



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			45485		

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
67 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D//C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR EL CONTENIDO EN OXIDOS DE NITROGENO DE LOS GASES RESIDUALES EN PLANTAS DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION NORMAL O SUPERIOR A LA AZEOTROPICA CON PROCESOS DE ALTA PRESION".		
71 SOLICITANTE (ES)		
- D. Luis MARZO RODRIGO - D. Jesús MARZO RODRIGO - D. Juan A. TRILLEROS VILLAVERDE		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
- Avda. de Bruselas, 69 - Madrid. - Cebreros, 76 - Madrid. - Reina Cristina, 5 - Madrid.		
72 INVENTOR (ES)		
Los solicitantes.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. Francisco GARCIA CABRERIZO		

CONCEDIDA

24 FEB. 1977

POOR
QUALITY

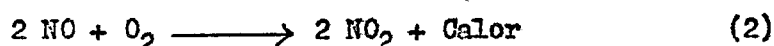
"PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR EL CONTENIDO EN OXIDOS DE NITROGENO DE LOS GASES RESIDUALES EN PLANTAS DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION NORMAL O SUPERIOR A LA AZEOTROPICA CON PROCESOS DE ALTA PRESION".

5. La presente invención, se refiere a un procedimiento para reducir el contenido en óxidos de nitrógeno de los gases residuales en plantas de ácido nítrico con procesos de alta presión aumentando el rendimiento de absorción de los óxidos de nitrógeno en agua o en soluciones acuosas de ácido nítrico.

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. Este enfriamiento de los gases tiene lugar 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.

20.

Una vez que el gas ha sido enfriado y se ha separado el agua formada en la reacción (1) en forma de ácido condensado, y después de adicionar el gas de proceso el aire secundario necesario para aportar el oxígeno suficiente para formar

25.

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:



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

Dado que la reacción 3 está también favorecida por la presión y por la temperatura baja, el proceso de absorción de los óxidos de nitrógeno en agua o soluciones acuosas de ácido nítrico, se realiza en columnas de absorción a presión.

10. En la absorción prácticamente todos los óxidos de nitrógeno son absorbidos, dando un gas residual con un contenido en óxidos de nítrico, que dependiendo de la temperatura de absorción y de los procesos puede estar comprendido entre 500 y 2500 ppm (partes por millón de NO + NO₂ sobre el total de gases).

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

La presión parcial de los óxidos de nitrógeno se define como:

25.
$$p = \frac{m_{\text{NOx}}}{m_{\text{totales}}} \cdot P$$

siendo:

p = presión parcial de los óxidos de nitrógeno (expresada en atmósferas).

m_{NOx} = número total de moles de óxidos de nitrógeno en el gas de proceso.

30.

n_{totales} = número total de moles en el gas de proceso.

P = presión del sistema (expresada en atmósferas absolutas).

5. Para una misma composición de los gases de proceso, la presión parcial de los óxidos de nitrógeno aumenta linealmente con la presión del sistema.

10. Ateniéndonos a la presión de trabajo, dos son los procedimientos normales 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 una presión comprendida entre 0 y 4 Kg/cm² manométricos inferior a la de absorción.

15. La presente invención se centra en el segundo tipo de procesos, es decir, en aquellos en los que la oxidación se lleva a una presión inferior a la de absorción, pero advirtiendo que la oxidación del amoníaco se realiza a alta presión (presión superior a 6 Kg/cm² manométricos) y la absorción a más alta presión (superior a 10 Kg/cm² manométricos).

20. Con este procedimiento se consiguen unos rendimientos aceptables en la oxidación del amoníaco equiparables a procesos de media presión (ver patente española 422.371), unos rendimientos en absorción muy buenos (superiores al 99,7%) y una
25. emisión de óxidos de nitrógeno en los gases residuales inferior a la permitida por las legislaciones de protección ambiental de cualquier parte del mundo.

30. Este procedimiento que aparentemente encarece la inversión de un proceso de fabricación de ácido nítrico por incluir un grupo compresor de gases nitrosos, es de coste similar o in-

5. inferior a los convencionales ya que en él se elimina parte de los platos de la torre de absorción de óxidos de nitrógeno - en agua o en soluciones acuosas de ácido nítrico y se elimina también todo el sistema de depuración de gases nitrosos que tanto encarece a cualquier proceso.

10. Pero esta disposición de los equipos, presenta además otra ventaja importantísima: Debido a la alta presión total del sistema y teniendo en cuenta la fórmula anterior, la presión parcial de óxidos de nitrógeno se eleva considerablemente con lo que puede producirse por absorción ácido de concentraciones superiores al azeótropo (68,5% HNO_3) y con él, - por destilación llegar a ácido de concentración 100%.

15. La figura 1 es el diagrama de flujo de una planta de fabricación de ácido nítrico de concentración inferior a la azeotrópica siguiendo el sistema de esta patente.

20. De acuerdo con este diagrama, el aire requerido para el proceso, una vez filtrado, se comprime en un compresor 1 a una presión superior a 6 Kg/cm^2 manométricos, por ejemplo a 8 atmósferas. Una vez comprimido la mayor parte del mismo se calienta en uno de los cambiadores del tren de intercambiadores y se mezcla en 2 con amoníaco gas previamente filtrado y recalentado con la corriente de aire secundario en 13. La mezcla de amoníaco y aire pasa al reactor 3 en el que tiene lugar la oxidación del amoníaco a óxido nítrico y agua. La reacción tiene lugar a una temperatura comprendida entre los 800 a 950°C.

25. El calor de los gases de reacción o de procesos, se utiliza en los cambiadores 4, 5, 6, 7 y 9 para recalentar, gases residuales, aire, vapor y agua y en la producción de vapor aunque la distribución de los cambiadores es opcional ya que se pueden -

30. disponer de otra forma, pues la recuperación de calor es secun

daria respecto al objeto de esta patente. En el último intercambiador, el 10, condensa la mayor parte del agua de reacción en forma de ácido con una concentración del 20 al 45%. Este ácido se mete en la torre de absorción en un plato de concentración de ácido similar.

5.

Los gases que salen de 10 unidos al aire secundario que procede de la desnitración del ácido producto en 12 se comprimen en 14 a una presión superior a la inicial dada por 1 por ejemplo a 12 Kg/cm² manométricos y se llevan a la torre de absorción 11. En estas condiciones y con una temperatura normal de absorción (inferior a 30°C) los gases residuales que salen de la misma pueden llegar a tener un contenido en

10.

óxidos de nitrógeno inferior a las 100 ppm sin aumentar el número de platos de la torre de absorción cuando trabajaba a una presión de 8 Kg/cm² absolutos. Estos gases al salir de la

15.

torre de absorción se calientan en 17 con los gases procedentes de la turbina de expansión 16 y se recalientan en 4 de donde se envía al expander lográndose de esa forma 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 15 o un motor eléctrico.

20.

El ácido producto obtenido en 11 lleva un alto porcentaje de óxidos de nitrógeno, por lo que dicho ácido se blanquea en 12 con una corriente de aire que limpia el ácido y recupera dichos gases que se recirculan al proceso.

25.

En la figura 2 puede verse el diagrama de flujo de una de las posibles variantes de procesos de fabricación de ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica de acuerdo con esta patente.

30.

De acuerdo con este diagrama, el aire requerido para

el proceso, una vez filtrado, se comprime en 1 a una presión de 6 a 10 atmósferas, por ejemplo a 8 atmósferas. Una vez comprimido, la mayor parte del mismo se calienta en uno de los cambiadores del tren de intercambiadores, y se mezcla en 2 con amoníaco gas previamente recalentado y filtrado con la corriente de aire secundario en 25. La mezcla de amoníaco y aire pasa al reactor 3 en el que tiene lugar la oxidación del amoníaco a óxido nítrico y agua. La reacción tiene lugar a una temperatura comprendida entre los 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, vapor y agua y producir vapor aunque esta distribución de los cambiadores es opcional. 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 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 fuera de la planta. 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, de acuerdo con una reacción inversa a (3).

Los gases de proceso prácticamente secos que salen del enfriador-condensador 9, llegan a la torre de oxidación 10 en la cual y con la ayuda del ácido concentrado y caliente 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. A esta corriente se le suma la de

aire secundario que procede de las torres de desnitración, —
aire cargado de óxidos de nitrógeno y las dos juntas se com—
primen en 26 a una presión superior a la de oxidación (por —
ejemplo 12 Kg/cm² manométricos) con lo cual la presión parcial
5. de los óxidos de nitrógeno es muy superior a la de equilibrio
necesaria para obtener un ácido de concentración superior a la
azeotrópica. Esta corriente de gas se enfría en 11 y se intro—
duce en la fase de absorción 13 en contracorriente con agua o
solución acuosa de ácido nítrico.

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

La absorción de los óxidos de nitrógeno, se realiza a
temperaturas bajas. De la absorción, se obtiene dos ácidos, —
uno de concentración superior al 70% en peso, que se recalienta
15. en 16 con el ácido que sale de la torre de destilación 18 o
con otro medio, se blanquea en la torre de desnitración 17 y —
se envía a la torre de destilación 18 y otro ácido de concen—
tración inferior (entre el 55% y 65% en peso) que se blanquea
en 23 con aire secundario y se destila en 22 o bien se envía a
20. almacenamiento para otros usos, o se destila parcialmente y el
resto se almacena.

Los gases residuales procedentes de la absorción, con
un contenido pequeño en óxidos de nitrógeno (inferior a las —
100 ppm de NO + NO₂) se calientan en un intercambiador 14 con
25. los gases procedentes de la turbina de expansión 15 y posterior—
mente en 4 con los gases de proceso procedentes del reactor has—
ta una temperatura entre los 400°C a 520°C en cuyo momento se —
envían a la turbina de expansión con lo que se logra aportar la
mayor parte de la energía necesaria para comprimir el aire. El
30. resto de la energía se suministra con la ayuda de una turbina —
de vapor 24 o un motor eléctrico.

El ácido de concentración superior a la azeotrópica 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.

El aire secundario cargado con óxidos de nitrógeno procedentes de la desnitración de los ácidos, se une al gas de proceso que sale de la torre de oxidación.

Los solicitantes se reservan 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.

Igualmente los solicitantes se reservan 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 PARA REDUCIR EL CONTENIDO EN OXIDOS DE NITROGENO DE LOS GASES RESIDUALES EN PLANTAS DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION NORMAL O SUPERIOR A LA AZEOTROPICA CON PROCESOS DE ALTA PRESION", según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Procedimiento para reducir el contenido en óxidos de nitrógeno de los gases residuales en plantas de ácido nítrico de concentración normal o superior a la azeotrópica - con procesos de alta presión, caracterizado porque la absorción de óxidos se realiza a presiones comprendidas entre 10 y 18 Kg/cm² y preferentemente entre 12 y 14 Kg/cm².

10. 2ª.- Procedimiento para reducir el contenido en óxidos de nitrógeno de los gases residuales en plantas de ácido nítrico de concentración normal o superior a la azeotrópica - con procesos de alta presión, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la presión parcial de óxidos de nitrógeno es - tan elevada que puede producirse, mediante absorción con agua, ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica.

15. 3ª.- Procedimiento para reducir el contenido en óxidos de nitrógeno de los gases residuales en plantas de ácido nítrico de concentración normal o superior a la azeotrópica - con procesos de alta presión, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la absorción se realiza a presión superior a la conversión y ambas etapas tienen lugar a presiones muy superiores a las de procesos mixtos convencionales preferentemente entre 6 y 10 Kg/cm² la conversión y entre 10 y 18 Kg/cm² la absorción.

20. 4ª.- "PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR EL CONTENIDO EN OXIDOS DE NITROGENO DE LOS GASES RESIDUALES EN PLANTAS DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION NORMAL O SUPERIOR A LA AZEOTROPICA - CON PROCESOS DE ALTA PRESION".

Según queda sustancialmente descrito en la presente

...../.....

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

Madrid, 24 FEB. 1976

D. Luis MARZO RODRIGO
D. Jesús MARZO RODRIGO
D. Juan A. TRILLEROS VILLAVERDE

5.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.


Firmado: M. Dolores Jerquera.

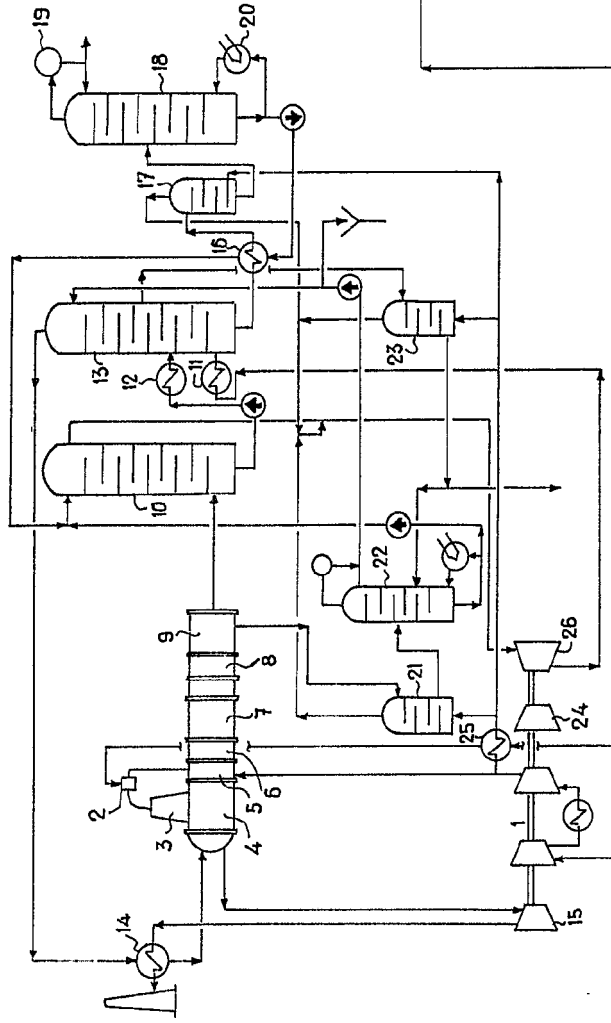


Fig. 2

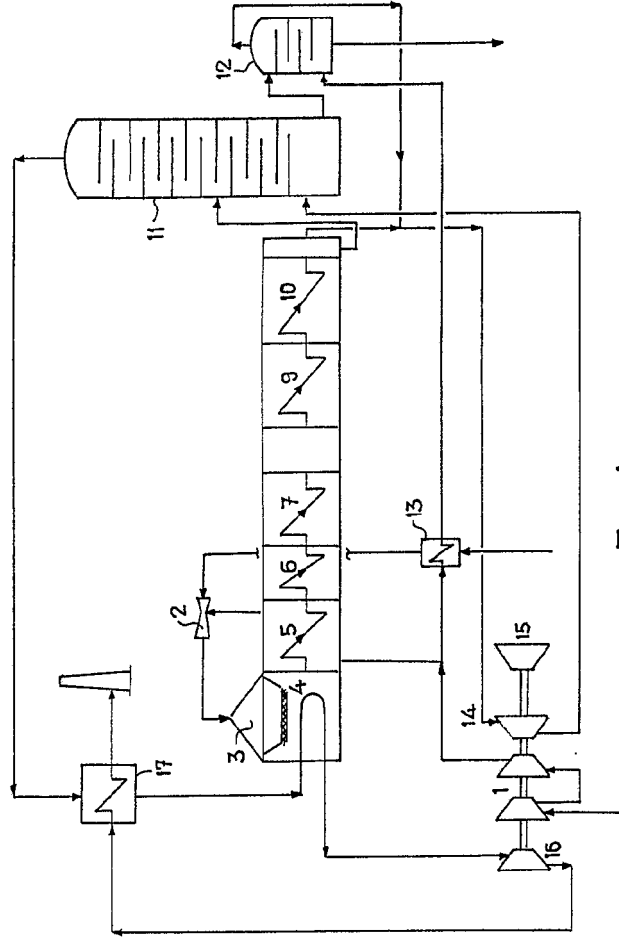


Fig. 1

Madrid, 24 FEB. 1976
 P. P. FRANCISCO J. CABRERO
 P. P.

Escala variable

Firmado: Luis Marzo Rodríguez

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

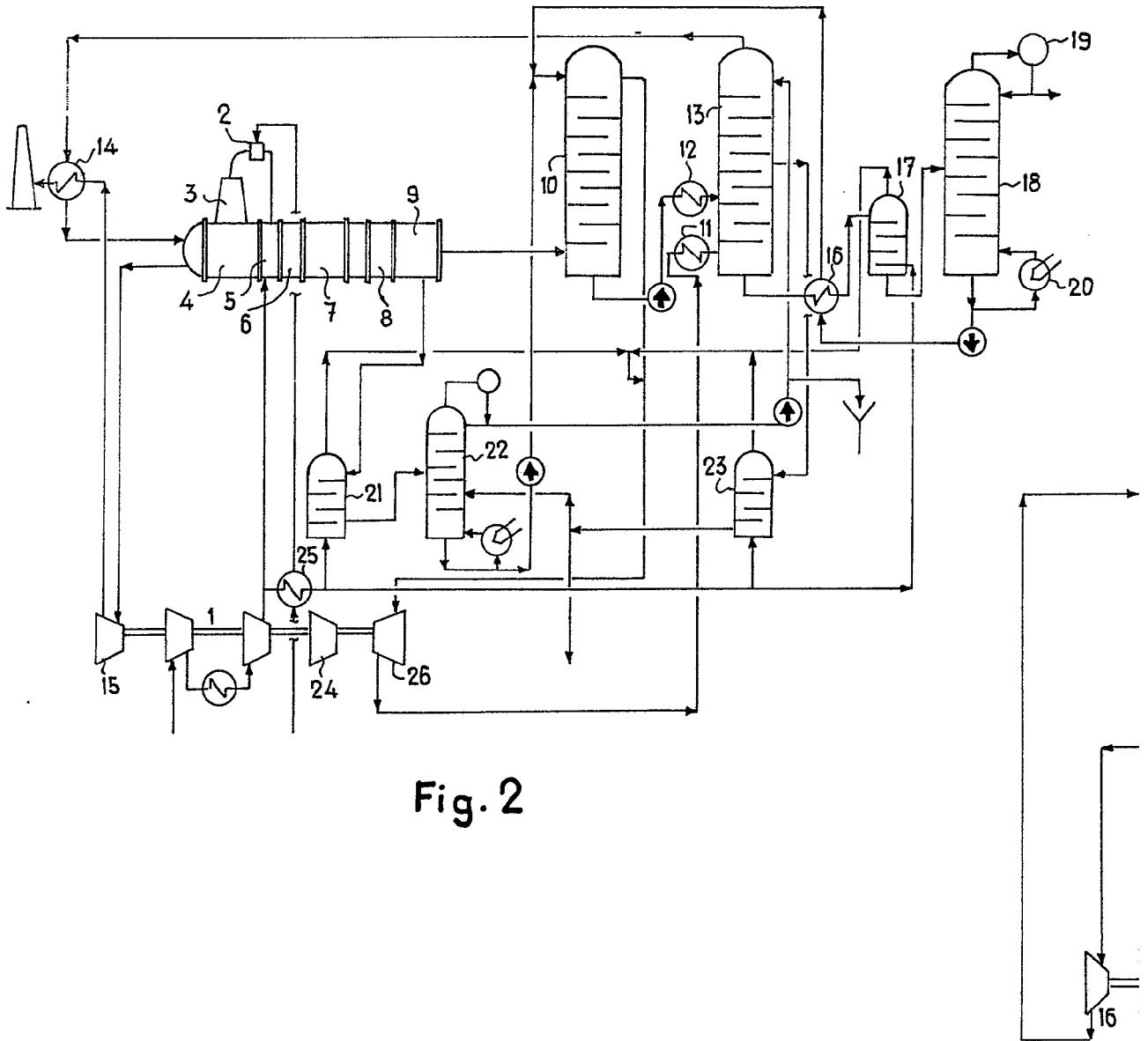


Fig. 2

Escala variable

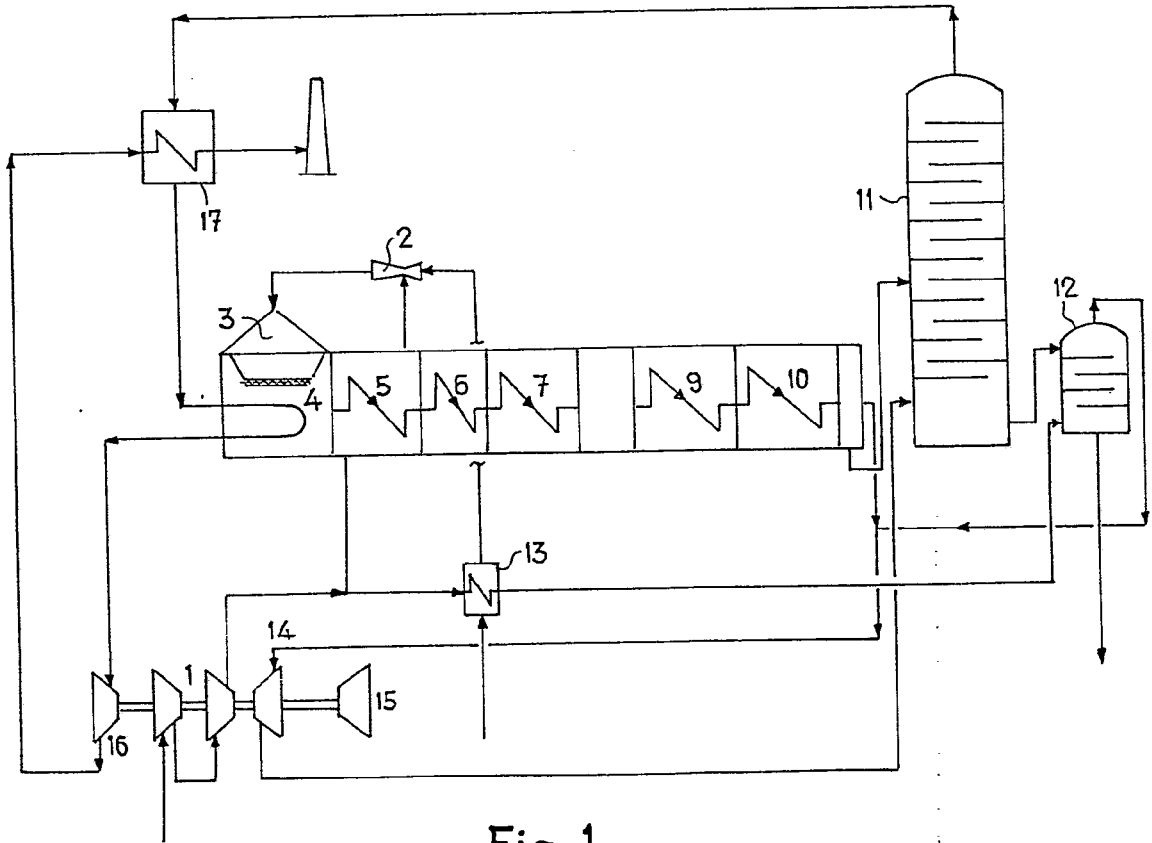
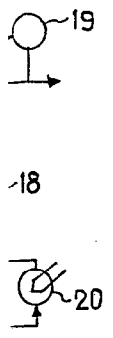


Fig. 1

Madrid, 24 FEB. 1976
P. P.
FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.
Firmado: Sr. Dolores Jerquera