



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	448675		
		22	FECHA DE PAGO DE LAS TASAS		

PATENTE DE INVENCION

63 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
29 NOV. 1976		
67 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B 21/39	
64 TITULO DE LA INVENCION:		
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION SUPERIOR A LA AZEOTROPICA.		
71 SOLICITANTE (ES):		
D. LUIS MARZO RODRIGO. D. JESUS MARZO RODRIGO.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
C/ Oabreros, 76 - MADRID - (1). Avda. Bruselas, 69 - MADRID - (28).		
72 INVENTOR (ES)		
LOS SOLICITANTES, de nacionalidad española.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO.		

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION SUPERIOR A LA AZEOTROPICA"

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) con o sin producción simultánea de ácido nítrico de concentración inferior a la azeotrópica, mediante absorción de óxidos de nitrógeno de elevado grado de oxidación en agua o soluciones acuosas de ácido nítrico, para lo cual la presión parcial de dichos óxidos de nitrógeno es incrementada en parte por descomposición de ácido nítrico mediante óxidos de nitrógeno de bajo grado de oxidación y en parte por compresión a muy alta presión de los gases que los contienen.

Prácticamente todo el ácido nítrico producido industrialmente se obtiene a partir del amoníaco por oxidación catalítica del mismo según la reacción:



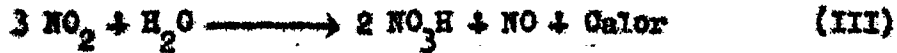
La cantidad de agua de reacción formada es importante y cuando se desea producir ácido de elevada concentración es necesario eliminarla casi totalmente ya que como se demuestra en la bibliografía, si no se elimina dicha agua la máxima concentración posible de ácido nítrico es del orden del 77%.

El NO (óxido nítrico) es considerado un óxido de nitrógeno de bajo grado de oxidación, que en presencia de oxígeno y a bajas temperaturas se oxida a NO₂ (dióxido de nitrógeno) de alto grado de oxidación según la reacción:



Es precisamente este dióxido de nitrógeno (o sus dímeros) el que se absorbe en agua para formar ácido nítrico

según la reacción:



A mayor presión parcial de los óxidos de nitrógeno que contactan con el agua, mayor concentración de ácido nítrico se pueda obtenerse.

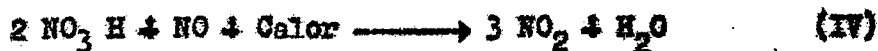
Por razones de seguridad, la concentración máxima de amoníaco en la mezcla con aire para efectuar la reacción (I) no suele superar el 12% si la reacción se efectúa a baja presión o el 10% si se realiza a alta presión.

Los procesos convencionales de producción de ácido nítrico suelen comprimir los gases, antes o después de efectuada la reacción (I) hasta presiones de 4 ó 5 atm. (procesos de media presión), 7 u 8 atm. (procesos de alta presión) ó 10 a 12 atm. (muy alta presión). Dependiendo de las presiones a que se efectúan las reacciones (I) o (III) se obtienen diferentes procesos, pero todos ellos tienen en común el que la presión parcial de óxidos de nitrógeno altamente oxidados, a la entrada de la etapa de absorción no suele ser suficientemente elevada como para producir porcentajes importantes de ácido de concentración superior a la azeotrópica (68%).

Por ello, se conocen procedimientos para aumentar la mencionada presión parcial en los que, además de operar a altas presiones, se establecen ciclos de dióxido de nitrógeno a través de la etapa de absorción de forma que se adiciona NO_2 a los gases que entran a la absorción y la parte que no es absorbida se lava con ácido nítrico del 60 al 75% en peso, se expulsa de nuevo del ácido de lavado y se retorna a la entrada de la zona de absorción. En estos procedimientos los gases suelen comprimirse inmediatamente después de enfriados lo suficiente para que el agua producida según la reacción (I) —

se separe de los gases de reacción. Con ello se consigue oxidar el NO a NO₂ fácilmente, ya que la reacción (II) es favorecida por altas presiones y bajas temperaturas.

En el procedimiento objeto de la presente invención, se consigue aumentar la presión parcial de los óxidos de nitrógeno por una parte, operando a muy altas presiones (en general superiores a las de los otros procedimientos conocidos) y por otra, descomponiendo ácido nítrico diluido (de concentración inferior a la azeotrópica, de acuerdo con la reacción inversa a la (III), es decir:



Las ventajas de esta forma de operación son dobles: Por una parte se consigue oxidar el NO a NO₂ en su casi totalidad, manteniendo muy bajas las cantidades de NO no oxidado, lo cual es requerido para conseguir, por absorción química, ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica.

Por otra parte, como por cada mol de NO se producen 3 moles de NO₂, se consigue aumentar en forma muy importante el contenido de NO₂ de los gases de reacción.

Es importante señalar también que tanto en el procedimiento que se propone como en los ya conocidos, solamente una parte de los gases que se envían a la zona de absorción, darán lugar a ácido superazeotrópico ya que por razones de equilibrio químico existe una presión parcial de óxidos de nitrógeno en equilibrio con el ácido de concentración azeotrópica y por debajo de dicha presión parcial no puede obtenerse ácido de concentración superior a la azeotrópica.

En los procedimientos conocidos una vez alcanzada dicha presión parcial los gases suelen someterse a un lavado (es decir, absorción física) con ácido nítrico de concentra-

ción media (60 al 75%) a muy bajas temperaturas con lo que se consigue recuperar la casi totalidad de los óxidos de nitrógeno de forma que las emisiones de óxidos a la atmósfera sean bajas. Por otra parte el ácido de lavado cargado de óxidos se somete posteriormente a una operación de desorción (generalmente mediante aire secundario y operación a baja presión) y se recupera el NO_2 que es reincorporado al ciclo por medio del mismo aire secundario.

En el procedimiento que se propone, cuando los gases alcanzan la presión parcial de equilibrio, se los absorbe con agua, según la reacción (III) dando lugar a un ácido de concentración inferior a la azeotrópica, que es precisamente el que se utiliza para oxidar el NO a NO_2 según la reacción (IV). Como por otra parte la absorción química se efectúa a muy alta presión, también se consiguen bajas emisiones de óxidos a la atmósfera.

Una ventaja adicional del procedimiento propuesto, frente a los conocidos es que al no manejarse el NO_2 en forma de gas, sino que las recirculaciones son en forma de líquidos, la puesta en marcha de estas instalaciones es notablemente más sencilla y sin que sea necesario efectuar ningún venteo de los gases nitrosos en las operaciones de emergencia.

Tanto en los procesos conocidos como en el nuevo propuesto, el ácido de concentración superior a la azeotrópica se somete a un proceso convencional de destilación con lo que se obtiene por un lado ácido nítrico químicamente puro y por otro ácido de concentración azeotrópica que se reincorpora al proceso.

La figura es un diagrama de flujo simplificado de una planta en la que la oxidación del amoníaco se efectúa a

baja presión (lo cual presenta la ventaja de que al condensar el agua formada según la reacción (I) la cantidad de ácido nítrico arrastrada por el agua es mínima y desde luego muy inferior a la obtenida en la misma condensación en procesos de presiones más elevadas).

En dicho diagrama la torre en la que se produce la oxidación de NO a NO₂ funciona también a baja presión lo cual presenta la ventaja comparado con la operación a presiones superiores de que la mayor parte de los óxidos de nitrógeno están en forma de NO y por tanto teniendo en cuenta que por cada mol de NO se obtienen 3 de NO₂, según la reacción (IV), es mayor la cantidad de NO₂ que puede conseguirse que en los procesos que operen a mayor presión, en los cuales los óxidos de nitrógeno suelen estar desplazados hacia NO₂.

De acuerdo con el diagrama esquemático, la mezcla de amoníaco y aire se mezclan y reaccionan en el reactor I de acuerdo con la reacción (I). Los gases de reacción se enfrían en varios cambiadores de calor 2, 3 y 4 cuyo funcionamiento es irrelevante a efectos de la patente. En el enfriador 5 se alcanza el punto de rocío de los gases y condensa el agua formada en la reacción anterior y que se separa en 6.

El agua se extrae total o parcialmente de la planta (en general como contiene una pequeña cantidad de ácido nítrico suele interesar recircular una parte a la torre (10), mientras que los gases de reacción secos se envían al sistema de oxidación 7 donde tiene lugar la reacción (IV) gracias al ácido nítrico diluido recirculado de la sección de absorción 10. Del sistema de oxidación se obtienen dos corrientes: La líquida que suele ser ácido nítrico diluido que se devuelve a 10 para su concentración y la corriente gaseosa, muy rica en NO₂

que se envía al compresor 8.

Allí los gases se comprimen hasta 6-15 atm. (preferentemente 10-13 atm.) con lo que la presión parcial de los óxidos de nitrógeno es elevadísima (entre 1 y 4 atm.) y se envía al sistema de absorción superazeotrópica 9.

En dicho sistema los gases se ponen en contacto con ácido de concentración azeotrópica procedente de la torre de destilación 11, con lo que aumenta la concentración del ácido y disminuye la presión parcial de los óxidos de nitrógeno hasta valores próximos al de equilibrio con ácido azeotrópico.

El ácido de concentración superior a la azeotrópica, se destila en la columna 11 y da dos corrientes, una de ácido nítrico prácticamente puro y otra de ácido azeotrópico que se devuelve al sistema 9.

En cuanto a los gases empobrecidos en NO_2 , se pasan al sistema de absorción subazeotrópica 10 donde en contracorriente con agua o soluciones acuosas de ácido nítrico se absorben dando lugar a un ácido de concentración inferior a la azeotrópica, que en todo o en parte se retorna al sistema de oxidación 7.

El sistema es suficientemente versátil como para que las proporciones respectivas de ácido nítrico diluido y puro puedan variarse a voluntad entre el 0 y el 100%.

Por su parte la corriente de gases, de los que se han eliminado los óxidos de nitrógeno se calienta en intercambiadores de calor convencionales y se recupera su energía generalmente mediante una turbina de expansión acoplada al grupo compresor con lo que se reduce considerablemente el consumo energético del compresor.

30.

.../...

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.

5. 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.

10.

NOTA

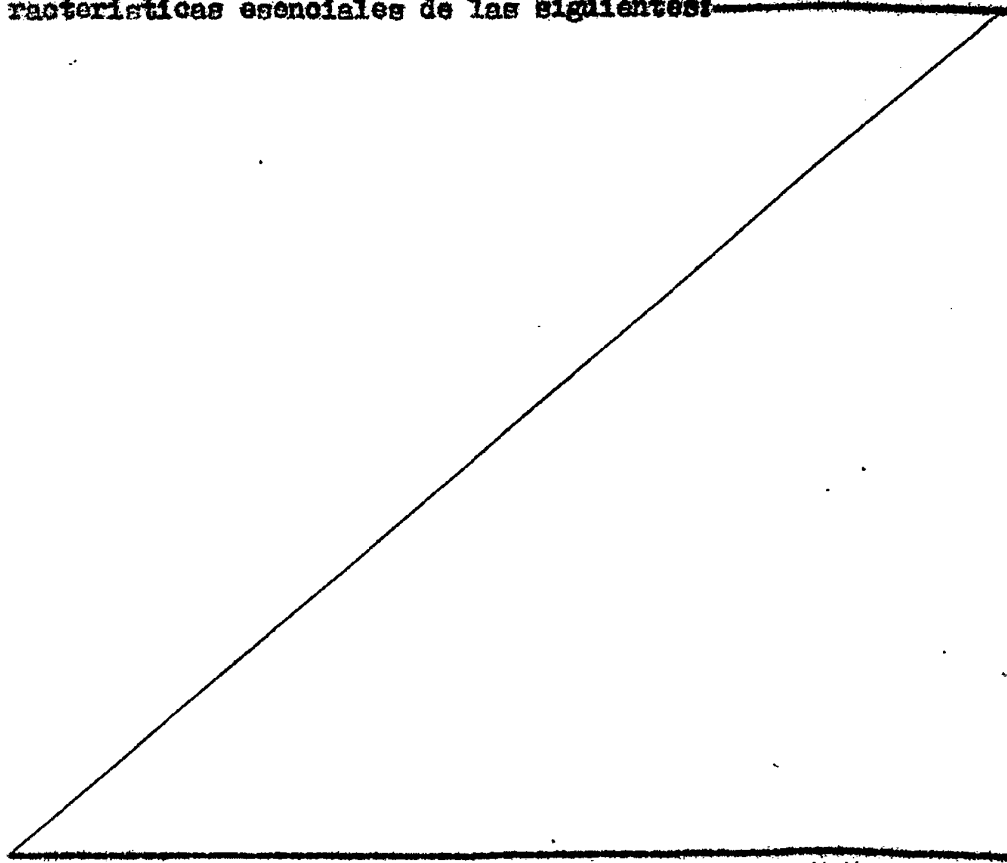
La patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION SUPERIOR A LA AZEOTROPICA", según las características esenciales de las siguientes:

15.

20.

25.

30.



REIVINDICACIONES

57
10.
1º.- Procedimiento de obtención de ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica, mediante absorción de óxidos de nitrógeno en agua o ácido nítrico diluido, caracterizado porque la presión parcial de los óxidos de nitrógeno antes de la absorción se eleva en parte por compresión de los gases que contienen los gases nitrosos y en parte mediante un ciclo de ácido nítrico diluido que se descompone por acción del NO contenido en los gases, enriqueciéndolos en NO_2 y que se vuelve a formar posteriormente por absorción de NO_2 en agua cuando la presión parcial de los óxidos de nitrógeno es baja.

15.
2º.- Procedimiento de obtención de ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica según la reivindicación 1ª caracterizado porque existen dos zonas de absorción química de óxidos de nitrógeno, la inferior que da lugar a ácido de concentración superior a la azeotrópica y la superior que da lugar a ácido de concentración inferior a la azeotrópica.

20.
25.
3º.- Procedimiento de obtención de ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica según las reivindicaciones 1ª y 2ª caracterizado porque en la zona de absorción superazeotrópica el líquido de absorción suele ser ácido de concentración próxima a la azeotrópica que se enriquece en NO_2 y que por destilación da lugar a dos corrientes, una de ácido nítrico comercialmente puro y otra de ácido de concentración próxima a la azeotrópica que se recircula a la zona de absorción superazeotrópica como líquido de absorción.

30.
4º.- Procedimiento de obtención de ácido nítrico de concentración superior a la azeotrópica según las reivindicaciones

ciones anteriores caracterizado porque en la zona de absorción subazeotrópica, el líquido de absorción suele ser agua que se enriquece en NO_3H y que se extrae del sistema a diversas concentraciones para recircularlo a la zona de oxidación donde se descompone por acción del NO contenido en los gases que se han de oxidar; también es posible conseguir en esta zona una corriente adicional de ácido de concentración inferior a la azeotrópica que puede extraerse de la planta como tal o concentrarla en la zona de absorción superazeotrópica.

10. 5ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDO NITRICO DE CONCENTRACION SUPERIOR A LA AZEOTROPICA.

Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de nueve hojas, escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

15.

Madrid, 8 JUN. 1976

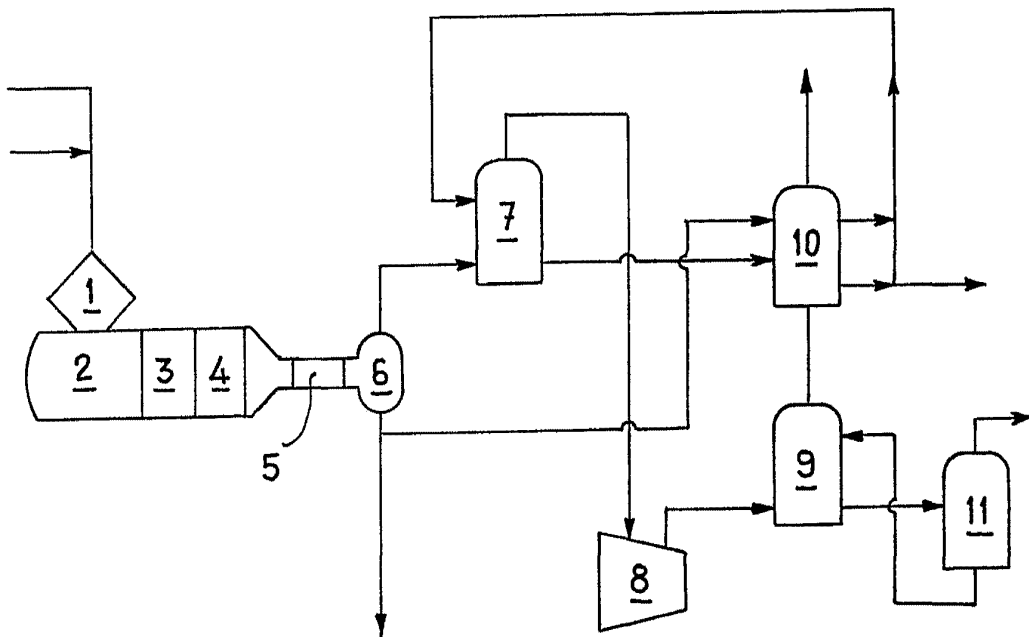
D. LUIS MARZO RODRIGO,
D. JESUS MARZO RODRIGO,
P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

Firmada: M. Dolores Jerquera

D. LUIS MARZO RODRIGO
D. JESUS MARZO RODRIGO

Hoja única



Madrid, 6 ...
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRÉRIZO
I.F.

Firmada: M. Dolores Jerquera

Escala variable