



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 001**

51 Int. Cl.:  
**C01B 21/26** (2006.01)  
**C01B 21/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08774862 .0**  
96 Fecha de presentación : **08.07.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2176161**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Método para producción de ácido nítrico con un concentración en el rango de 50 a 77,8 % en peso.**

30 Prioridad: **09.07.2007 EP 07112044**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.05.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Kneuper, Heinz-Josef;**  
**Löning, Jan-Martin;**  
**Mollner, Stephanie y**  
**Nickel, Jörg Torsten**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 358 001 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para la producción de ácido nítrico con una concentración en el rango de 50 a 77,8 % en peso

- 5 La invención se refiere a un método para la producción de ácido nítrico con una concentración en el rango de 50 a 77,8 % en peso.

10 El ácido nítrico es producido a escala industrial exclusivamente mediante oxidación catalítica de amoníaco en fase gaseosa, la cual fue desarrollada por Ostwald a comienzos del último siglo. En ella, se incinera el amoníaco gaseoso con aire sobre una red catalizadora, por regla general de platino o aleaciones de platino-rodio. Para ello se ajusta la relación de cantidades de amoníaco y aire, de manera que frente al amoníaco está presente un exceso estequiométrico de oxígeno.

15 En la incineración del amoníaco se mantiene una mezcla gaseosa, la cual contiene monóxido de nitrógeno, abreviado en lo que sigue como NO y además oxígeno en exceso, abreviado en lo que sigue como O<sub>2</sub>. La mezcla de reacción de la oxidación catalítica en fase gaseosa de amoníaco, que contiene NO y O<sub>2</sub>, es enfriada donde tiene lugar una condensación parcial y el NO se oxida adicionalmente con el O<sub>2</sub> en exceso en una reacción en equilibrio, hasta dióxido de nitrógeno, en lo que sigue descrito como NO<sub>2</sub>, el cual se dimeriza hasta tetróxido de dinitrógeno, en lo que sigue descrito como N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Con esto se obtiene una solución acuosa de ácido nítrico, así como una corriente gaseosa que contiene NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, donde por regla general la corriente gaseosa es mayor en un factor de 5 a 6 frente a la tasa de flujo volumétrico de la solución acuosa. La corriente de gas es transportada a una absorción en contracorriente con agua, donde el NO<sub>2</sub> reacciona en forma de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la misma especie reactiva, para formar ácido nítrico. La reacción es exotérmica y es favorecida por altas presiones y bajas temperaturas.

20 En la mayor parte de las instalaciones industriales para la producción de ácido nítrico, se trabaja según el método de doble presión (ver Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, versión 2006, 7ª edición, "Nitric Acid, Nitrous Acid and Nitrogen Oxides") donde se incinera amoníaco con aire a bajas presiones, frecuentemente a aproximadamente 5 bar, puesto que el rendimiento de esta reacción disminuye a presiones elevadas. Respecto a la incineración con amoníaco, la absorción con agua de proceso en contracorriente de NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es ejecutada a alta presión, frecuentemente en el rango de aproximadamente 4 a 20 bar, por regla general en columnas con lechos perforados refrigerados.

25 En las etapas del método de arriba, se forma o bien se produce agua de modo que la máxima concentración de ácido nítrico que puede alcanzarse es limitada.

En una tonelada de ácido nítrico al 68 % en peso, el agua proviene de las siguientes fuentes:

54 kg, correspondientes al 17 %, del aire de proceso con 25°C y 80 % humedad,

205 kg, correspondientes al 64 %, el agua de reacción y

61 kg, correspondientes al 19 %, de agua de proceso que se empleó en la unidad de absorción.

35 Recientemente aumentó la necesidad de ácido nítrico de concentración media, en el rango de la mezcla azeotrópica de aproximadamente 68 % en peso de ácido nítrico en agua, para la manufactura de productos a escala industrial, en particular de los diisocianatos, toluendiisocianato (TDI) y metilendifenildiisocianato (MDI) para la producción de poliuretanos. El ácido nítrico con una concentración en el rango de la mezcla azeotrópica es definido como el denominado ácido nítrico azeotrópico.

40 En el balance de agua indicado arriba, en el método para la producción de ácido nítrico mediante oxidación de amoníaco, la producción de agua es condicionada estequiométricamente por el agua de reacción y con ello no puede ser influenciada. La concentración estequiométrica límite es 77,8 % en peso. La concentración límite alcanzable baja a aproximadamente 76,6 % considerando la eficiencia de quemado y la formación adicional de agua por reacciones secundarias (quemado hasta nitrógeno y monóxido de dinitrógeno).

45 Concretamente la producción de agua por agua de proceso puede controlarse por la unidad de absorción de gas mediante una operación estable de la columna de absorción y para minimizar las pérdidas de óxidos de nitrógeno, en lo que sigue definidos como NO<sub>x</sub>, por razones técnicas ambientales y económicas frecuentemente en el rango de aproximadamente 20 a 500 ppm, sin embargo es necesaria una determinada producción mínima de agua de proceso.

50 Como es común, se entiende por óxidos de nitrógeno, NO<sub>x</sub>, las mezclas que contienen NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y además otros compuestos N-O, con otras estequiometrías.

La producción de agua en el método depende de las condiciones climáticas del lugar de las instalaciones, por el contenido de vapor de agua del aire de proceso. Puede reducirse el contenido de vapor de agua del aire de proceso mediante secado previo.

5 En la WO 01/68520 se propone un método así. Según él, se preseca el aire de proceso mediante enfriamiento, antes del envío a la instalación de ácido nítrico, donde se separa por condensación del vapor de agua mediante desviación por debajo del punto de rocío, y a continuación el aire de proceso presecado es calentado nuevamente y transportado hacia la oxidación de amoníaco. Con esto es una desventaja que el método es costoso, en particular que son necesarios aparatos adicionales para el enfriamiento y nuevo calentamiento del aire de proceso, con el consiguiente aumento de costos de inversión y operación.

10 Por el contrario fue objetivo de la invención generar un método para la producción de ácido nítrico con una concentración en el rango de la mezcla azeotrópica con agua, de aproximadamente 50 a 77,8 % en peso, que sea realizable de manera técnicamente sencilla y que no exhiba las desventajas arriba expuestas.

La solución está en un método para la producción de ácido nítrico con una concentración en el rango de 50 a 77,8 % en peso mediante

15 - oxidación catalítica en fase gaseosa de amoníaco con una parte sobreestequiométrica de aire de proceso para obtener una mezcla gaseosa que contiene NO y O<sub>2</sub>,

- enfriamiento/condensación de la mezcla gaseosa que contiene NO y O<sub>2</sub>, donde se oxida adicionalmente NO por el O<sub>2</sub> hasta NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, para obtener una solución acuosa que contiene ácido nítrico y una corriente de gas que contiene NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y

20 - absorción en agua de proceso en contracorriente en un unidad de absorción del NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de la corriente de gas que contiene NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, para obtener el ácido nítrico en una concentración en el rango de 50 a 77,8 % en peso y un gas de salida de la unidad de absorción que contiene NO<sub>x</sub>, el cual está caracterizado porque

- se regulan el contenido de agua del ácido nítrico a una concentración en el rango de 50 a 77,8 % en peso y

25 - se regula el contenido de NO<sub>x</sub> del gas de salida de la unidad de absorción a una concentración en el rango de 20 a 500 ppm, en lo que se mide continuamente cual el contenido de agua del aire de proceso transportado a la oxidación catalítica en fase gaseosa y dependiendo de esto se ajusta la cantidad de agua de proceso enviada al unidad de absorción.

30 Con ello se encontró que es posible regular de una forma sencilla la variable de proceso contenido de agua del ácido nítrico a un valor en el rango de concentración de 50 a 77,8 % en peso y la variable de proceso contenido de NO<sub>x</sub> del gas de salida de la unidad de absorción, a una concentración en el rango de 150 a 500 ppm, en lo cual se mide continuamente como variable de control el contenido de agua del aire de proceso transportado a la oxidación catalítica en fase gaseosa y dependiendo de esto se ajusta como variable de control la cantidad de agua de proceso enviada a la unidad de absorción.

35 Con esto se ajusta la variable de control, la cantidad de agua de proceso de modo que se respeta el balance de agua para alcanzar una concentración objetivo de ácido nítrico especificada previamente y al mismo tiempo una concentración especificada previamente respecto a NO<sub>x</sub> del gas de salida de la unidad de absorción, en cada caso en los rangos indicados arriba.

El balance de agua para alcanzar una concentración objetivo predefinida de ácido nítrico resulta de la siguiente ecuación:

40 la cantidad de agua de proceso enviada a la unidad de absorción corresponde a la suma de la cantidad de producto ácido nítrico multiplicado por la concentración de agua en el producto, el agua necesaria para la formación de ácido nítrico y la cantidad de NO<sub>x</sub> en el gas de salida de la unidad de absorción, multiplicado por un factor específico de absorción, de lo cual se resta el agua de reacción de la incineración catalítica de amoníaco y la humedad del aire producida por la cantidad de aire de proceso.

45 Hasta ahora no se conocen tales conceptos fundamentales, el control del suministro de agua de proceso a la unidad de absorción ocurre sin considerar el contenido de agua del aire de proceso añadido al método exclusivamente en la variable de proceso antes de la concentración del producto ácido nítrico y valores NO<sub>x</sub> del gas de salida de la unidad de absorción.

50 Mediante el método acorde con la invención se pone a disposición ácido nítrico en una concentración en el rango de la mezcla del azeótropo con agua de 50 a 77,8 % en peso. Preferiblemente la concentración del ácido nítrico, que es

producido mediante el método acorde con la invención, esta en el rango de 60 a 77,8 % en peso, más preferido en el rango de 68 a 70 % en peso.

El contenido de  $\text{NO}_x$  del gas de salida de la unidad de absorción se regula en 20 a 500 ppm, en particular en una concentración en el rango de 150 a 400 ppm.

- 5 Se prefiere una conducción del método en dos etapas, con presión reducida para la oxidación catalítica en fase gaseosa de amoníaco respecto a la presión para la absorción en contracorriente del  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  en el agua de proceso; se prefiere un modo operacional con una presión en la unidad de absorción entre 4 y 20 bar, más preferido entre 7 y 14 bar.
- 10 Como unidad de absorción se emplea preferiblemente una columna con platos, en la cual se carga el agua de proceso en el plato superior y se conduce en contracorriente hasta la mezcla que contiene  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ , donde tiene lugar bajo presión la reacción que produce ácido nítrico. De modo ventajoso, adicionalmente a la carga sobre el plato superior de la unidad de absorción, el agua de proceso puede ser cargada también en uno o varios platos adicionales, con lo cual se logra un tiempo reducido de la reacción entre un cambio de proceso y el ajuste de la variable del mismo, es decir la cantidad de agua de proceso.
- 15 En otra variante preferida del método, puede mantenerse constante la presión de la unidad de absorción a un valor máximo posible mediante un control activo del compresor, el cual está dispuesto antes de la unidad de absorción, en lo cual se elige el compresor de modo que él garantiza siempre una presión constante de descarga también en caso de variaciones de la tasa de flujo volumétrico y de la presión de alimentación de la corriente de gas que contiene  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ .
- 20 En lo que sigue, la invención es explicada en más detalle mediante unas figuras así como ejemplos de aplicación.

La figura única 1 muestra la representación esquemática de una instalación preferida acorde con la invención para la producción de azeótropo de ácido nítrico, con alimentación de amoníaco, corriente 1 y aire de proceso, corriente 2, hasta una unidad catalítica de incineración V para obtener una mezcla de gas 3 que contiene  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$ , la cual es enfriada y parcialmente condensada en un intercambiador de calor W, para obtener una solución acuosa 4 que contiene ácido nítrico y una corriente gaseosa 5 que contiene  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ . La solución acuosa 4 así como la corriente gaseosa 5 que contiene  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ , por último después de pasar a un intercambiador de calor W, son conducidas a una unidad de absorción, a la cual se carga en contracorriente agua de proceso  $\text{H}_2\text{O}$ , donde en la unidad de absorción reaccionan  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  para dar ácido nítrico y en el fondo de la unidad de absorción se retira el azeótropo de ácido nítrico, corriente 7 y en la cabeza de la unidad de absorción un gas de salida 6 que contiene  $\text{NO}_x$ .

25 Dependiendo del contenido de agua del aire de proceso 2, se regula la cantidad de agua de proceso  $\text{Q-H}_2\text{O}$  (variable controlada) colocada en la unidad de absorción A, de modo que las variables de proceso, el contenido de agua del producto, el ácido nítrico  $\text{Q-HNO}_3$  obtenido en la instalación, así como el contenido de  $\text{NO}_x$  del gas de salida de la unidad de absorción  $\text{Q-NO}_x$ , son regulados en cada caso en el rango especificado. El gas de salida 6 de la unidad de absorción es calentado, en lo cual se conduce a un primer intercambiador de calor W, donde se enfría la corriente de gas 5 que contiene  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ , la cual es conducida al unidad de absorción A y a continuación en otro intercambiador de calor W mediante intercambio de calor con la mezcla gaseosa 3 de la incineración catalítica de amoníaco. El  $\text{NO}_x$  presente en el gas de salida de la unidad de absorción así precalentado, es a continuación incinerado completamente por adición de amoníaco hasta nitrógeno y agua de la manera común, es decir en un reactor catalítico comúnmente descrito como Denox.

30

35

- 40 En la figura 1, PIC define un dispositivo de visualización de la presión e instrumento de control (control indicador de presión) y FIC define un instrumento de visualización de flujo másico y de control (control indicador de flujo).

En una instalación de ácido nítrico correspondiente a la representación esquemática de la figura 1 se ejecutó un ensayo de operación bajo diferentes condiciones atmosféricas, y concretamente en una variación entre 25°C de temperatura del aire y 84 % humedad del aire a 16°C de temperatura del aire y 62 % humedad del aire. La concentración del ácido nítrico obtenido en porcentaje en peso, conc.  $\text{HNO}_3/\text{w.-%}$ , así como la concentración de  $\text{NO}_x$  en ppm, conc.  $\text{NO}_x/\text{ppm}$ , en el gas de salida de la unidad de absorción fueron medidos en cada caso con y sin sistema de control acorde con la invención y los resultados fueron desplegados en los diagramas representados en las figuras 2 o bien 3 sobre el tiempo en horas, t/h. La figura 2 muestra que la amplitud de variación de la concentración de ácido nítrico con sistema de control acorde con la invención, representado por rombos, es más reducida respecto a la amplitud de la variación sin el sistema de control acorde con la invención, representado por cuadrados.

45

50

Lo mismo vale para la ampliación de la variación de la concentración de  $\text{NO}_x$  en el gas de salida de la unidad de absorción, como es evidente en la figura 3, donde se representan mediante triángulos las concentraciones medidas de  $\text{NO}_x$  para un método con sistema de control acorde con la invención y se representan con cuadrados las concentraciones de  $\text{NO}_x$  para el mismo método sin sistema de control.

55

## REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de ácido nítrico con una concentración en el rango de 50 a 77,8 % en peso mediante
- 5 - oxidación catalítica de amoníaco en fase gaseosa (1) con una fracción sobreestequiométrica de aire de proceso (2) para obtener una mezcla (3) de gas que contiene NO y O<sub>2</sub>,
- enfriamiento/condensación de la mezcla gaseosa (3) que contiene NO y O<sub>2</sub>, donde el NO es oxidado adicionalmente mediante O<sub>2</sub> hasta dar NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, para obtener una solución acuosa (4) que contiene ácido nítrico y una corriente gaseosa (5) que contiene NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y
- 10 - absorción en contracorriente en agua de proceso (H<sub>2</sub>O) en un unidad de absorción (A), del NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de la corriente de gas (5) que contiene NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, para obtener el ácido nítrico (7) con una concentración en el rango de 50 a 77,8 % en peso y un gas de salida (6) de la unidad de absorción que contiene NO<sub>x</sub>, caracterizado porque
- se controlan el contenido de agua del ácido nítrico (7) a una concentración en el rango de 50 a 77,8 % en peso y
- 15 - el contenido de NO<sub>x</sub> del gas de salida (6) de la unidad de absorción en una concentración en el rango de 20 a 500 ppm, en lo cual se mide continuamente el contenido de agua del aire de proceso (2) conducido a la oxidación catalítica en fase gaseosa y de ello se controla, dependiendo de la cantidad de agua de proceso (QH<sub>2</sub>O) conducida a la unidad de absorción (A).
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del ácido nítrico (7) se especifica en un rango de 60 a 77,8 % en peso.
3. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque la concentración de ácido nítrico (7) se especifica en un
- 20 rango de 68 a 70 % en peso.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se controla el contenido de NO<sub>x</sub> del gas de salida (6) de la unidad de absorción en una concentración en el rango de 150 a 400 ppm.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la unidad de absorción (A) se opera a una presión de 4 a 20 bar.
- 25 6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque la unidad de absorción (A) se opera a una presión de 7 a 14 bar.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la unidad de absorción (A) es una columna de platos y porque el agua de proceso (H<sub>2</sub>O) es colocada en el primer plato de la columna de la unidad de absorción y adicionalmente en uno o varios otros platos de la columna de la unidad de absorción.
- 30 8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde antes de la unidad de absorción (A) está dispuesto un compresor, caracterizado porque se elige el compresor de modo que él garantiza siempre una presión de salida constante también ante variaciones de la corriente volumétrica y la presión de alimentación de la corriente de gas (5) que contiene NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

FIG.1

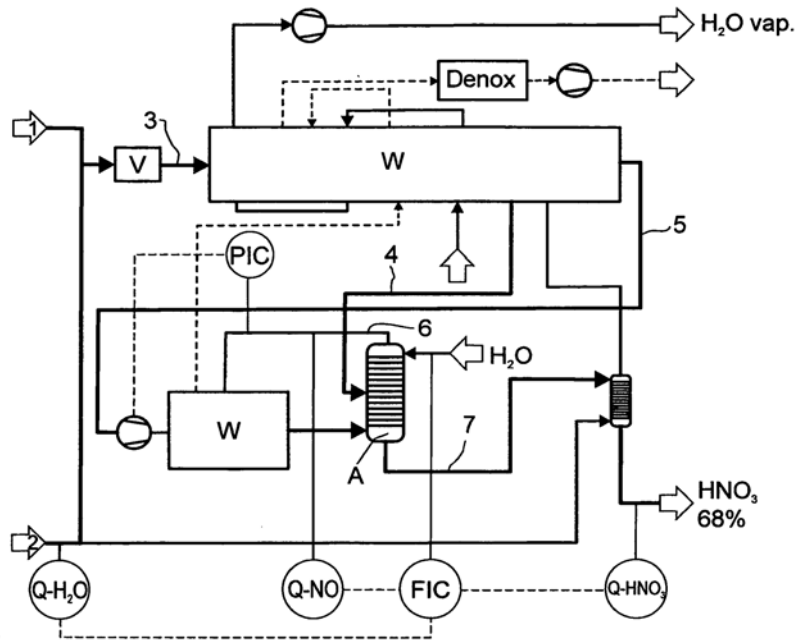


FIG.2

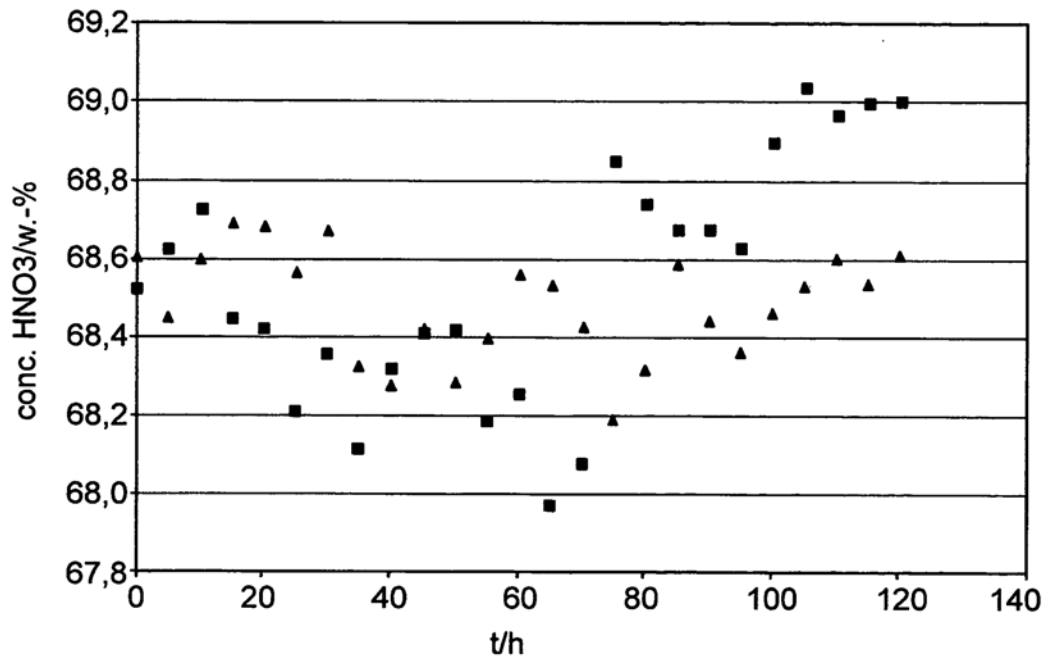


FIG.3

