ("gas residual"). Este gas residual contendrá ordinariamente también un variado porcentaje de oxígeno; el resto es nitrógeno, algo de vapor de agua y gases raros del aire.

10. Los óxidos de nitrógeno presente en el gas residual presentan esencialmente la forma de NO al entrar en la chimenea, pero las condiciones son favorables para su conversión en NO₂ mientras se descargan en la atmósfera. Los equilibrios de NO, NO₂ y NO₂O₄ abajo representados indican que esta conversión tendría lugar en condiciones atmosféricas normales.



20. Los fabricantes de ácido nítrico han tratado, con éxito limitado, de hallar un método económico en el que se haga uso del NO liberado para mejorar la eficacia de las plantas de producción. Concentraciones en óxidos de nitrógeno del 0,4% en volumen aproximadamente, o menos, le hacen antieconómico para una ulterior conversión en ácido nítrico en la torre de absorción.

25.

30. Se verá por lo que antecede que un método de recuperación de estos residuos de óxido de nitrógeno sería de valor económico en una perfeccionada eficiencia de la planta de producción mediante reducción de la emisión de óxidos de nitrógeno. En conse-



cuencia, es un objeto de la presente invención proporcionar un método de recuperación de gases y vapores para mejorar tal recuperación en varios procesos de fabricación.

5. Otro objeto es el de proporcionar un método de recuperación de óxidos de nitrógeno como ácido nítrico. Otro objeto es el de tratar una mezcla de óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre de plantas de ácido sulfúrico, con cámaras de plomo, para recuperar los valores residuales de tales plantas.
10. En relación con esta invención, debe destacarse que el uso de gel de sílice para la adsorción de dióxido de azufre ha sido ampliamente notificado, habiéndose tratado también de concentrar más el óxido nítrico en
15. la mezcla gaseosa resultante de la oxidación atmosférica directa por el proceso Wisconsin usando gel de sílice. Sin embargo, la adsorción de óxidos de nitrógeno a bajas concentraciones de entrada inferiores al 0,4% en volumen, usando gel de sílice u otros
20. adsorbentes comerciales, no ha sido intentada, que sepamos.

- El rendimiento típico de una planta de producción de ácido nítrico bien explotada podría dar óxidos de nitrógeno del 0,2 % en volumen aproximadamente en el gas residual. Bajo tales condiciones, el equivalente contenido en ácido nítrico de los óxidos de nitrógeno sin recuperar se evalúa en 1,00 a 1,50 dólares por tonelada de ácido nítrico producido. La completa recuperación de los óxidos de nitrógeno deberá ser el objetivo final. Esto tendría por resul-
- 25.
- 30.



17 JUL 1968

tado una considerable mejora en cuanto a economía de explotación de la planta de producción.

5. Antes de la presente invención, se han intentado tres métodos de reducción de la concentración de óxidos de nitrógeno en los gases residuales. Tales métodos son:

- (1) Absorción en solución acuosa.
- (2) Reacción con un material alcalino.
- (3) Oxidación catalítica por combustión.

10. De estos tres métodos, la oxidación catalítica por combustión ha sido el único método comercialmente usado en los Estados Unidos en cierta medida considerable. Sin embargo, incluso con este método se pierden óxidos de nitrógeno y el elevado costo de mantenimiento y pérdida de tiempo para tal mantenimiento han resultado ser tan costosos que en muchos casos se han abandonado esencialmente los intentos de recuperación.

15. Hemos descubierto que los óxidos de nitrógeno pueden ser adsorbidos y desorbidos a un costo relativamente bajo y con elevada eficacia siguiendo ciertas técnicas y usando determinados materiales para la adsorción.

20. Hemos descubierto, por ejemplo, que los óxidos de nitrógeno, cuando van acompañados por lo menos por su equivalente estequiométrico de oxígeno, pueden ser eficazmente adsorbidos en zeolitas sintéticas finamente divididas, en presencia o ausencia de vapor de agua. En ausencia de éste, la evidencia indica que la molécula adsorbida es de dióxido de nitrógeno (NO_2
25. $\rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$). En presencia de vapor de agua, las moléculas



adsorbidas son de dióxido de nitrógeno ($\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) y ácido nítrico (HNO_3). En cualquier caso, puede efectuarse una recuperación sustancialmente completa mediante desorción con vapor de agua, gases ricos en NO, aire o combinaciones de estos tres, a temperaturas debidamente elevadas. La zeolita sintética exhibe algunas características de un catalizador, por lo menos en la medida en que acelera eficazmente el completamiento de las reacciones 2 y 3. También separa eficazmente los productos de las reacciones 2 y 3 y altera los respectivos equilibrios en la dirección deseada, función que no es necesariamente catalítica en el sentido clásico.

Por zeolitas sintéticas queremos indicar cristales tetraédricos de oxígeno y determinados cationes, tales como aluminio, silicio, sodio, potasio y calcio, de los que ha sido cuidadosamente separada el agua de hidratación para formar una estructura cristalina a manera de panal o esponja porosa. En nuestro procedimiento, seleccionamos las zeolitas sintéticas que tienen un tamaño libre de poros, sustancialmente igual o mayor que el diámetro efectivo más pequeño de las moléculas que deseamos adsorber. Tal zeolita sintética podría ser, por ejemplo, un cristal tetraédrico de óxidos de aluminio y silicio con óxidos de calcio.

La práctica de nuestra invención podrá quizá comprenderse mejor mediante una consideración de ciertos ejemplos prácticos de la recuperación de óxidos de nitrógeno. El gas residual de una planta típica



de producción de óxido nítrico catalítico fué recogido de la chimenea y pasado a través de un sistema de adsorción y desorción. Se usaron en este sistema gel de sílice y varias zeolitas sintéticas.

T A B L A I

Rendimiento de los sistemas de gel de sílice y zeolitas sintéticas

Sistema	Volumen de gas tratado metros cubicos	Volumen de acumulati-vo de gas, me-tros cu-bicos	Concentración de gas porcen-taje en volumen				Carga. Kilos de óxidos por 100 kilos de adsorbente	
			NO ₂		SO ₂		NO ₂	SO ₂
			Entra da	Sali-da	Entra da	Salida		
		0,00	0,247	0,000	-	-	-	-
Zeolita sinté-tica (2,20Kgs)	22,08	22,08	0,224	0,000	-	-	4,47	-
	3,96	26,04	0,221	0,020	-	-	5,00	-
	1,98	28,03	0,218	0,054	-	-	5,50	-
	<u>5,38</u>	<u>33,41</u>	<u>0,214</u>	<u>0,214</u>	-	-	<u>5,86</u>	-
		0,00	0,246	0,000	0,121	0,000	-	-
Zeolita sinté-tica (0,31 Ki-los)	1,13	1,13	2,282	0,024	0,121	0,000	1,74	1,15
	2,26	3,39	0,354	0,104	0,121	0,020	5,23	3,26
	<u>3,85</u>	<u>7,25</u>	<u>0,354</u>	<u>0,354</u>	0,120	0,076	8,16	3,87
					0,182	0,000	-	-
Zeolita sinté-tica (0,31 Kilos)	0,396	0,396	-	-	0,248	0,000	-	0,74
	0,453	0,849	-	-	0,320	0,020	-	1,80
	3,14	3,992	-	-	0,350	0,350	-	5,77
		0,00	0,237	0,10	-	-	-	-
Gel de sílice (2,40 Kilos)	0,651	0,651	0,252	0,20	-	-	0,12	-
	0,821	1,472	0,250	0,052	-	-	0,26	-
	<u>0,849</u>	<u>2,321</u>	<u>0,246</u>	<u>0,060</u>	-	-	<u>0,38</u>	-

Como se verá por la tabla 1, el gel de sílice alcan-zó una carga de sólo 0,12 antes de que la concen-tración en óxidos de nitrógeno de salida alcanzase el



0,02% en volumen. La correspondiente carga para la zeolita sintética es de 5,00. Para las aplicaciones industriales previstas, resultará evidente que la zeolita sintética es con mucho la más efectiva, aunque ambos pueden ser económicamente factibles para fines técnicos.

5.

En los histogramas que aparecen como figuras 1 y 2 de esta solicitud en los que, las abscisas representan tiempo en horas, las ordenadas representan moles por hora entrantes o salientes del sistema; el diámetro de la columna utilizada en ambos casos es de 76,2 mm, la altura de la misma es de 711,2 milímetros, rellena con 2,20 kilos de zeolita sintética AW500.

10.

15.

En la figura 1 los datos del periodo de adsorción son:

tiempo de contacto = 5,20 segundos

velocidad de paso = 675 m³ de gas/m³ de lecho y hora

temperatura = 27,8°C

20.

NO_x a la entrada = 0,197 por ciento en volumen

NO_x a la salida = de 0,000 a 0,020 por ciento en volumen

Los datos del periodo de desorción son:

Temperatura = de 121 a 177°C

25.

Presión de vapor de agua = 1,05 kg/cm² durante 5 minutos

aire caliente (a) 0,50 SCFM durante 4 horas

En ambas figuras:

Las zonas ralladas en sentido ascendente de izquierda a derecha representa NO₃H saliente durante la

30.



desorción.

Las zonas ralladas en sentido descendente de izquierda a derecha representa NO_x saliente durante la desorción. Las zonas recuadradas en blanco representan NO_x entrante durante la adsorción.

5.

En el ejemplo de la figura 1 se utilizó de agua como desadsorbente

En la figura 2, los datos del periodo de adsorción son:
tiempo de contacto = 2,60 segundos

10.

velocidad de paso = 1370 m³ degas/m³ de lecho y hora

NO_x a la entrada = 0,255 por ciento en volumen

Temperatura = 25°C

NO_x a la salida = de 0,000 a 0,020 por ciento en volumen

15.

Los datos del periodo de desorción son:

Temperatura = de 121 a 177°C

aire caliente @ 0,50 SCFM durante 5 horas

20.

En el ejemplo de la figura 2 se utilizó aire caliente como desadsorbente, se muestran típicos resultados de desorción. Se verá por la figura 1 que tras la desorción por vapor de agua, sobrecalentado de manera que no se condensase sobre la zeolita sintética ni fuese adsorbido por ella, el vapor efluente produjo después de su condensación un 72,5% de los óxidos nitrógeno

25.

en forma de ácido nítrico y un 27,5% sin condensar y diluido con vapor de agua y otros gases. Esta última corriente es recuperada por reciclado al adsorbente o mediante uso directo en alguna otra operación del proceso en la que su elevada concentración acentue su

30.

valor.



La figura 2 muestra los resultados de la desorción con aire caliente, relativamente seco e inerte. El efluente produjo después de la condensación un 58% de los óxidos de nitrógeno como ácido nítrico y un 42% de NO_x sin condensar.

5.

La combinación de una eficaz adsorción y una simple y efectiva desorción permite esquemas de proceso para uso comercial de nuestra invención.

La figura 3 ilustra un método para incorporar nuestros descubrimientos básicos en un proceso comercialmente factible para mejorar la recuperación de óxidos de nitrógeno en una planta de producción de ácido nítrico.

10.

El gas residual que sale de un proceso de ácido nítrico a través de la chimenea 1 a temperatura elevada, y en las composiciones mostradas, es primeramente enfriado a algo más de la temperatura ambiente en los refrigeradores 2 y 3. El enfriamiento que se realiza para este fin puede ser en dos etapas de refrigeración con agua, como se muestra, en una etapa de cambio de calor de gas-gas más una etapa de enfriamiento con agua, o mediante otros dispositivos adecuados. Se introduce aire atmosférico en proporción regulada en el flujo del proceso por el punto 4, con el fin de controlar la concentración y temperatura del oxígeno y estabilizar la contrapresión sobre la chimenea. El gas residual enfriado y diluido entra luego en la operación de adsorción 5A.

15.

20.

25.

30.

Para facilitar una visión del flujo del proceso, mostramos al adsorbente desplazándose desde una zona a otra en el ciclo de adsorción-desorción. Deberá entender-



1968

- se que el efectivo diseño del equipo pudiera indicar la conveniencia de que flujo de gas cambie de una zona a otra. El proceso puede realizarse continuo o discontinuamente. Del adsorbedor 5A sale gas residual esencialmente libre de óxido de nitrógeno, por efecto de la succión del ventilador 8. Este descarga bajo una ligera presión positiva en la chimenea 1, por encima de la válvula de mariposa 9, que sirve para separar los lados de succión y presión del flujo de gas residual. El adsorbedor 5A separa, además de los óxidos de nitrógeno, aproximadamente del 60 al 80% del vapor de agua que entra con el gas residual. Suponiendo que se use zeolita sintética, el adsorbente utilizado en el adsorbedor 5A contendrá, después de saturarse, de 1,35 a 3,15 kilos de óxidos de nitrógeno y de 7,65 a 5,85 kilos de vapor de agua por 45 kilos de adsorbente seco, respectivamente. Este adsorbente se halla entonces listo para desorber, secar y/o enfriar y para volver al siguiente ciclo de adsorción.
20. En el desorbedor 5D se expone a vapor de agua sobrecalentado adsorbente recién saturado procedente de 5A. La función del vapor de agua es doble: suministra calor para la operación endotérmica de volatilizar los óxidos de nitrógeno adsorbidos, el ácido nítrico y parte del vapor de agua y al mismo tiempo sirve de vehículo para transferir estos vapores fuera del desorbedor. Puede precisarse o no un calor suplementario, como de resistencias eléctricas o recalentamiento entre etapas de los vapores, como auxiliar de desorción.
25. La mezcla de vapores, principalmente vapor de
30. La mezcla de vapores, principalmente vapor de



agua, ácido nítrico y óxido de nitrógeno, que sale del desorbedor 5D, pasa al condensador 10, donde se usa agua refrigerante para enfriar la corriente y condensar la porción de ella que es condensable a la temperatura de un agua refrigerante determinada. La porción no condensada del vapor es retirada por compresor o ventilador 11. Si el vapor ha de reciclarse a una operación de presión, se requerirá el primero, mientras que si ha de reciclarse al adsorbedor 5A, puede ser suficiente un ventilador. La porción condensada de esta corriente del desorbedor 5D es retirada del condensador 10 como líquido, principalmente una solución acuosa de ácido nítrico, mediante la bomba 12. Según sea su concentración, el ácido nítrico puede usarse como tal o bien puede devolverse al proceso principal para su reforzamiento. Hemos observado que la zeolita sintética separa cuantitativamente nitrógeno oxidado en forma de NO_3H y NO_2 bajo las condiciones que hemos especificado, pero que separa muy poco o ningún óxido de nitrógeno en forma de NO . Esta es la razón de nuestra referencia anterior, en el punto 4, a la introducción de oxígeno. Aunque el NO puede ser la forma predominante de óxido de nitrógeno en el gas entrante en nuestro proceso desde la chimenea 1, si se encuentra presente suficiente oxígeno creemos que la reacción 2 anteriormente citada es muy acelerada en presencia del adsorbente, porque éste desvía el equilibrio hacia la derecha separando el producto NO_2 . La reacción 2 es reversible y favorece al NO_2 a temperaturas inferiores. Cuando se desorbe NO_2 a las temperaturas relativamente elevadas en el desorbedor 5D, tienden a crearse cantidades en equilibrio de NO por inversión



de la reacción 2.

5. Tras su exposición al condensado en el condensador 10, parte del NO_2 que todavía existe en ese momento reaccionará con agua de acuerdo con la reacción 3 anteriormente citada. Así, la proporción de NO que pasa en fase vapor al punto 11 dependerá por lo menos de dos constantes de equilibrio, las relacionadas con las reacciones 2 y 3.

10. Cuando el contenido en vapor de agua del gas residual de la chimenea 1 es elevado, es posible (tal como hemos comprobado experimentalmente) desorber ácido nítrico y óxidos de nitrógeno en el desorbedor 5D mediante vapor de agua sobrecalentado sin desorber por completo dicho vapor. Bajo esta condición, puede ser preferible continuar la desorción por aire, a fin de reducir al mínimo la cantidad de agua a condensar en el condensador 10. El aire destinado a este fin es suministrado por el ventilador 7 y este aire puede ser calentado separadamente o bien puede disponerse un medio calentador auxiliar en el recipiente 5DC. El aire efluente del secado del adsorbente es descargado a la atmósfera o a la recirculación.

15. Como variante, dependiendo de las condiciones de un determinado diseño de la planta, la función del recipiente 5DC puede ser enfriar el adsorbente después de haber sido regenerado, siendo la finalidad incrementar la eficiencia y capacidad del adsorbedor 5A. El aire para enfriar es suministrado por el ventilador 7 sin calentamiento.

20. Análogamente, puede usarse una corriente calentada y recirculada de NO ó de gas rico en él para la desor-

25.

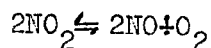
30.



1968

ción. La desorción por NO tiene la ventaja de que elimina la entrada de calor requerida para proporcionar el calor latente del vapor de agua, en sistemas de desorción con él, y la posibilidad de dilución por dicho vapor, presentando la adicional ventaja, no relacionada con las anteriores, de que reprime la indeseable reacción de descomposición,

5.



que es favorecida por temperaturas tan elevadas como las normalmente requeridas para la destilación. Es sabido que el NO es estable a temperaturas bastante superiores a las necesarias para la desorción. La medida en que se introduzca NO_x adicional en el gas desorbente rico en NO tras la condensación, se controlará simplemente extrayendo y recirculando el volumen obtenido en la condensación.

10.

15.

Una ventaja práctica del NO para su uso en equipo de adsorción comercialmente disponible para un funcionamiento a presión atmosférica consiste en que el habitual acortamiento de circuito de algún gas rico hacia la corriente de desorción no presentaría tampoco ningún problema de dilución, tal como se presentaría con otros gases desorbentes.

20.

En la anterior descripción hemos ilustrado y expuesto ciertas prácticas y versiones preferidas de nuestra invención; sin embargo, se entenderá que esta invención puede materializarse de otras maneras dentro del ámbito de las siguientes reivindicaciones.

25.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

30.



- hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
5. se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE OXIDOS DE NITROGENO RICOS EN NO", caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la recuperación de óxidos de nitrógeno ricos en NO, caracterizado porque comprende
10. las operaciones de adsorber dichos óxidos de nitrógeno en presencia de oxígeno sobre una capa de zeolita sintética de manera que por lo menos una parte de dichos óxidos sea convertida en ácido nítrico, con la ulterior desorción de los citados óxidos y ácidos nítrico mediante paso de un
15. gas a elevada temperatura a través de la referida capa.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas desorbente es vapor de agua a elevada temperatura.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas desorbente es vapor de agua pasado a través de dicha capa a una temperatura de sobrecalentamiento, de tal manera que se eviten la condensación y adsorción del vapor de agua.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas desorbente es aire a elevada temperatura.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas desorbente es rico en NO.
30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas desorbente es NO.

17 JUL 1968

7.- Procedimiento para la recuperación de óxidos de nitrógeno ricos en NO, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos.

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

Madrid, 17 JUL 1968

NITRAM CHEMICALS, INC., WILSON-TOOMER
DIVISION OF THE EMIART CORPORATION y
UNIVERSITY OF FLORIDA.

GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. Firmado: F. Hernández Rely

356219 FIG.1

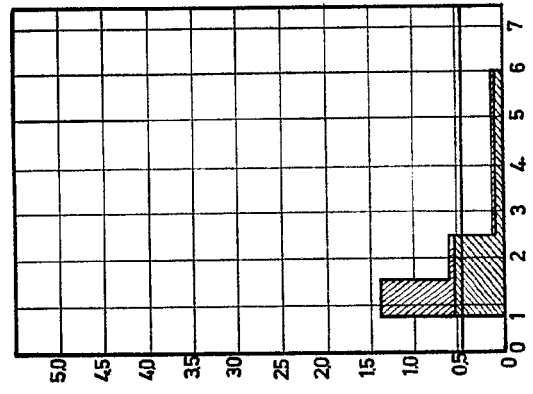
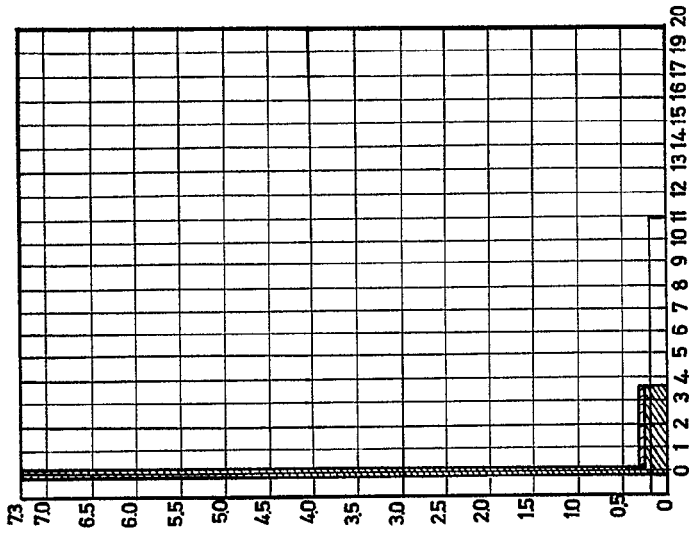
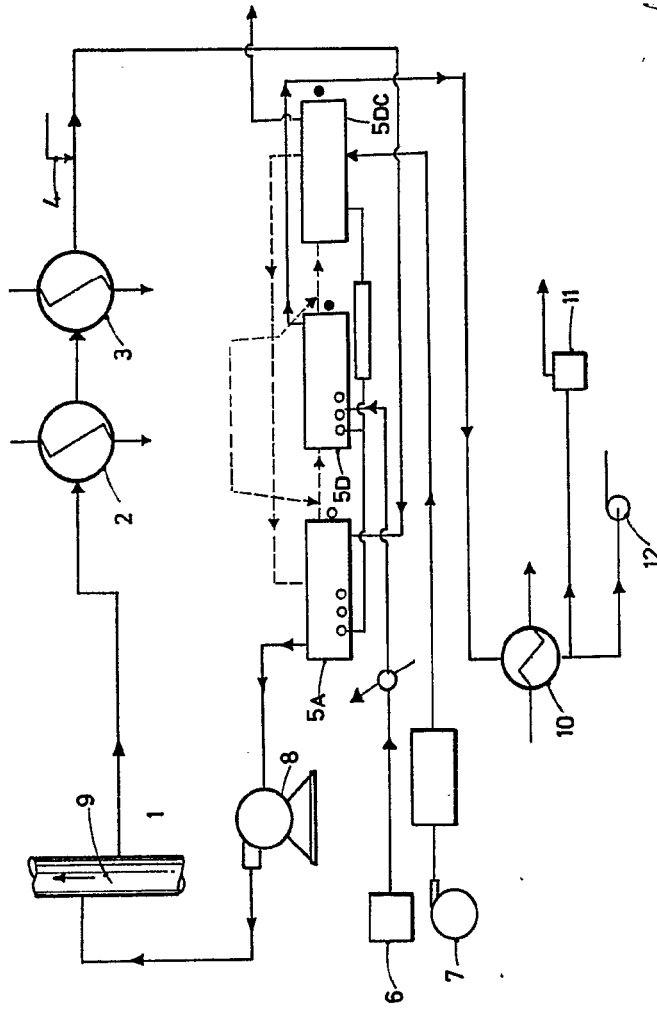
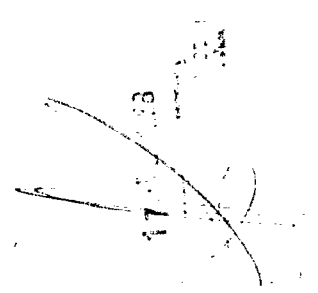


FIG.2

FIG.3



ESQMA
 V...



356,219 FIG. 1

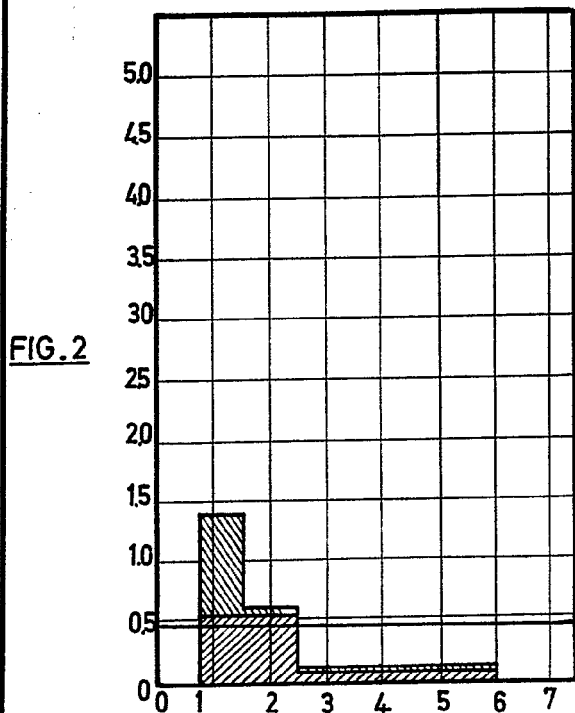
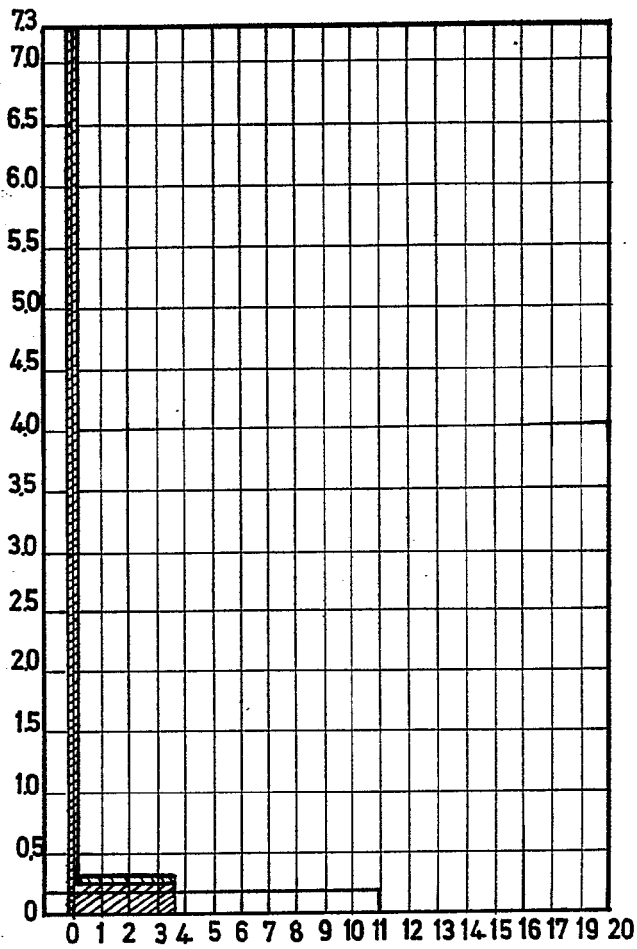
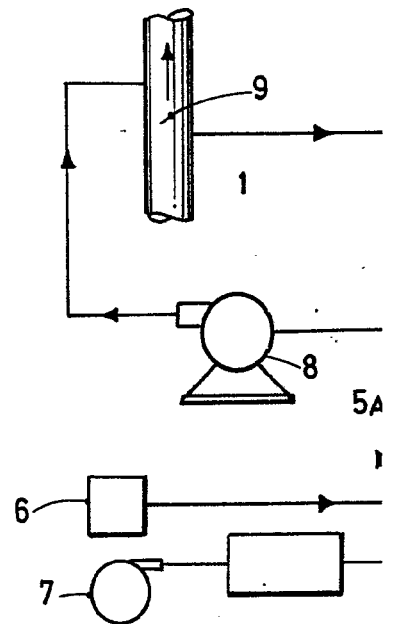


FIG. 2



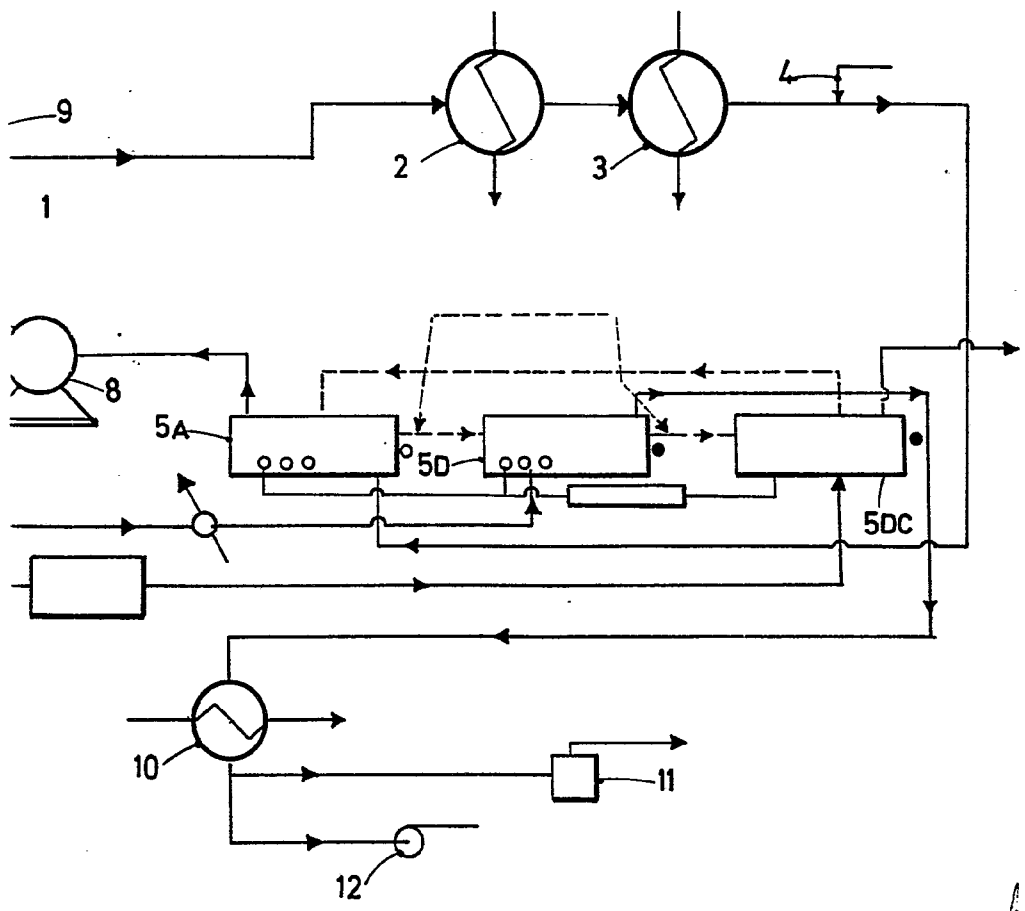
350.217

HOJA UNICA.



FIG. 3

ESCALA VARIABLE



17 JUL 1988
MOBI
Rate