

440433

Del nº: 018

CONCEDIDA
20 OCT. 1976

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

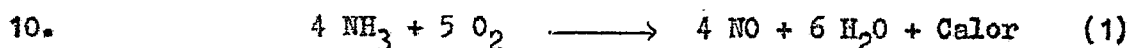
"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION A ALTA PRESION DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION SUPERIOR A LA AZEOTROPICA".

Solicitantes: D. Jesús MARZO RODRIGO, D. Luis MARZO RODRIGO, y D. Juan Antonio TRILLEROS VILLAVERDE, domiciliados respectivamente en Cebreros, 76 - Avd. Bruselas 69 - y Reina Cristina, 5 - MADRID, todos de nacionalidad española.

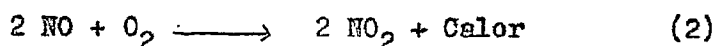
Inventores: Los solicitantes.

La presente invención, se refiere a un procedimiento para la fabricación de ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica (68 por ciento en peso), por la absorción del dióxido de nitrógeno (NO₂) u otros óxidos de nitrógeno en agua o solución de ácido nítrico con un proceso de alta presión.

La casi totalidad del ácido nítrico, se produce a partir del amoniaco, por oxidación catalítica del mismo que pasa a óxido de nitrógeno, según la reacción:



El óxido nítrico reacciona con el oxígeno aportado en exceso formando dióxido de nitrógeno, de acuerdo con la reacción:



15. Esta reacción está favorecida con la presión y con temperaturas bajas, por lo que para acelerar la misma, se colocan una serie de intercambiadores a continuación del reactor en los que se recupera gran parte del calor de reacción, al mismo tiempo que se facilita la oxidación del NO a NO₂. A su vez el enfriamiento y absorción de los gases se lleva a presión alta con lo que la reacción de oxidación se acelera considerablemente ya que la velocidad de reacción es proporcional al cubo de la presión.

25. Una vez que el gas ha sido enfriado se ha separado el agua de reacción en forma de ácido condensado, y después de adicionar al gas de proceso el aire secundario necesario para aportar el oxígeno suficiente para formar el ácido deseado, los gases llegan a la zona de absorción, en la cual el dióxido de nitrógeno se absorbe en agua o solución acuosa de ácido nítrico según la reacción:

30.



El óxido nítrico formado y el residual se oxidan de acuerdo con la ecuación (2) formando dióxido de nitrógeno.

5. En la absorción, prácticamente todos los óxidos de nitrógeno son absorbidos, dando un gas residual con un contenido en óxidos de nitrógeno, que dependiendo de la temperatura de absorción, puede llegar a ser del orden de las 400 ppm (partes por millón de NO + NO₂). El ácido y el gas fluyen en un sistema de cascada de contacto directo en contracorriente. La última zona de la absorción, se alimenta con condensado o agua ácida mientras que en la primera zona y en la alimentación de los gases, sale el ácido producto.
10. El ácido condensado separado de la corriente de gas por condensación del agua de reacción, se lleva a la zona de absorción y se introduce en ella, en una zona de concentración similar a la de dicho ácido.
- 15.

- La cantidad de dióxido de nitrógeno que puede ser absorbido, aumenta para una determinada temperatura y concentración de ácido dependiendo de la presión parcial de los óxidos de nitrógeno y de la oxidación de los mismos (contenido en dióxido de nitrógeno frente a óxidos de nitrógeno totales).
- 20.

- Ateniéndonos a la presión de trabajo, dos son los procedimientos normales a seguir en la fabricación del ácido nítrico. En el primero, la oxidación del amoníaco y la absorción de los óxidos de nitrógeno se realizan a la misma presión y en el segundo, la oxidación del amoníaco se realiza a presión inferior a la de absorción, comprimiendo los gases de reacción una vez separado el ácido de condensación del agua de reacción y adicionado el aire secundario y lleván
- 25.
- 30.

dolos a la zona de absorción.

El problema para obtener un ácido de concentración superior a la azeotrópica, reside en conseguir un grado alto de oxidación de los gases, y una alta presión parcial -- del dióxido de nitrógeno. Normalmente esto se consigue disponiendo recipientes con alto tiempo de residencia que en este caso resultarían antieconómicos. Se conocen procesos -- en los que el dióxido de nitrógeno que procede de una absorción incompleta, es absorbido por ácido concentrado. El dióxido de nitrógeno disuelto en el ácido en forma de tetróxido de dinitrógeno se extrae de nuevo lavando el ácido con aire secundario que se adiciona al gas de proceso.

Finalmente hay un proceso que con un diseño especial de platos en la zona de absorción que permiten un contacto íntimo entre el gas y el líquido consiguiendo obtener un ácido de concentración superior a la azeotrópica.

Una vez conseguido el ácido de concentración superior a la azeotrópica (58 por ciento en peso), es separado por destilación obteniéndose de una parte ácido de alta concentración (por ejemplo del 99% en peso) y por otra ácido de concentración azeotrópica que se recicla a la zona de absorción.

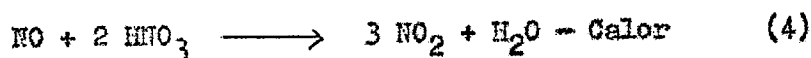
De acuerdo con esta invención, se ha previsto un proceso para la producción de un ácido de concentración superior a la azeotrópica, en el cual se consigue el incremento de óxidos de nitrógeno y la oxidación de los gases de proceso, usando ácido nítrico caliente de concentración azeotrópica que proviene de la rectificación del ácido obtenido en la condensación del agua de reacción, de la rectificación del ácido de concentración normal (60% en peso) --

obtenido en una zona de la absorción y del ácido azotrópico obtenido en la destilación final del ácido obtenido en absorción de concentración superior a la azotrópica.

5. El proceso de acuerdo con la invención, tiene las ventajas siguientes sobre los procesos conocidos:

La cantidad de dióxido de nitrógeno de los gases de proceso se aumenta considerablemente y por tanto se reduce sensiblemente el costo de la absorción.

10. Se eliminan los costos de lavado de los gases residuales con ácido y desnitración del mismo, resultando un proceso más sencillo desde el punto de vista operacional y aprovecha los óxidos de nitrógeno que absorbe el agua de reacción en su condensación en los cambiadores de calor, ya que de su destilación posterior se obtiene un ácido de 68 por 100 de concentración que se descompone en la torre de oxidación según la reacción:



20. La figura 1 es el diagrama de flujo de una planta en la que la oxidación del amoníaco y la absorción de los óxidos de nitrógeno se llevan a la misma presión. La invención se refiere a procesos de alta presión (presión superior a 7 Kg/cm² absolutos tanto en oxidación como en absorción) ya que tienen la ventaja sobre los de media presión en que el coste de inversión es muy inferior ya que requieren menos volumen de oxidación y absorción de los gases de proceso por lo que resultan más interesantes.

25. De acuerdo con este diagrama, el aire requerido para el proceso, una vez filtrado, se comprime en un compresor 1 a una presión de 2 a 10 atmósferas, por ejemplo a 8 atmósferas. Una vez comprimido, la mayor parte del mismo se ca-
- 30.

lenta en uno de los cambiadores del tren de intercambiadores, y se mezcla en 2 con amoniaco gas previamente recalentado y filtrado con la corriente de aire secundario en 25. La mezcla de amoniaco y aire pasa al reactor 3 en el que

5. tiene lugar la oxidación del amoniaco a óxido nítrico y agua. La reacción tiene lugar a una temperatura comprendida entre las 800 a 950°C. El calor de los gases de reacción o de proceso, se utiliza en los cambiadores 4, 5, 6, 7 y 8 para recalentar, gases residuales, aire y vapor y en la producción

10. de vapor aunque la distribución de los cambiadores es opcional ya que se pueden disponer de otra forma pues la recuperación de calor es secundaria respecto al objeto de esta patente. En el último intercambiador, el 9 condensa la mayor parte del agua de reacción en forma de ácido con una concentración del 20 al 45%. Este ácido se desnitra en 21 en contracorriente con aire secundario y se destila en 22 obteniéndose

15. se en cabeza un condensado ácido de concentración entre el 0,5 al 1,5 % en peso parte del cual se envía a absorción 13 como condensado de aporte y el resto se envía a límite de batería. En el fondo de la torre 22 se obtiene un ácido caliente de concentración azeotrópica que se bombea a la parte superior de la torre de oxidación 10 en donde dicho ácido se descompone dando óxidos de nitrógeno según la reacción (4).

20.

Los gases de proceso prácticamente secos que salen

25. del enfriador-condensador 9, llegan a la torre de oxidación en la cual y con la ayuda del ácido concentrado y caliente (40-70°C dependiendo de la presión del proceso) se enriquecen de dióxidos de nitrógeno en cantidad superior a la de equilibrio con un ácido de concentración superior a la azeotrópica a baja temperatura (10-30°C). De esta forma, los

30. gases de proceso ricos en óxidos de nitrógeno salen de la to-

rre de oxidación, se enfrían en el cambiador 11 y se introducen en la fase de absorción 13 en contracorriente con agua o solución de ácido nítrico.

5. El ácido que se extrae de la torre de oxidación - 10 se enfría en 12 y se bombea a la zona de absorción 13.

10. La absorción de los óxidos de nitrógeno, se lleva a temperaturas bajas (10-30°C aunque se puede mejorar la absorción utilizándose medios frigoríficos adecuados que permitan bajar la temperatura de la absorción a cotas inferiores como 0°C o menores). De la absorción, se obtienen dos ácidos, uno de concentración del 70 - 76 % en peso, que se recalienta en 16 con el ácido que sale la torre de rectificación 18, se blanquea en la torre de desnitración 17 y se envía a la torre de destilación 18 y otro ácido de concentración inferior (entre el 55% y 65% en peso) que se blanquea - 15. en 23 con aire secundario y se destila en 22 o bien se envía a almacenamiento para otros usos, o se destila parcialmente y el resto se almacena.

20. Los gases residuales procedentes de la absorción, con un contenido pequeño en óxidos de nitrógeno (alrededor de las 400 ppm de NO + NO₂) se calientan en un intercambiador 14 con los gases procedentes de la turbina de expansión 15 y posteriormente en 4 con los gases de proceso procedentes del reactor hasta una temperatura entre los 400°C a 500°C en cuyo momento se envían a la turbina de expansión con lo 25. que se logra aportar la mayor parte de la energía necesaria para comprimir el aire. El resto de la energía se suministra con la ayuda de una turbina de vapor 24 o un motor eléctrico.

30. El ácido de concentración superior a la azeotrópi

ca obtenido en 13 una vez calentado en 16 y blanqueado en 17 se destila en 18 obteniéndose en cabeza de la torre ácido nítrico casi puro en forma de gas que se condensa en 19 recirculándose parte de él a la torre de destilación y parte se extrae como ácido nítrico producto de concentración superior al 98% en peso. Del fondo de la torre se extrae ácido azeotrópico que se recalienta en 20 para permitir la recirculación en la torre de destilación y parte se extrae y se envía a la torre de oxidación 10 ligeramente enfriado en 16.

10. El aire secundario cargado con óxidos de nitrógeno procedentes de la desnitración de los ácidos que alimentan las torres de destilación, se lleva a la absorción y se introduce en la misma en un punto inmediato a la extracción del ácido de concentración normal (del 55% al 65%) para evitar cualquier perturbación en la zona baja de absorción.

15. El solicitante se reserva el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la protección de la Propiedad Industrial.

20. Igualmente el solicitante se reserva el derecho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION A ALTA PRESSION DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION SUPERIOR A LA AZEOTROPICA", según las características esenciales de las siguien-

tes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Procedimiento de obtención a alta presión de ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica, - caracterizado por el aprovechamiento de los óxidos de nitrógeno absorbidos en la condensación del agua de reacción por la destilación del ácido obtenido y descomposición en la torre de oxidación del ácido azeotrópico producido en dióxido de nitrógeno que se incorpora nuevamente al gas de proceso, aumentando de tal forma la concentración de dióxido de nitrógeno en el gas que permite por absorción convencional de los mismos en agua o solución de ácido nítrico obtener un ácido de concentración superior al 68% en peso.
10. 2ª.- Procedimiento de obtención a alta presión de ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica, - según reivindicación 1ª, y caracterizado por la eliminación del agua de reacción por destilación del ácido que proviene del enfriador-condensador y del normal obtenido en absorción.
15. 3ª.- Procedimiento de obtención a alta presión de ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica, - según reivindicaciones anteriores y caracterizado por la posibilidad de obtener al mismo tiempo ácido nítrico de dos concentraciones (super y subazeotrópico) para lo cual solamente hay que dejar de destilar el ácido que sale de la zona intermedia de absorción, total o parcialmente, según sean los niveles de producción de cada uno de los ácidos, o bien permitiendo una mayor dilución del ácido en la columna de oxidación extrayendo parte del mismo como ácido de concentración normal.
20. 25. 30.

4a.- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION A ALTA PRESION
DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION SUPERIOR A LA AZEOTROPI
CA".

5. Según queda sustancialmente descrito en la pre-
sente memoria que consta de diez hojas escritas a máquina
por una sola cara y acompañada de dibujos.

25 AGO. 1975
Madrid,

D. Jesús MARZO RODRIGO.
D. Luis MARZO RODRIGO.
D. Juan Antonio TRINEROS VILLAVERDE

10.

P. P.

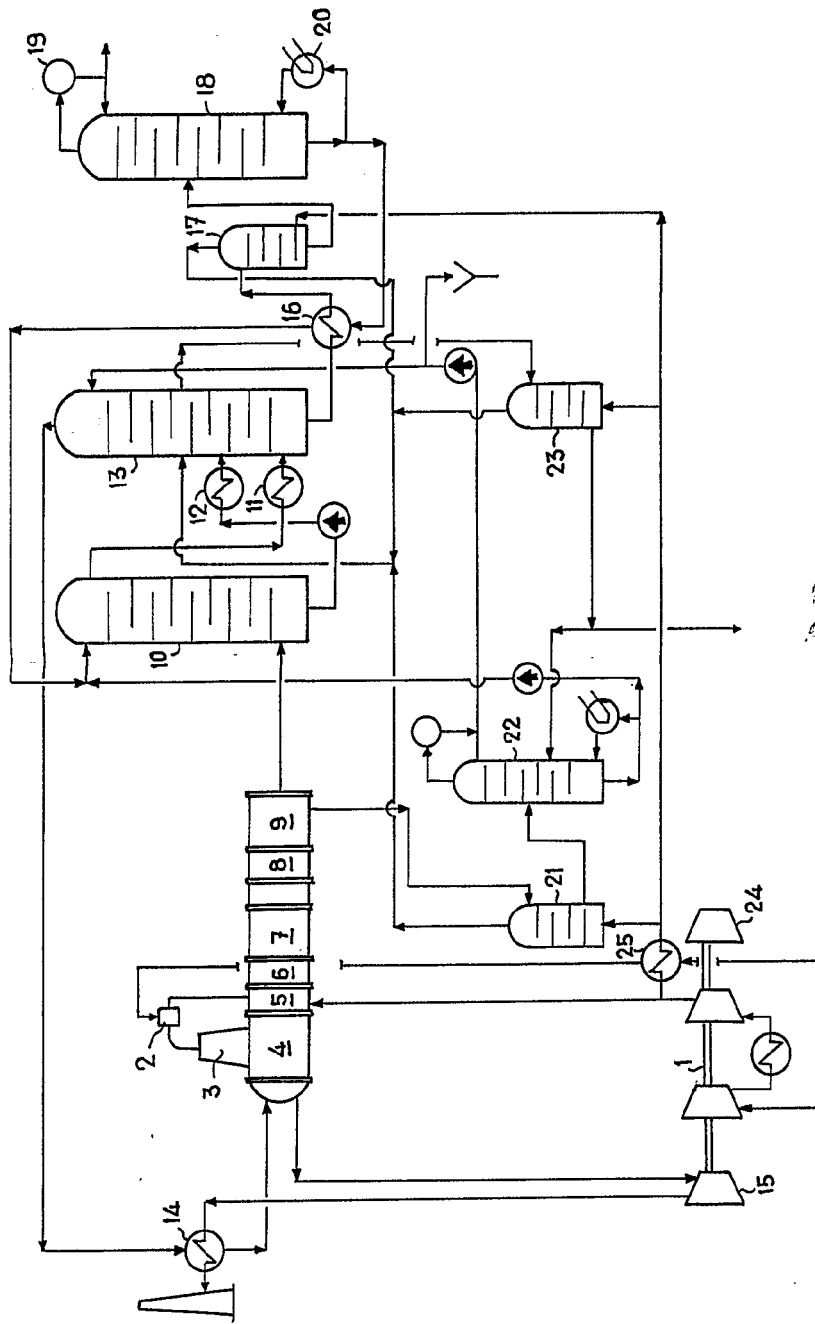
A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Marzo', written over a horizontal line.

D. JESUS MARZO RODRIGO
D. LUIS MARZO RODRIGO
D. JUAN ANTONIO TRILLEROS VILLAVERDE

440 433

440.433

Hoja única



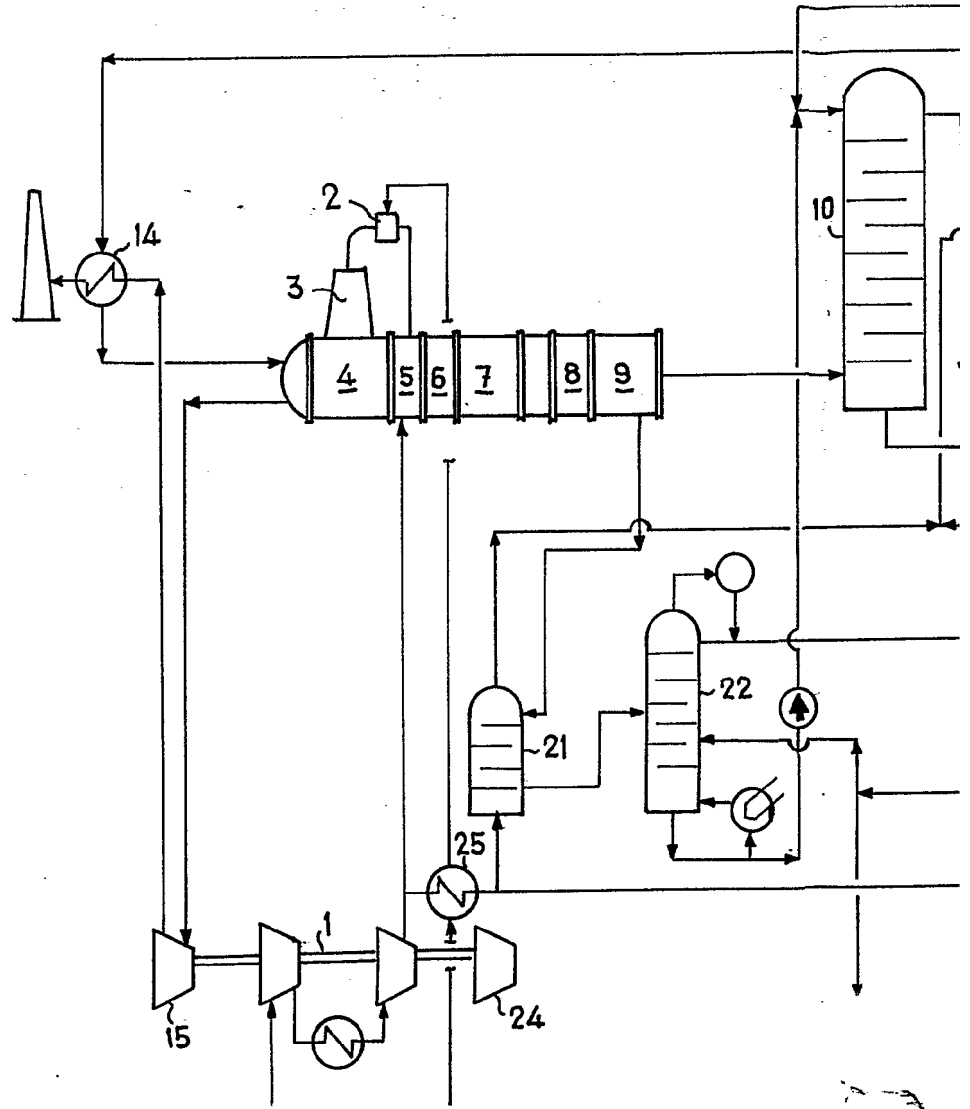
Madrid, 25 Ago. 1975

P. P.

Escala variable

D. JESUS MARZO RODRIGO
D. LUIS MARZO RODRIGO
D. JUAN ANTONIO TRILLEROS VILLAVERDE

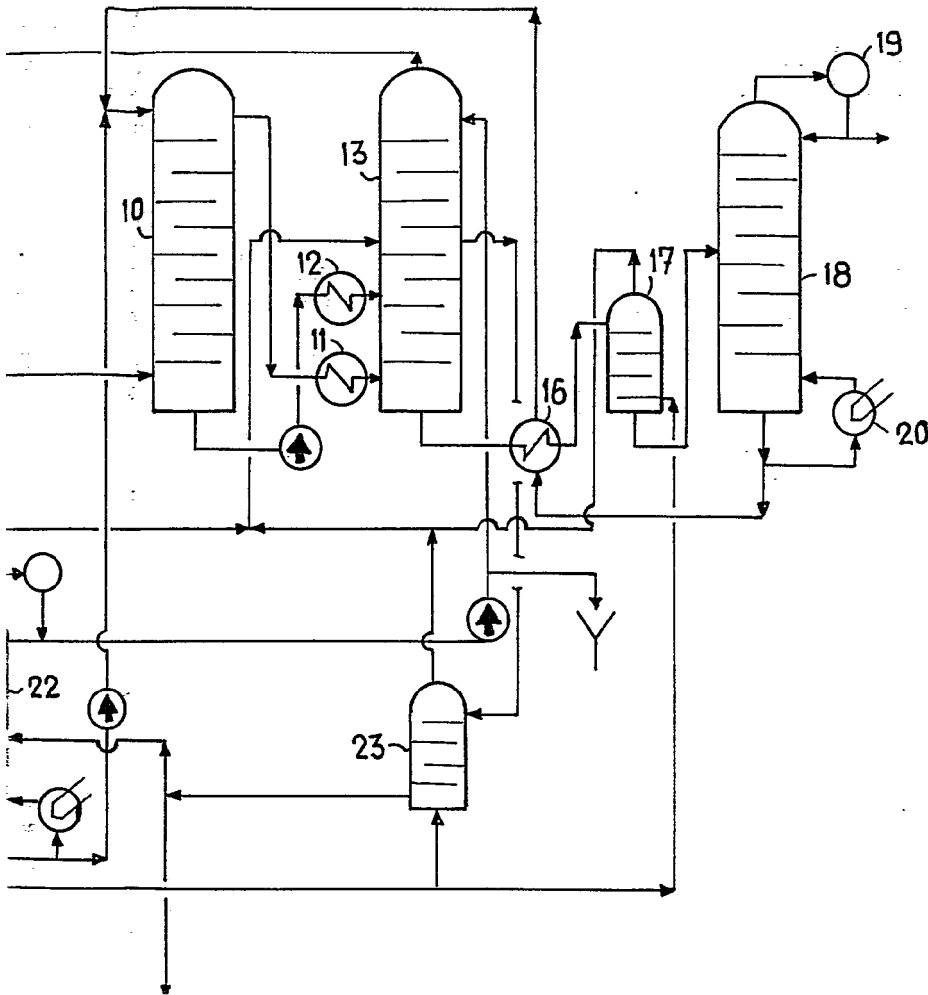
440.433



Escala variable

440.433

Hoja única



Madrid, 25 AGO. 1975

P. P.