



ESPAÑA

48 17 17 A1

10 ES	11 NUMERO
21	
22	FECHA DE PRESENTACION
	20 JUN. 1979

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y en el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
31 NUMERO		
933.694	15 de agosto de 1.978	EE. UU. de A.

27 FECHA DE PUBLICIDAD	31 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D 53/34	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR OXIDOS DE NITROGENO DE UNA MEZCLA GASEOSA.

71 SOLICITANTE (S)
FMC CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2000 Market Street, Philadelphia, Pennsylvania 19103, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
GALE DEBORAH DOWNEY.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con la separación de óxidos de nitrógeno de mezclas gaseosas, particularmente gases residuales.

5 El tratamiento de residuos gaseosos antes de su liberación a la atmósfera, ha llamado la atención de la industria química en general. Durante años, se ha dedicado un gran esfuerzo a reducir al mínimo estos productos residuales, tanto por razones de economía como para evitar la contaminación atmosférica. Sin embargo, recientemente, este esfuerzo se ha intensificado ya que la industria intenta desarrollar nuevas medidas para el tratamiento de residuos que reduzcan al mínimo el impacto ambiental.

10 Una clase de contaminantes atmosféricos que ha sido objeto de una investigación extensiva, son los óxidos de nitrógeno. Estos productos residuales gaseosos pueden encontrarse tanto en los gases residuales descargados de plantas de fabricación de ácido nítrico como en los gases residuales descargados de plantas que utilizan ácido nítrico como ingrediente. En una planta convencional para la producción de ácido nítrico por oxidación de amoníaco, los gases de escape contienen aproximadamente de 1.000 a 2.000 partes por millón de óxidos de nitrógeno en total. Esto supera considerablemente el máximo de 200 partes por millón en los gases residuales no diluidos recomendado y/o requerido por las normas ambientales de diversos países.

25 Entre las propuestas de la técnica anterior para controlar las emisiones de óxido de nitrógeno en los gases residuales, se encuentra el tratamiento de los mismos con una combinación de peróxido de hidrógeno y ácido nítrico. La finalidad del ácido nítrico es convertir cualquier óxido nítrico

5

10

15

20

25

30

(NO) oxidativamente resistente al dióxido de nitrógeno (NO_2) de mayor valencia formándose peróxido de nitrógeno (NO_2O_3) que se oxidan fácilmente a ácido nítrico por el peróxido de hidrógeno. La ventaja de esta técnica es que no es contaminante, añadiendo por último solamente agua y oxígeno al sistema.

Una descripción del tratamiento de óxidos de nitrógeno con ácido nítrico/peróxido de hidrógeno se ofrece en la Patente Japonesa No 48-15766 concedida el 28 de febrero de 1.973. De acuerdo con este documento, se separan NO y NO_2 de un gas residual poniéndolo en contacto con una solución acuosa que contiene de 0,001 a 20% en peso de peróxido de hidrógeno y de 0,5 a 30% en peso de ácido nítrico. Una variante de esta técnica consiste en un tratamiento en dos etapas en donde los óxidos de nitrógeno se ponen en contacto primeramente con ácido nítrico para oxidar el NO y los gases oxidados se someten entonces a la acción de peróxido de hidrógeno para formar ácido nítrico. Los detalles de este tratamiento en dos etapas se ofrece en la Patente USA No 3.991.167 concedida el 9 de noviembre de 1.976.

Aunque estos procesos son capaces de reducir sustancialmente elevados niveles de emisiones de NO_x , no se obtiene un grado comparable de reducción cuando se tratan bajos niveles de emisiones de NO_x . Por ejemplo, una planta moderna de ácido nítrico que utiliza el último estado de la técnica puede conseguir emisiones de NO_x de aproximadamente 500 partes por millón. Dichos millones superan todavía muchas de las normas ambientalmente impuestas sobre NO_x pero son todavía demasiados diluidos para lograr un tratamiento eficaz por los procedimientos de la técnica anterior antes citados. Evidentemente, este campo de la tecnología de mucha contra NO_x está sujeto a

un mayor desarrollo y perfeccionamiento.

De acuerdo con la presente invención, los óxidos de nitrógeno pueden ser separados de una mezcla gaseosa poniendo en contacto esta última con una solución acuosa de ácido nítrico que tiene una concentración en peso aproximada de 35 a 58% y que contiene en peso al menos 0,001% de peróxido de hidrógeno, con lo cual los óxidos de nitrógeno se convierten a ácido nítrico.

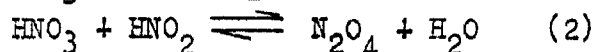
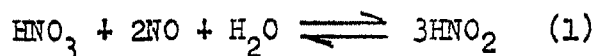
El proceso de la invención se efectúa pasando el gas efluente que contiene NO_x a través de la solución acuosa de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Las gamas preferidas de concentración en la solución de lavado para el ácido nítrico son de 40 a 55% en peso. La gama superior del peróxido de hidrógeno no es crítica pero convenientemente es de 25% en peso y con preferencia de 0,4 a 2% en peso aproximadamente.

Los tiempos de contacto no son críticos pero son relativamente cortos, para efectuar una reducción sustancial en la emisión total de NO_x . Por ejemplo, los tiempos de contacto inferiores a 2,5 segundos proporcionan una oxidación del 60% por lo menos de NO y una disminución del 35% en los niveles combinados de NO_x . El consumo de peróxido de hidrógeno es inferior a unos 2 kg por kg de NO_x separado. El proceso de la invención proporciona un rápido descenso de NO_x bajo condiciones en donde se reducen al mínimo tanto la concentración requerida de peróxido de hidrógeno como la velocidad de descomposición de este último. Esto mejora la eficacia de utilización del peróxido de hidrógeno para oxidar óxidos de nitrógeno a ácido nítrico. La composición precisa de las emisiones de NO_x no limita el empleo de este proceso, tal y como ocurre frecuentemente con otros procesos de lavado en húmedo. Las emisiones que consisten predomi-

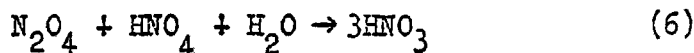
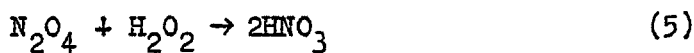
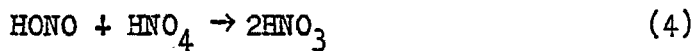
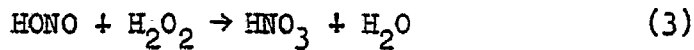
nantemente en NO o predominantemente en NO₂, o cualquier mezcla de estas dos especies, se tratan todas ellas de un modo igualmente eficaz. Adicionalmente, no se generan subproductos tóxicos indeseables en la práctica de este proceso y en muchos procesos de fabricación, se produciría un subproducto de utilidad, especialmente ácido nítrico, por la implantación de este proceso.

En contraste con otros muchos procesos de oxidación por lavado en húmedo, el nivel de emisiones de NO_x no afecta a la eficacia del proceso, ya que pueden reducirse eficazmente emisiones desde unas cuantas partes por millón a varios miles de partes por millón. Por ejemplo, el proceso aquí descrito es eficaz para reducir las emisiones de NO_x a niveles de partida inferiores a 400 partes por millón, poniéndolas dentro de las normas ambientales actualmente aceptadas. Por otra parte, el grado de reducción de NO_x es al menos del doble que el producido por la mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido nítrico diluido o en el tratamiento secuencial empleando ácido nítrico en la primera etapa y peróxido de hidrógeno en la segunda, tal y como describe la técnica anterior.

La química del proceso aquí descrito implica la disolución y oxidación de NO por ácido nítrico para formar HNO₂ y N₂O₄ mediante las reacciones:



La oxidación, en lugar de ambos N₂O₄ y HONO por peróxido de hidrógeno y ácido pernítrico (en equilibrio con H₂O₂ y HNO₃ por la reacción H₂O₂ + HNO₃ \rightleftharpoons HNO₄ + H₂O) proporciona ácido nítrico mediante las reacciones:



5 Se requieren concentraciones por encima de 35% de HNO_3 para iniciar las reacciones (1) y (2), mientras que solamente es necesario una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno para que las reacciones (3), (4), (5) y (6) procedan en soluciones ácidas. Estas mezclas de H_2O_2 y HNO_3 no presentan
10 peligros de seguridad en tanto en cuanto la mezcla contenga menos de aproximadamente 58% de HNO_3 y menos de aproximadamente 25% de H_2O_2 . Esto evita la formación de grandes concentraciones de HNO_4 , el cual si se descompone rápidamente puede liberar grandes cantidades de calor. En este proceso el empleo
15 de peróxido de hidrógeno se reduce al mínimo ya que solamente se necesitan bajas concentraciones en la solución de lavado, la cual al ser ácida estabiliza también al peróxido de hidrógeno a estas bajas concentraciones.

 El proceso de la invención puede ser utilizado en torres de absorción de ácido nítrico, en absorbedores prolongados para plantas de ácido nítrico, en lavaderos de gases y en lotes de fabricación y corrientes de proceso que contienen una alta concentración de ácido nítrico. La práctica corriente en las torres de absorción de ácido nítrico consiste en utilizar
20 una solución diluida de ácido nítrico en un flujo en contracorriente para absorber óxidos de nitrógeno que se producen por la oxidación de amoníaco. Esta solución diluida se forma mezclando una pequeña fracción de ácido producto blanqueado (al menos 40% en peso de ácido nítrico) y agua de dilución en
25 la bandeja superior de la torre de absorción. El empleo del
30

proceso de la invención implica el desvío del flujo de agua de dilución y de la mayor parte del ácido producto blanqueado alimentado a la segunda bandeja desde la parte superior del absorbedor. En la bandeja superior, el ácido producto blanqueado y el peróxido de hidrógeno concentrado se añaden para conseguir la concentración de HNO_3 y H_2O_2 especificada para este proceso. Se permite que una pequeña cantidad de la solución en la bandeja superior se evacue a la segunda bandeja, mientras se añade H_2O_2 y HNO_3 para mantener la solución en la bandeja superior en las concentraciones requeridas de H_2O_2 y HNO_3 .

Cuando se emplea el presente proceso en un absorbedor prolongado o en un lavador de gases, se establece la circulación de una mezcla que contiene las concentraciones específicas de HNO_3 y H_2O_2 en el absorbedor prolongado o lavador de gases. Se puede extraer continuamente una pequeña cantidad de esta solución y añadirse continuamente ácido nítrico concentrado y peróxido de hidrógeno concentrado para mantener la concentración de HNO_3 y H_2O_2 en la solución de lavado en las gamas específicas. En las corrientes de proceso que contienen una elevada concentración de ácido nítrico (al menos 35% en peso de ácido nítrico) se añade una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno concentrado a la corriente de proceso para formar una solución que contiene ácido nítrico y peróxido de hidrógeno en las gamas indicadas. Esto evitaría el desprendimiento de NO_x debido a la oxidación en lugar de N_2O_4 y HONO disueltos a ácido nítrico.

La invención se ilustra con mayor detalle en los siguientes ejemplos no limitativos.

Procedimiento para los Ejemplos:

Gas nitrógeno, saturado con vapor de agua y conte-

niendo niveles específicos de NO y NO₂, se pasa a través de una botella de lavado de gases de 500 ml que contiene 300 ml de la solución de lavado. El tiempo de contacto gas/líquido es de aproximadamente 2 segundos; la concentración de NO y NO₂ antes y después del lavado, se determina empleando un analizador de NO_x Thermo Election Chemiluminescent Modelo 10A. Los resultados de la realización de los ejemplos según los procedimientos aquí detallados, se ofrecen en la Tabla I.

El procedimiento para llevar a cabo los ejemplos de la invención fue seguido, en forma modificada, para ensayar los efectos en la emisión de NO_x de peróxido de hidrógeno y ácido nítrico solos y en combinación, tal y como se describe en las Patentes Japonesa y USA anteriormente indicadas. Los resultados se resumen en la Tabla II. Como será fácilmente evidente a partir de las tablas, el proceso de la invención es altamente eficaz en la reducción de las emisiones de bajo nivel de NO_x, mientras que los procesos de la técnica anterior practicamente no alteran los niveles de NO_x de entrada.

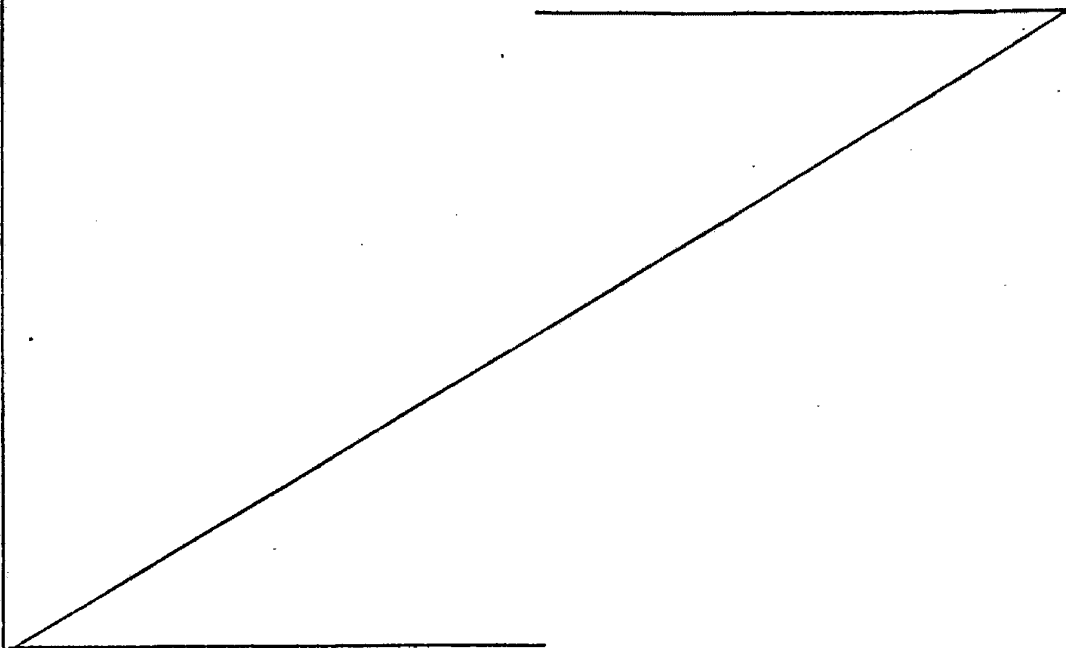


TABLA I

Ejemplos de la invención

Ejemplo No.	1	2	3	4
<u>Parámetro</u>				
% en peso HNO ₃ en el lavador	47	55	47	37
% en peso H ₂ O ₂ en el lavador	0,4	1,2	0,9	23
Temp. °C	58	35	42	20
NO partes por millón (gas entrada)	300	295	295	295
NO ₂ partes por millón (gas entrada)	60	50	60	2
NO _x partes por millón (gas entrada)	360	345	355	297
NO partes por millón (efluente)	140	65	180	100
NO ₂ partes por millón (efluente)	100	165	75	93
NO _x partes por millón (efluente)	240	230	255	193
ΔNO _x partes por millón	-120	-115	-100	104

TABLA II

Ejemplos usando técnica anterior para reducir emisiones de NO_x

Ejemplo No.	1	2 ***	3 ****	4	5
<u>Parámetro</u>					
Composición solución del lavador No 1	22%	17% HNO ₃	40%	68%	50%
Composición solución del lavador No 2	*	*	30% H ₂ O ₂	*	*
Temp. °C	20	35	20	20	20
NO partes por millón (gas entrada)	300	300	225	225	260
NO ₂ partes por millón (gas entrada)	55	55	5	0	0
NO _x partes por millón (gas entrada)	355	355	230	255	260
NO partes por millón (efluente)	275	280	80	75	220
NO ₂ partes por millón (efluente)	45	45	135	305	30
NO _x partes por millón (efluente)	320	325	215	380	250
ΔNO _x	-35	-30	-15	+125	-10

* 2º lavador sin usar

~~***~~ Patente Japonesa No. 48-15766

~~****~~ Patente USA No 3.991.167

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

- REIVINDICACIONES -

5 1.- Procedimiento para separar óxidos de nitrógeno de una mezcla gaseosa, caracterizado porque comprende poner en contacto la mezcla con una solución acuosa de ácido nítrico que tiene una concentración en peso de 35 a 58% y que contiene en peso al menos 0,001% de peróxido de hidrógeno, con lo cual dichos óxidos de nitrógeno se convierten a ácido nítrico.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de ácido nítrico es de 40 a 55% en peso y la concentración de peróxido de hidrógeno es de 0,4 a 2% en peso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de contacto es de 30 a 60°C.

15 4.- Procedimiento para separar óxidos de nitrógeno de una mezcla gaseosa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 JUN. 1979

FMC CORPORATION.

J. M. GOMEZ ACEBU Y POMBU
o. p. Firmado: J. Sáenz Díaz

5

10

15

20