

377181



PATENTE DE INVENCION

377181

SECCION	.....
CLASIFICACION	.....
CLASE	<u>C.01</u>
SUBCLASE	<u>B</u>

M E M O R I A                      D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR ENERGETICAMENTE LA FABRICACION DE ACIDO NITRICO Y AUMENTAR LA CONCENTRACION DEL ACIDO -- PRODUCIDO".

-----

Solicitante: D. LUIS MARZO RODRIGO, de nacionalidad española, con domicilio en María de Guzmán, nº 56. MADRID.

-----

Inventor: El solicitante, Doctor en Química Industrial.

-----

377181 5 MAR 1970



5. La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar energéticamente procesos de fabricación de ácido nítrico con la ventaja adicional de que con un mismo sistema de oxidación-absorción puede obtenerse un ácido de concentración superior al obtenido mediante procesos convencionales.

10. Como es bien sabido la casi totalidad del ácido nítrico se produce industrialmente por oxidación catalítica del amoníaco. En síntesis los procesos convencionales consisten en enviar una mezcla de amoníaco vaporizado y recalentado con aire a una presión que varía según los diferentes procesos, en proporciones cuidadosamente ajustadas a un reactor en el que se disponen varias mallas de hilos de platino y/o aleación de platino y rodio,

15. las cuales catalizan la combustión del amoníaco a óxido de nitrógeno. Los gases resultantes de la reacción abandonan el reactor a temperaturas muy elevadas (de 750 a 950°C según los procesos) por lo que a continuación de las mallas se colocan una serie de intercambiadores en los que se recupera gran parte del calor al mismo tiempo que se facilita la oxidación del NO a NO<sub>2</sub> ya que resulta favorecida a bajas temperaturas. En el último intercambiador se alcanza el punto de rocío de la mezcla gaseosa con lo que condensa parte del agua producida en la combustión, dando lugar a la formación de un ácido nítrico diluido.

20. 25.

30. A continuación, los gases pasan a la sección de oxidación en la que se ponen en contacto con el aire secundario procedente de la sección de desnitración del ácido nítrico producto. Una vez que la mayor parte de



los óxidos de nitrógeno se han oxidado a  $\text{NO}_2$  se hace pasar a los gases a la sección de absorción en la que circulan en contracorriente con agua y el ácido nítrico diluido formado en el intercambiador anteriormente citado, con lo que se absorben la mayor parte de los óxidos de nitrógeno.

5.

El gas residual de la absorción se calienta, antes de enviarlo a la turbina de expansión, en uno o varios intercambiadores de calor en los que los flúidos calientes pueden ser, según los diseños, aire secundario, gases procedentes del convertidor, vapor de agua y otros. Una vez

10.

caliente y antes de enviarlo a la turbina de expansión el gas puede circular a través de la unidad de tratamiento - en la que las pequeñas cantidades de oxígeno y óxidos de nitrógeno que contienen, son reducidos por combustión catalítica con hidrógeno, metano, nafta u otros reductores.

15.

En esta operación, el gas experimenta un aumento de la temperatura que depende de la cantidad de agente reductor inyectada.

20.

Finalmente el gas residual caliente pasa a la turbina de expansión donde se recupera gran parte de su energía. Al abandonar la turbina el gas se envía directamente a la atmósfera o bien se recupera parte del calor que contiene en un intercambiador por el que circula agua u otro flúido.

25.

En las operaciones descritas, la disposición de los intercambiadores de calor en las distintas corrientes de la planta juega un papel primordial en las características energéticas del proceso y por otra parte el grado de oxidación de los gases al entrar en el sistema de oxidación-absorción es uno de los factores principales que

30.



controlan la concentración de ácido nítrico que puede obtenerse o la altura de los equipos que constituyen el sistema.

5. Un objeto principal de la presente invención es proporcionar una disposición de cambiadores de calor y otros equipos tal que de ella se obtengan importantes mejoras tanto energéticas como de concentración de ácido producido o bien de disminución de costos de inversión.

10. En los procesos convencionales, tal como el descrito, el amoníaco se recalienta mediante vapor de agua. En la presente invención se propone un sistema de dos intercambiadores en los que se recalienta con aire secundario y vapor de agua, combinados aquéllos de tal modo que el consumo de vapor sea mínimo e incluso nulo en muchos casos, eliminándose por otra parte la necesidad de un enfriador de aire secundario.

15. Además, el gas residual abandona la turbina de expansión a temperaturas relativamente elevadas. En la mayoría de los procesos convencionales no se recupera ese calor o bien se recupera sólo parcialmente mediante agua de calderas la cual ha de estar forzosamente a temperaturas superiores a los 100°C con lo que se limita la cantidad de calor recuperable. En la presente invención se propone recuperar dicho calor mediante el mismo gas residual que abandona el sistema de absorción de forma que este gas sea recalentado a continuación con los gases de combustión en uno o varios intercambiadores más, llegando en el último a temperaturas comprendidas entre 20. los 400 y 700°C las cuales solamente pueden alcanzarse -



si el último recalentamiento se realiza con los gases de combustión cuando abandonan las mallas de catalizador.

5. La temperatura del gas residual procedente del sistema de absorción no dista mucho de la temperatura ambiente por lo que la recuperación de calor del gas que abandona la turbina es muy superior a la de procesos convencionales en que se usa agua de calderas a temperaturas superiores a los 100°C ó a la de los otros procesos en los que el gas se descarga directamente a la atmósfera.

10. Por otra parte, la invención permite una independencia total respecto a la unidad de tratamiento de gases de forma que tanto si se instala y funciona la unidad citada como si no, el sistema es aplicable ya que la temperatura de los gases que entran a la turbina de expansión (y por consiguiente la de los que salen) es suficientemente elevada. Esta mejora es fundamental.

15. Otro objeto principal de la invención es proporcionar una disminución de algunos costes de inversión o bien aumentar la concentración de ácido producto. Como ya se ha indicado, en los procesos convencionales los gases de combustión se enfrían en varios intercambiadores dispuestos en serie en el último de los cuales se alcanza el punto de rocío de la mezcla, por lo que condensa gran parte del agua producida en la reacción. A continuación los gases no condensados se oxidan con el oxígeno en exceso que llevan y la corriente de aire secundario que se mezcla con ellos antes de entrar en el sistema de absorción. En la presente invención se propone --

20.

25.

30.



mezclar el aire secundario procedente de la sección de desnitración con la corriente de gases de proceso, en algún punto anterior al intercambiador que actúa como condensador pero posterior a las mallas de catalizador y preferentemente localizado entre los dos últimos intercambiadores, con lo cual se facilita notablemente -

5. la oxidación del NO a NO<sub>2</sub> sin afectar a la combustión de amoníaco ni a las pérdidas de platino en el reactor.

Uno de los beneficios que se obtienen consiste en la eliminación de gran parte del calor de oxidación, en el mismo enfriador-condensador lo cual resulta mucho más económico que realizarlo en serpentines dispuestos en los equipos de oxidación-absorción o en intercambiadores adicionales colocados en la corriente -

10. de gas, como suele hacerse en los sistemas convencionales.

15.

Otra de las mejoras fundamentales que se citan a título de ejemplo consiste en disponer a la entrada -- del sistema de absorción de un gas más oxidado que en los procesos convencionales ya que el tiempo de residencia de la mezcla citada es mayor que en aquellos y además la temperatura es inferior y como ya se ha indicado la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> resulta favorecida a temperaturas bajas. La obtención de este gas altamente oxidado se traduce --

20. bien en concentraciones de nítrico más elevadas que en procesos convencionales, bien en la disminución de la - altura del sistema de absorción requerida para una concentración fija de ácido nítrico. Cualquiera de las dos posibilidades reviste una importancia económica notable.

25.

30. De lo que antecede se infiere que la presente



5. invención proporciona un método para mejorar energética y económicamente procesos de fabricación de ácido nítrico permitiendo además la obtención de un ácido nítrico más concentrado. El método comprende la combinación de un sistema de dos intercambiadores para recalentar el vapor de amoníaco con otro sistema de dos o más intercambiadores en los que se enfría y/o calienta gas residual de la absorción, junto con la inyección del aire secundario procedente de la sección de desnitración en un punto intermedio entre las mallas de catalizador y el enfriador-condensador.
- 10.

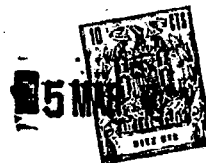
15. Traducidas las mejoras energéticas que suponen la invención a cantidad de vapor producido en plantas de ácido nítrico, supone incrementar aquélla entre un 10% y un 50% dependiendo del grado de aprovechamiento energético de cada proceso convencional. Por otra parte la invención supondría incrementar entre un 2% y un 6% la concentración que puede obtenerse en un proceso dado.

20. Aunque la disposición de equipos que se requieren hacen a la invención más fácilmente aplicable a los procesos conocidos como de alta presión, la invención no queda limitada a ellos sino que es perfectamente aplicable a cualquier presión y es también independiente de cualquier disposición de los equipos en el resto de la planta.
- 25.

- El diagrama que se adjunta y su descripción ayudarán a explicar la presente invención, así como las características ventajosas del sistema integrado global.

30. Con referencia al dibujo se presenta en él una posibilidad, no limitativa, de aplicación de la invención

377181



- propuesta a un proceso convencional de fabricación de ácido nítrico. Una corriente de amoníaco 1, se evapora en 2 y se recalienta en el sistema formado por los intercambiadores 3 y 4. El recalentador 3 va provisto de un bypass 35 para regular la temperatura del amoníaco cuando el caudal y/o la temperatura del aire secundario sea elevada.
5. La línea de vapor al recalentador 4 va provista de una válvula 34 para regular la temperatura del amoníaco en los casos en que el caudal y/o la temperatura del aire secundario sean bajos o bien en las puestas en marcha. Dicha válvula 34 está controlada por los medios de regulación 32 y 33. En operación normal el recalentador 3 proporciona todo el calor necesario para que el amoníaco alcance la temperatura necesaria (de 100 a 140°C) por lo que la operación del recalentador 4 y por tanto el consumo de vapor queda limitado a los casos descritos. El control del funcionamiento de 3 y 4 puede ser tanto manual como automático. - Finalmente, el amoníaco es filtrado en 5 y mezclado con el aire en 6.
- 10.
- 15.
20. Por su parte, aire atmosférico 7 es comprimido en 8 dividiéndose el flujo en dos corrientes, de las cuales la principal puede suponer del 75 al 95% del total. La corriente principal se filtra en 9 y se calienta en 12 para mezclarse con el amoníaco en 6. El amoníaco se quema en 10 con la consiguiente elevación de la temperatura de los gases, que se enfrían en un tren de intercambiadores formado por 11, 12, 13, 14 y 16. Parte del platino arrastrado por los gases se recupera en 15.
- 25.
30. La corriente de aire secundario se enfría en 3 y pasa a través de la válvula 36 a la sección de des-

5 MAR. 1970



- nitración 17, donde elimina los óxidos de nitrógeno que arrastraba el ácido nítrico procedente de la absorción y se mezcla en 18 con los gases parcialmente fríos que salen del tren de cambiadores. En 19 condensa la mayor parte del agua producida en la reacción dando lugar a -
5. una corriente de ácido nítrico 20 que se introduce en el punto adecuado de la torre de oxidación-absorción -- 21. Por su parte los gases no condensados 22 entran -- en la torre 21 con un elevado grado de oxidación y allí
10. se absorben en contracorriente con agua muy pura o condensado (corriente 23). El ácido nítrico de elevada -- concentración producido es bombeado por 24 a la sección de desnitración 17 de donde sale (corriente 25) una vez decolorado.
15. El gas residual de la absorción 26, pasa por un separador 27 donde pierde el ácido arrastrado y a - continuación es precalentado en 28 con el mismo gas residual que abandona la turbina de expansión 30. De 28 el gas residual pasa a 11 donde se recalienta hasta elevada
20. temperatura (de 400 a 700°C) para pasar a continuación a la unidad de tratamiento de gases residuales 29, caso de que se instalara. En caso contrario los gases calientes pasan directamente a la turbina de expansión en donde debido a su elevada temperatura y presión se
25. recupera parte de la energía de compresión. El resto de la energía ha de ser suministrado por una turbina de vapor o un motor eléctrico adicionales 31.

N O T A

La Patente de Invención, por veinte años para España, que se solicita, de acuerdo con la vigente

30.

377187

15 MAR



- Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR ENERGETICAMENTE LA FABRICACION DE ACIDO NITRICO Y AUMENTAR LA CONCENTRACION DEL ACIDO PRODUCIDO", con Prioridad: de Solicitud de Patente en Inglaterra número -
5. 42.029/69, de fecha 22 de Agosto de 1969, según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

10. 1ª.- Procedimiento para mejorar energéticamente la fabricación de ácido nítrico y aumentar la concentración del ácido producido, mediante la oxidación catalítica del amoníaco que se envía, a un reactor vaporizado y recalentado, pasando a continuación los gases a una sección de oxidación en la que se ponen en contacto con aire secundario procedente de una sección de desnitración del ácido nítrico producto, cuyos gases pasan, una vez --
15. oxidados, a una sección de absorción, de donde se extrae el ácido nítrico producto, siendo los gases residuales - de dicha sección dirigidos a una turbina para su expan--
20. sión, que se caracterizan porque el amoníaco es recalentado mediante el aire secundario a través de uno o varios intercambiadores de calor situados entre el compresor de aire y la sección de desnitración, complementándose dicha acción recalentadora del amoníaco con uno o varios intercambiadores de calor de vapor de agua-amoníaco dotados de
25. los convenientes medios de regulación para que el consumo de vapor sea mínimo o nulo.

30. 2ª.- Procedimiento para mejorar energéticamente la fabricación de ácido nítrico y aumentar la concentración del ácido producido, según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque los gases residuales, proceden

377181

25



tes de la sección de absorción, son recalentados en uno o varios intercambiadores de calor en el que el fluido primario es el mismo gas residual después de su expansión en la turbina de gases.

5. 3ª.- Procedimiento para mejorar energéticamente la fabricación de ácido nítrico y aumentar la concentración del ácido producido, según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque los gases residuales, después de su recalentamiento por los mismos gases, después de su expansión en la turbina, pasan a través de un intercambiador en los que son sometidos a recalentamiento mediante los gases de combustión del reactor, siendo posteriormente enviados para su expansión a la turbina directamente o a través de una unidad de tratamiento.

10. 4ª.- Procedimiento para mejorar energéticamente la fabricación de ácido nítrico y aumentar la concentración del ácido producido, según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque el aire secundario, procedente de la sección de desnitración, es mezclado con los gases del proceso procedentes del reactor tomado después de las mallas del catalizador de éste, cuya mezcla se realiza en un punto anterior a la fase de condensación previa a la introducción de dichos gases en la sección de absorción.

15. 5ª.- "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR ENERGETICAMENTE LA FABRICACION DE ACIDO NITRICO Y AUMENTAR LA CONCENTRACION DEL ACIDO PRODUCIDO".

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

.../...



sente Memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

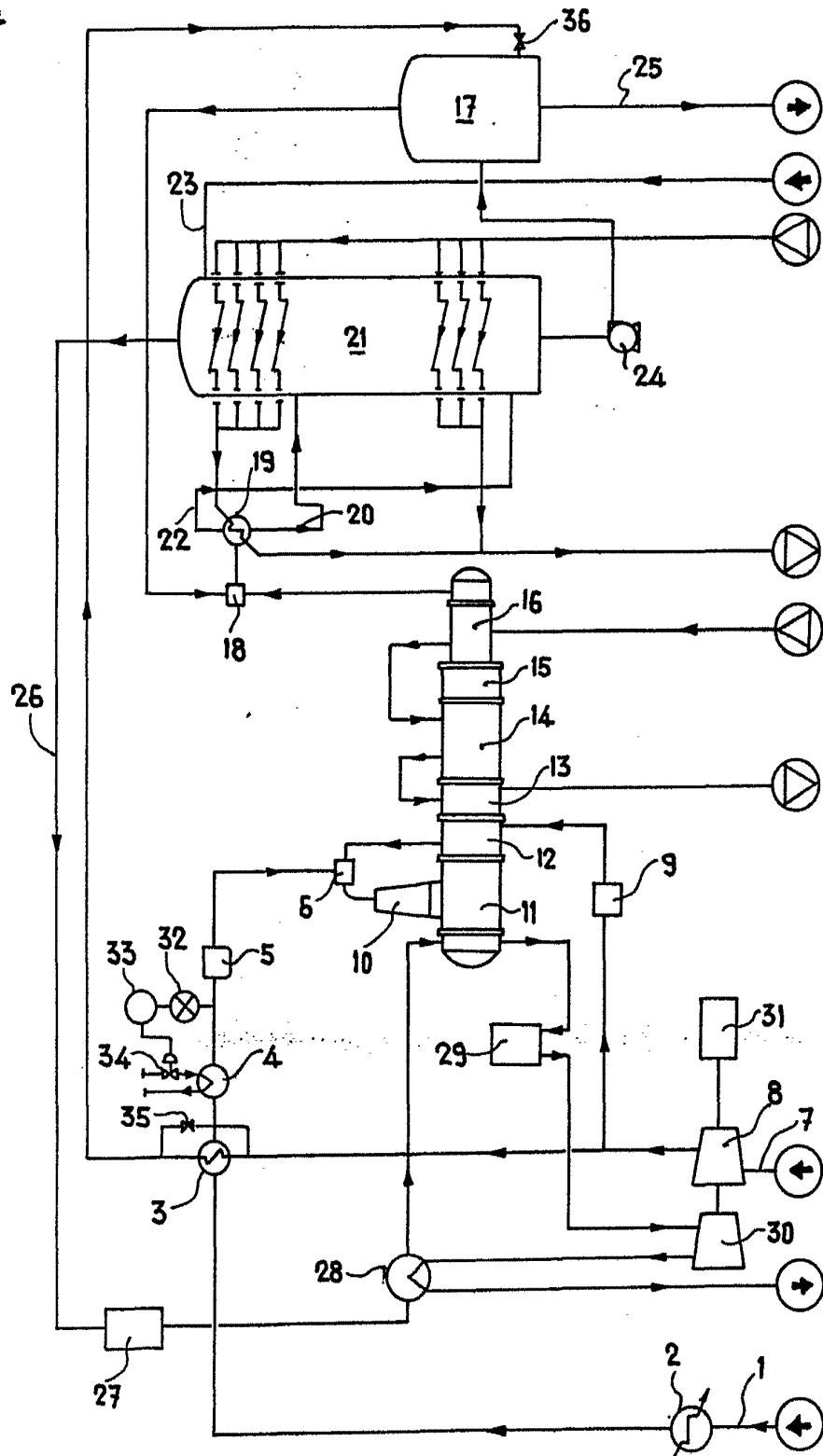
Madrid, a 5 de Marzo de 1970.

D. LUIS MARZO RODRIGO.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABREZO  
P. P.

Firmado: M.<sup>a</sup> Dolores Jorquera



5 MAR 1970

Madrid, - 5 MAR. 1970

LUIS MARZO RODRIGO

P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERO

P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera

-Escala variable