

3

PATENTE DE INVENCION

O.Z.417.

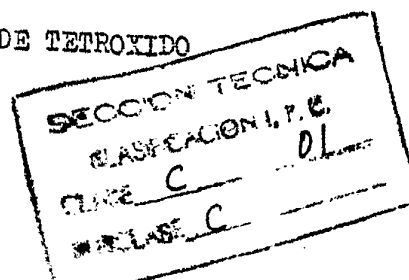
27 DIC. 1932



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TETROXIDO
DE DINITROGENO".



Solicitante

OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en : St. Peter 224,
LINZ/DONAU, Austria.

- En la obtención de tetróxido de dinitrógeno a partir de los gases que se obtienen en la combustión de amoníaco a presión atmosférica o superior a la atmosférica, ya se conoce el oxidar aquellas partes de
5. óxido de nitrógeno que, después de la combustión de



27 DIC. 1958

- amoníaco, aún están presentes como NO, no con aire, sino mediante ácido nítrico al 50 - 68 % a presión normal y temperatura ligeramente más elevada, después de lo cual se absorbe en contra-corriente la totalidad del dióxido de nitrógeno presente, después de comprimir mediante lavado con ácido nítrico al 85 - 95 %, y del que se obtiene mediante destilación y condensación. El ácido nítrico diluido que queda en la etapa de oxidación se ha de mezclar con ácido nítrico concentrado, o evaporar, para hacerle utilizable para la reciclación a la oxidación.
- 5.
- 10.

- La desventaja de este procedimiento consiste en la necesidad de tener que manejar grandes cantidades de ácido nítrico altamente concentrado. Como es sabido, la corrosividad de este ácido es extraordinariamente elevada por lo que se han de emplear materiales especiales. Además, en el procedimiento constantemente se han de enfriar intensamente grandes cantidades de ácido nítrico, a continuación volver a calentar y nuevamente a enfriar, lo que implica un considerable gasto de energía.
- 15.
- 20.

- También se ha propuesto que el NO, que contiene dióxido de nitrógeno, que se obtiene en una combustión de amoníaco bajo presión, y que ha sido enfriado a una temperatura de unos 350°C, manteniendo la presión de la combustión del amoníaco, se deje reaccionar con ácido nítrico al 60 % con formación de NO₂, con lo que se presenta una temperatura en los gases de salida de unos 90 - 120°C. La mezcla de gases resultante se enfría en dos etapas, retirándose primeramente por con-
- 25.
- 30.



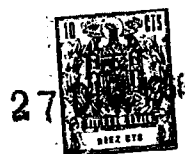
- densación el contenido en ácido nítrico aproximadamente al 50 % y después, enfriando a -9°C y manteniendo la presión de la oxidación del ácido nítrico se obtiene el N_2O_4 en forma líquida. El ácido nítrico aproximadamente al 50 %, que se obtiene como producto secundario, se ha de volver a concentrar en la forma usual y retornar al proceso como ácido al 60 %, siempre que no se pueda emplear para otras finalidades, por ejemplo, para la preparación de nitrato amónico, mientras el gas que contiene aún considerables cantidades de NO_2 solamente se puede aprovechar dentro de una fabricación de ácido nítrico que trabaja en paralelo. Esto significa que, al aprovechar los productos secundarios, existe una dependencia de otras instalaciones de producción, o bien, siempre que no sea posible otro aprovechamiento del ácido nítrico al 50 %, éste se ha de concentrar por destilación, lo que significa un considerable gasto económico.
- Se ha descubierto ahora que en la obtención de N_2O_4 partiendo de los gases de reacción de la combustión de amoníaco bajo presión normal con aire se puede evitar, tanto la manipulación del ácido nítrico concentrado, como también la evaporación del ácido nítrico diluido, si para el enfriamiento necesario, después de la compresión, se emplea agua de refrigeración de la temperatura usual con lo cual la mezcla de gas sin condensar, que se obtiene, está aún tan enriquecida con NO_2 que resulta posible una concentración del ácido nítrico diluido, que asimismo se obtiene como producto secundario, con la fuerza necesaria para la reacción con NO , con lo cual
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



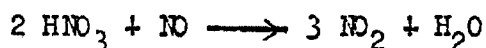
resulta posible un aprovechamiento completo de los productos secundarios dentro del marco de la obtención del N_2O_4 .

5. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de tetróxido de dinitrógeno mediante combustión de amoníaco en presencia de catalizadores con aire a presión atmosférica, oxidación de la mezcla de gas obtenida y que contienen NO y reducidas cantidades de NO_2 a temperatura ambiente
10. mediante ácido nítrico con una concentración del 50-70% y ulterior obtención de N_2O_4 por compresión de la mezcla de gas y enfriamiento, que se caracteriza, porque una parte del NO_2 , después de comprimir la mezcla de gas a presiones de 4 atmósferas absolutas, como mínimo,
15. preferentemente 6 - 10 atmósferas absolutas y enfriar a temperaturas que no se encuentren por debajo de $8^{\circ}C$, preferentemente a 15 - $30^{\circ}C$, se obtiene como N_2O_4 líquido, mientras el resto de NO_2 que queda en la fase gaseosa, después de complementar el contenido en oxígeno de esta mezcla mediante adición de aire hasta un
20. contenido de oxígeno en la mezcla que corresponda como mínimo a la cantidad estequiométrica para la formación de N_2O_5 de NO_2 , se disuelve en el ácido nítrico diluído que se ha obtenido de la oxidación del ácido nítrico bajo concentración del mismo hasta lograr un
25. ácido nítrico del 55 - 70 %, después de lo cual este ácido concentrado se recicla en parte a la etapa de oxidación.

30. Si la cantidad de aire en la combustión del amoníaco se dimensiona de manera que principalmente se



- alcanse la etapa de oxidación del NO y solamente se formen reducidas cantidades de NO₂, puede mantenerse la presión parcial del NO₂ o bien del N₂O₄ en la mezcla final tan alto, de manera que una recuperación del N₂O₄ mediante compresión y enfriamiento conduzca a rendimientos prácticamente aceptables. Esto tiene como consecuencia un buen aprovechamiento de la etapa de oxidación del ácido nítrico que, a su vez, contribuye a aumentar la presión parcial del NO₂ en el gas de reacción, ya que según la ecuación:
- 5.
- 10.



- por mol de monóxido de nitrógeno procedente de la combustión de amoníaco se forman de nuevo 2 moles de NO₂ del ácido nítrico. La magnitud de la compresión a continuación, que como mínimo debe ascender a 4 atmósferas absolutas, deberá hacerse dependiente de la temperatura de enfriamiento que se seleccione para la condensación. Mientras para la compresión a 4 atmósferas absolutas, se necesita una temperatura de refrigeración de 8°C,
- 15.
- 20.
- 25.
- para obtener un rendimiento correspondiente en N₂O₄ es con una presión de 6 atmósferas absolutas suficiente una de 17°C, con 8 atmósferas absolutas una de 24°C y a 10 atmósferas absolutas hasta ya una de 30°C. Convenientemente se debiera mantener una compresión a 6 - 10 atmósferas absolutas y enfriar a una temperatura correspondiente entre 15 y 30°C, ya que así existen relaciones especialmente favorables entre la compresión y la temperatura de refrigeración.

Como en la combustión de NH₃ se evita en to-



do lo posible un exceso de aire se le ha de alimentar, antes de la disolución del NO_2 que queda en el gas en el ácido nítrico diluído que procedente de la oxidación, obtenido aproximadamente al 30 %, el oxígeno en forma de aire necesario para la formación de N_2O_5 partiendo de NO_2 . De esta manera, se vuelve a producir en el procedimiento el ácido nítrico necesario para la oxidación y se recicla.

Debido al estado de equilibrio químico no es posible oxidar el NO en su totalidad con HNO_3 a NO_2 . La oxidación del restante NO se puede efectuar después de agregar algo de aire, lo que se efectúa en los gases directamente después de la salida de la columna que sirve para la oxidación de ácido nítrico, cosa que se recomienda ante todo cuando el N_2O_4 ha de ser especialmente puro, es decir, cuando no se tolera un reducido contenido en N_2O_3 . Por lo tanto, se ha de cuidar entonces de un tiempo de residencia del gas después de la compresión y antes del enfriamiento del gas, por ejemplo, mediante un pasaje a través de una cámara con volumen correspondiente. El aire necesario para la oxidación restante no deberá ascender convenientemente a más del 10% del volumen de aquella mezcla de amoníaco-aire que se empleó para la combustión del amoníaco.

La cantidad del ácido nítrico que se forma en la última etapa del procedimiento del NO_2 y del ácido nítrico diluído, aproximadamente al 30 %, que se puede reciclar, depende en primer lugar de la economía del agua del procedimiento. Así se forma en la combustión del amoníaco en primer lugar agua, que se puede dejar



27 DIC

- en la mezcla de gas, lo que conduce a un consumo adicional de NO_2 para lograr la concentración necesaria del ácido nítrico. Pero también cuando este agua se separe por condensación en su mayor parte, antes de que el NO existente en el gas se oxide con ácido nítrico a NO_2 , se obtiene en el transcurso del procedimiento agua en exceso. Si bien se forma en la oxidación del NO con ácido nítrico por cada 3 moles de NO_2 un mol de agua, mientras en la formación de nuevo del ácido nítrico del NO_2 ya por 2 moles de NO_2 se consume un mol de agua, sin embargo, una parte considerable del NO_2 se extrae del sistema en forma de N_2O_4 y para el lavado del gas final se necesita agua, de manera que, a fin de cuentas, se observa sin embargo, un exceso de agua. Este exceso se ha de extraer del procedimiento en forma de ácido nítrico, lo que se efectúa convenientemente extrayendo, para la regulación de la economía del agua, una cantidad correspondiente de ácido nítrico, convenientemente en un lugar en el que el ácido nítrico, por la reacción de oxidación, ya ha sufrido una reducida dilución. Esto tiene la ventaja de que aquí se obtiene un ácido de concentración usual que se puede emplear para las más distintas finalidades.

- La realización práctica del procedimiento se describe con más detalle a continuación a base del adjunto dibujo. En el dibujo, 1 significa el reactor para la combustión del amoníaco, unido con una caldera de vapor. La mezcla de gas que abandona este reactor se libera en el separador de agua 2 del agua que sale en 3 en forma líquida y se alimenta a la columna de

27 DIC



- oxidación subdividida en dos zonas 4, 5 al que por la cabeza se alimenta el ácido nítrico de concentración correspondiente necesaria para la oxidación y se reenvía en contracorriente contra los gases ascendentes.
5. A través de la tubería 6, que se encuentra entre la parte superior 5 y la parte inferior 4 de la columna de oxidación, se extrae tanto ácido nítrico de concentración media como es necesario para eliminar el agua en exceso. La mezcla de gas que se extrae de la cabeza de la columna 4, 5 se mezcla, en 7, con el aire necesario para la oxidación restante, se comprime en el compresor 8 y, después de pasar la cámara para la oxidación residual 9, se enfría en el refrigerador 10, de manera que por 11 se extrae N_2O_4 líquido. La mezcla de gas que abandona el refrigerador 10 se vuelve a mezclar con aire en 12 y se introduce en el pie de la columna 13, preferentemente de una columna rellena de cuerpos, que sirve para la concentración del ácido nítrico. Los gases que contienen N_2O_5 ascendentes por esta columna
10. se encuentran con el ácido nítrico diluido introducido por la parte inferior de la mitad superior de la columna 13 en 14, que se extrajo del pie de la columna de oxidación 4, 5. En 15 se alimenta aún algo de agua para lavar las cantidades restantes de NO_2 o bien N_2O_5 .
15. De la cabeza de esta columna se extrae en 17 un gas de salida compuesto esencialmente de N_2 y O_2 mientras que el ácido nítrico concentrado, que se obtiene en el pie de la columna, se retorna a través de la tubería 16 a la columna de oxidación.
- 20.
- 25.



EJEMPLO -

- El horno de combustión 1 se alimenta por hora con una mezcla de 90 kilomoles de NH_3 , 132 kilomoles de oxígeno y 498 kilomoles de nitrógeno. El amoníaco se quema en este horno, empleando rejillas de platino-rodio como catalizador, principalmente a NO . La mezcla de gas que abandona el horno se enfría en el separador de agua 2 a aproximadamente 50°C extrayéndose 75 kilomoles de agua por hora en forma líquida. La mezcla de gas que abandona el separador de agua, que se encuentra a una temperatura de unos 50°C , se compone de 10,2 kilomoles de O_2 , 498 kilomoles de N_2 , 72 kilomoles de NO y 18 kilomoles de NO_2 . Este gas se alimenta al pie de la columna de oxidación 4, una columna rellena de cuerpos, y a 50°C se oxida con el ácido nítrico al 68% alimentado por la cabeza y que circula en contracorriente. En la mitad superior de esta columna de oxidación 5, se extraen por 6, 118,3 kilomoles de ácido nítrico al 60 %, lo que corresponde a una extracción de agua de 82,8 kilomoles por hora. La mezcla de gas que abandona la columna 4, 5 tiene la composición 10,2 kilomoles de O_2 , 498 kilomoles de N_2 , 27 kilomoles de NO y 153 kilomoles de NO_2 . Se mezcla con aire correspondiente a 10,2 kilomoles de O_2 y 385 kilomoles de N_2 y en el compresor 8 se comprime a 7 atmósferas absolutas. Después de pasar la cámara 9 para terminar la oxidación, donde se mantiene durante unos 30 segundos y enfriar la mezcla con agua de refrigeración a 21°C , se extrae del refrigerador 10 por 11 N_2O_4 líquido que corresponde a 54,6 kilomoles de NO_2 . La fase
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



27 DIC. 1968

líquida con un contenido residual en NO_2 de 125,4 kilomoles y un contenido en O_2 de 7 kilomoles por hora se mezcla con aire, de manera que el contenido de oxígeno se aumenta a 43 kilomoles. Este gas se introduce

5. en el pie de la columna rellena de cuerpos 13 que por 14 se carga con 324 kilomoles de ácido nítrico al 32 %. La temperatura de reacción asciende a 15-25°C. Después de emplear 39,5 kilomoles por hora de agua se obtienen, además de un gas de salida prácticamente libre de

10. nitrógeno, 425,5 kilomoles de ácido nítrico al 68 % que se retorna a la columna de oxidación 5, 4.

Los mismos rendimientos en N_2O_4 líquido y HNO_3 al 68% se obtienen si, según la tabla a continuación, se selecciona para una compresión de p atmósferas absolutas una temperatura de t °C.

15.

	P	t
	atmósferas absolutas	°C
20.	4	8
	5	13
	6	17
	7	21
	8	24
25.	9	27
	10	30

Sin embargo, también son posibles otras combinaciones de presión y temperatura, por ejemplo, la selección de una temperatura más baja para la presión

27 DIC



- p que la indicada en la tabla cuando se quiere aumentar el rendimiento en tetróxido de nitrógeno. En tales casos es, bajo circunstancias, necesario completar una eventual falta en ácido nítrico al 68 % por ácido nítrico concentrado fresco.
- 5.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Austria, con fecha 27 de diciembre de 1967, bajo el número A 11659/67, acogándose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invencción por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TETROXIDO DE DINITROGENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

- 1º.- Procedimiento para la obtención de tetróxido de dinitrógeno, mediante combustión de amoníaco en aire, en presencia de catalizadores, a presión atmosférica, oxidación de la mezcla de gases obtenida que contiene NO y reducidas cantidades de NO₂ a temperatura ambiente, mediante ácido nítrico, con una concentración del 50 al 70 % y ulterior obtención de N₂O₄ por compresión de la mezcla de gases y ulterior enfriamiento, caracterizado porque una parte del NO₂
- 25.
- 30.



- después de comprimir la mezcla de gases a presión de 4 atmósferas absolutas como mínimo, preferentemente 6 a 10 atmósferas absolutas y enfriar a temperaturas que no se encuentren por debajo de 8°C, preferentemente a 15-30°C se convierte en N_2O_4 líquido, mientras el resto de NO_2 , que queda en la fase gaseosa, después de completar el contenido en oxígeno de esta mezcla mediante adición de aire hasta un contenido de oxígeno en la mezcla que corresponda como mínimo a la cantidad estequiométrica para la formación de N_2O_5 de NO_2 , se disuelve en el ácido nítrico diluido, que se ha obtenido de la oxidación del ácido nítrico bajo concentración del mismo hasta lograr un ácido nítrico del 55 al 70 %, después de lo cual este ácido concentrado se recicla en parte a la etapa de oxidación.
- 5.
- 10.
- 15.

- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para eliminar las cantidades residuales de NO en la mezcla de gases que contienen NO_2 , éste se deja reaccionar, después de la compresión, pero antes del enfriamiento, en presencia del aire alimentado antes de la compresión.
- 20.

- 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el agua que se enriquece durante la realización continua del procedimiento se elimina extrayendo, durante la oxidación del NO mediante ácido nítrico, obteniéndose un ácido nítrico con una concentración que se encuentra entre la del ácido nítrico concentrado alimentado y la del ácido nítrico diluido después de la oxidación.
- 25.

- 30.
- 4ª.- Procedimiento para la obtención de

27



tetróxido de dinitrógeno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo que se acompaña.

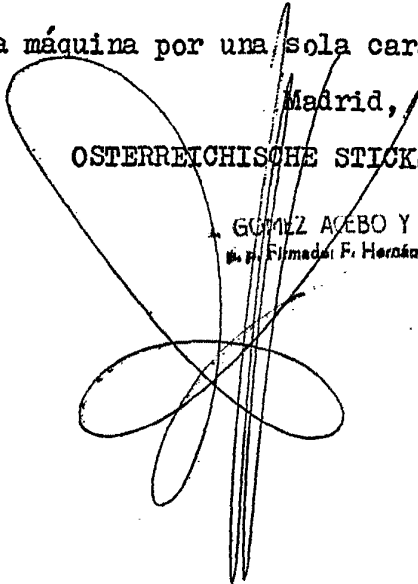
5. Esta Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara. 27 DIC. 1968

Madrid,

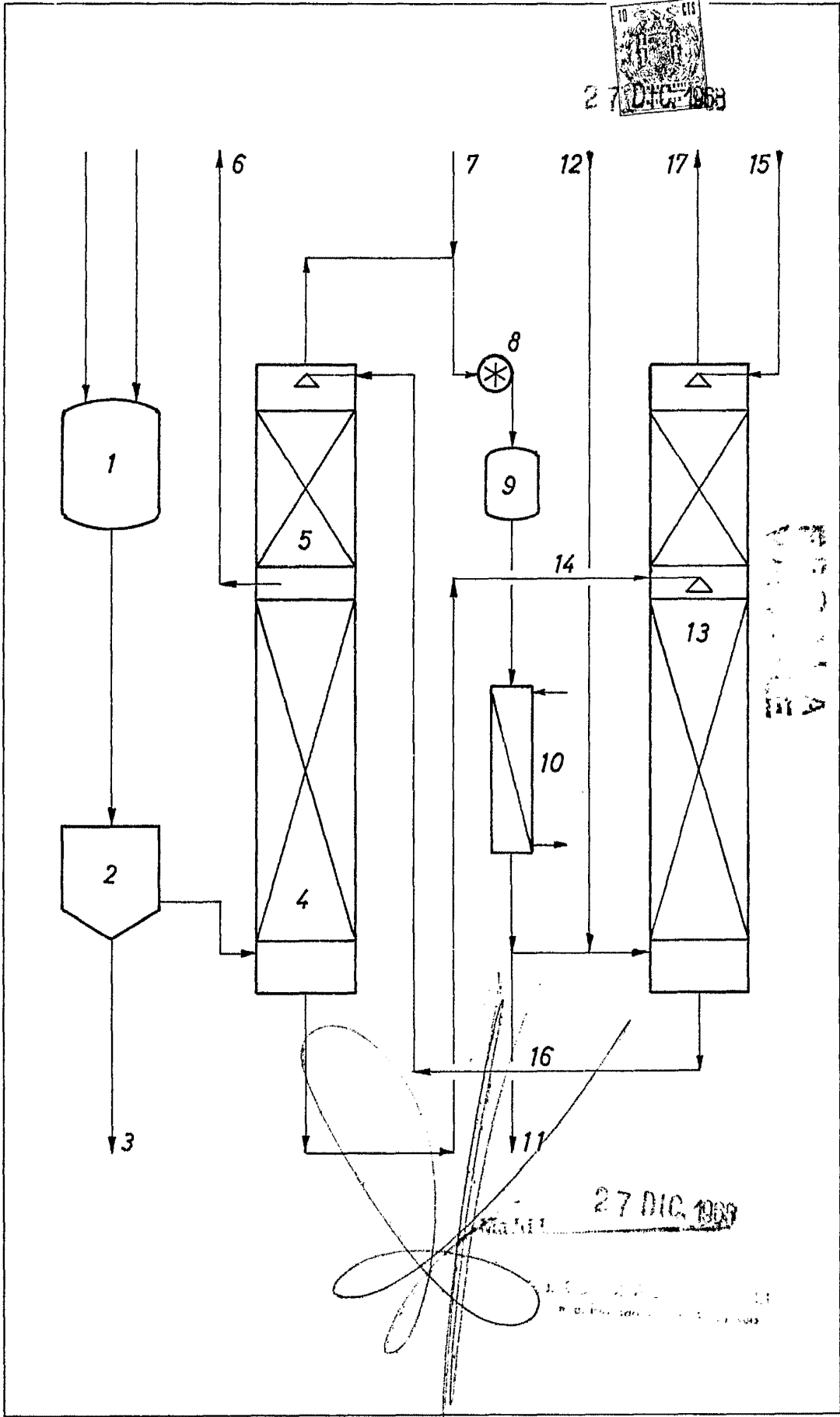
OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT,

GÓMEZ ACEBO Y MODELL

g. p. Firmado: F. Hernández Bala



27 DIC 1969



Handwritten text, possibly a name or initials, located on the right side of the diagram.

27 DIC 1969

Small, illegible text at the bottom right, possibly a reference or identification number.