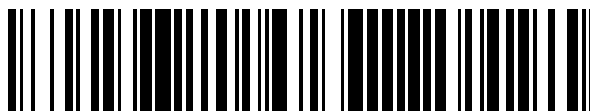


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 717**

51 Int. Cl.:

**C01C 1/08** (2006.01)

**F01N 3/20** (2006.01)

**B01D 53/94** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2008 E 08253887 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2070872**

54 Título: **Producción de amoníaco a partir de urea y proceso para retirar óxidos de nitrógeno de corrientes de gases de escape**

30 Prioridad:

**06.12.2007 US 999952**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**01.12.2016**

73 Titular/es:

**EC&C TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)  
10587 Mountain View Ct.  
Grass Valley, CA 95949, US**

72 Inventor/es:

**SPENCER, HERBERT W;  
PETERS, H. JAMES;  
HANKINS, WILLIAM G. y  
FUJITA, MADOKA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 592 717 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

Producción de amoníaco a partir de urea y proceso para retirar óxidos de nitrógeno de corrientes de gases de escape

5

**Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 El proceso se refiere a la retirada de óxidos de nitrógeno de una corriente de gas de combustión. Una solución de urea acuosa en un hidrolizador (reactor) se calienta a presión para producir una mezcla de gas amoníaco de amoníaco, agua y dióxido de carbono. En la presente invención, se deja que las presiones y temperaturas de funcionamiento del reactor varíen para satisfacer los requisitos de la demanda de amoníaco. La presión del reactor se puede ajustar para variar con la demanda de amoníaco o con la temperatura de funcionamiento del reactor. La presión de trabajo se varía de tal manera que durante el funcionamiento normal, la concentración de estos gases se mantiene en equilibrio con la composición de la solución en el reactor e igual a los productos de conversión de la composición de alimentación. En un proceso típico, la solución de alimentación está en el intervalo de 40 a 50 por ciento en peso de urea y agua.

**2. Breve descripción de la tecnología relacionada**

20 Servicios públicos y empresas de A / E han mostrado un gran interés en la tecnología para la conversión de urea en amoníaco. Los servicios públicos están adoptando cada vez más la urea como una alternativa preferida al amoníaco anhidro y acuoso para sus proyectos de SCR, con varias utilidades principales que se comprometen con la alternativa de urea a amoníaco y muchos usuarios potenciales que evalúan de forma activa los sistemas de evaluación para proyectos futuros y presentes.

30 El desarrollo de las tecnologías de urea a amoníaco responde al gran aumento de las necesidades de los servicios públicos para controlar las emisiones de NOx y la aplicación de proyectos de SCR que requieren amoníaco como agente reductor. El amoníaco anhidro se considera un producto químico peligroso y tóxico, y está sujeto a estrictas regulaciones impuestas por la EPA, así como la OSHA. El amoníaco acuoso, aunque menos concentrado, plantea riesgos similares, y también cada vez está más regulado o sujeto a restricciones por las autoridades locales. El uso de amoníaco acuoso como una alternativa al anhidro aumenta significativamente los costes de funcionamiento de química y energía, y aumenta los requisitos de transporte y almacenamiento. Estas desventajas se ven exacerbadas a medida que se consideran soluciones acuosas más diluidas.

40 El sistema de urea a amoníaco y otros sistemas de urea-a amoníaco a demanda utiliza la urea como materia prima química y, por lo tanto, evita enteramente los riesgos asociados con el transporte y el almacenamiento de amoníaco. El proceso transforma la solución de urea a una mezcla de gas amoníaco a demanda para cumplir los requisitos dinámicos del sistema de control de NOx.

45 Los sistemas iniciales se diseñaron para temperaturas de funcionamiento de 149 °C (300 °F) y presión de funcionamiento de 413,6 kPa - 551,5 kPa (60 a 80 psig) con una concentración de la alimentación de urea del 40 %. Las concentraciones de alimentación de urea más altas reducen los costes de de operación mediante la disminución de la energía necesaria para evaporar el agua en la solución de alimentación. A medida que el mercado madura, diseños de temperatura más alta y concentraciones de alimentación superiores al 50 % pueden reducir los costes principales del sistema, así como reducir el consumo de energía.

50 Dado que la tasa de hidrólisis de la urea se incrementa con el exceso de agua, el mantenimiento adecuado de agua en el líquido del reactor es esencial para el proceso. Sin embargo, para el 50 % de alimentación de urea y por encima del mismo, debe considerarse el potencial para ralentizar la tasa de producción de amoníaco debido a la disminución de agua para la reacción. El artículo de Spencer, et al. "Design Considerations for Generating Ammonia from Urea for NOx Control with SCRs", AWMA 2007 Conference, mostró que el agua disponible para la reacción cuando el reactor se mantiene a una presión constante disminuye al aumentar la temperatura.

55 El documento 6.761.868 describe un medio para abordar la cuestión mediante el control de la temperatura y la presión. En la presente invención, la temperatura del reactor no está controlada y la presión se ajusta como función de la demanda de amoníaco o la temperatura. El documento US 6.761.868 muestra la presión y la temperatura para mantener la concentración en el reactor en la concentración de la alimentación pero no muestra, como se muestra en la presente solicitud, cómo la concentración en el reactor puede mantenerse en un valor independiente deseado de la concentración de alimentación.

60 El documento US 6.077.491 divulga un proceso donde la temperatura y la presión se mantienen con calor para generar un producto gaseoso, pero no muestran la forma de mantener la concentración de líquido en el reactor a su valor casi constante.

65

Ni el documento 6.761.868 ni el documento US 6.077.491 muestran la ventaja de permitir que la presión en el reactor varíe en función de la demanda o como función de la temperatura.

5 Un problema secundario es el calor adicional necesario para mantener una mayor concentración de urea en la solución. A una concentración de urea del 40 % se reducen los requisitos para el rastreo de calor del sistema de alimentación de urea, pero se incrementa el consumo de energía del reactor.

10 La presente invención identifica las consideraciones de diseño que deben tenerse en cuenta con el fin de mantener el equilibrio de agua en el reactor. Esto tiene la ventaja de que la composición del producto gaseoso permanece casi constante durante los cambios en la tasa de producción de gas. Otra de las ventajas de la invención es que el reactor puede funcionar de tal manera que para todas las condiciones de la demanda, la temperatura del producto gaseoso se encuentra siempre por encima de los cálculos del punto de rocío del gas para los procesos de reacción de urea en amoníaco. Esto da lugar a menos corrosión y reactores de mayor duración.

### 15 **Sumario de la invención**

La presente invención proporciona un proceso para retirar los óxidos de nitrógeno de una corriente de gas de combustión, donde el proceso comprende:

20 (a) calentar una solución acuosa de urea o mezclas de urea que contiene biuret o carbamato de amonio en el lugar, en un reactor de hidrólisis, de modo que se obtiene un producto que contiene amoníaco gaseoso que está esencialmente libre de urea, biuret o carbamato amónico, manteniéndose la temperatura y la presión por la aportación de calor al reactor;

25 (b) separar producto que contiene amoníaco gaseoso del medio de reacción acuosa de fase líquida a la presión operativa;

30 (c) retener el medio de reacción en fase líquida en el reactor para la conversión adicional a amoníaco gaseoso y dióxido de carbono, y/o reciclar por lo menos una porción de dicho medio de reacción de vuelta al reactor, un recipiente de disolución de urea, o la solución de alimentación al reactor para conversión adicional;

(d) retirar el producto que contiene amoníaco gaseoso y dióxido de carbono separado en la etapa (b) a un caudal controlado; y

35 (e) poner en contacto el producto que contiene amoníaco gaseoso con la corriente de gas de combustión a un caudal que coincida esencialmente el requisito de demanda de retirada de óxidos de nitrógeno en dicha corriente de combustión;

40 caracterizado por que la temperatura de funcionamiento en el reactor de hidrólisis no se controla, pero se deja que varíe dentro del intervalo de 121 °C - 204 °C (250 °F a 400 °F) para que coincida con el requisito de la demanda de amoníaco y donde la presión de funcionamiento del reactor se varía dentro del intervalo de 206,8 kPa - 1241 kPa (30 - 180 psig) como una función del requisito de la demanda de amoníaco o de la temperatura de funcionamiento del reactor, de tal manera que el agua adecuada se mantiene en el reactor de hidrólisis para la hidrólisis de urea, y donde la concentración de la solución de alimentación de urea es de 20 % a 72 % y la concentración de la solución de equilibrio para dicha concentración de solución de alimentación de urea se mantiene por una relación de presión-temperatura para que la temperatura del producto gaseoso se encuentra siempre por encima del punto de rocío del producto gaseoso.

50 La temperatura está adaptada al requisito de demanda de amoníaco mediante la regulación del calor añadido al reactor de hidrólisis. La señal de demanda de la fuente de la demanda de amoníaco, tal como una reacción química que consume amoníaco, por ejemplo, una corriente de gas de combustión que contiene NOx se utiliza para abrir y cerrar una restricción sobre la salida del reactor para permitir el flujo del producto gaseoso para que coincida con los requisitos de la demanda de amoníaco.

55 Cuando el requisito de demanda de amoníaco aumenta, tal como cuando la cantidad de NOx presentada por una corriente de gas de combustión aumenta, por lo general se abre una válvula en la línea de salida del gas amoníaco del reactor de hidrólisis para aumentar el flujo de gas. Del mismo modo, si hay disminución de la demanda se cierra la válvula. Un aumento de la demanda de una temperatura de funcionamiento dada hará que la presión en el reactor disminuya y una disminución de la demanda hará que la presión aumente.

60 En este punto, la entrada de calor en el reactor aumenta si la presión disminuye y disminuye si la presión aumenta. Debido a la naturaleza endotérmica del proceso de reacción y el calor de evaporación del agua, una disminución de la entrada de calor disminuirá la temperatura del reactor y un aumento de la entrada de calor aumentará la temperatura del reactor. Antes de la presente invención, la presión se mantenía a valor constante con cambios en la temperatura de funcionamiento o de la demanda mediante el control de la entrada de calor al reactor. En este proceso mejorado de esta solicitud de patente, la presión no se mantiene constante, sino que se ajusta de acuerdo

con la demanda de amoníaco o de la temperatura del reactor. En la práctica, esto se puede realizar mediante el establecimiento de un punto de ajuste de presión. En la técnica anterior, la presión se mantiene constante. Pero, en el proceso mejorado de la presente invención se cambia el punto de ajuste de presión en relación con la temperatura o la demanda de amoníaco para mantener la cantidad deseada o predeterminada de agua en el reactor de hidrólisis.

5 La entrada de calor se ajusta para que a presión del reactor coincida con el nuevo punto de ajuste que a su vez hace que la temperatura cambie. En la práctica se ha desarrollado un procedimiento iterativo que da lugar a un equilibrio casi constante del agua en el reactor

La siguiente discusión sirve para iluminar mejor el significado de la mejora proporcionada por la presente invención.

10 **Breve descripción de los dibujos**

En los dibujos, las unidades utilizadas se convierten en unidades métricas del siguiente modo:

15  $1 \text{ (libra/h)/galón imperial} = 0,0277 \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1}$

$^{\circ}\text{F} = (1,8 \times ^{\circ}\text{C}) + 32$

20  $1 \text{ psig} = 6,89 \text{ kPa}$

20 La figura 1 muestra un gráfico de la tasa de generación de amoníaco como una función de la temperatura y el aumento exponencial en función de la temperatura.

25 La figura 2 muestra la concentración de equilibrio de urea-carbamato para una solución de alimentación de urea del 40 % por la Ley de Raoult.

La figura 3 muestra la concentración de equilibrio de urea-carbamato para una solución de alimentación de urea del 50 % por la Ley de Raoult.

30 La figura 4 muestra los puntos de rocío para las soluciones de alimentación del 40 y 50 % con y sin fugacidad. La línea del punto de rocío del agua se muestra como referencia.

La figura 5 muestra la sección transversal de un reactor típico.

35 La figura 6 muestra una configuración de control de procesos para ejecutar la invención.

La figura 7 y 8 muestran la presión necesaria para mantener una concentración constante del 20 %, 30 %, 40 % y 50 % en el reactor como una función de la temperatura para la solución de alimentación del 40 % y 50 %.

40 La figura 9 muestra un ejemplo de una línea de operación para los puntos de ajuste de presión.

EQUILIBRIO HÍDRICO

45 A una temperatura de funcionamiento de 121 °C – 204 °C (250 a 400 grados F) y una presión de funcionamiento en el intervalo de 206,8 kPa - 1241 kPa (30 a 180 psig), las concentraciones de amoníaco y dióxido de carbono mantenidas en la solución líquida del reactor son relativamente bajas. Suponiendo el comportamiento de los gases ideales, se pueden usar la ley de Raoult y la ley de Dalton para comprender el equilibrio de la solución.

50 La ley de Raoult establece que la presión de vapor de cada componente en una solución ideal está relacionada con la presión de vapor del componente individual y la fracción molar del componente presente en la solución. Cuando la solución está en equilibrio químico, la presión de vapor total de la solución es:

$$P_{\text{solución}} = (P_1)_{\text{puro}} X_1 + (P_2)_{\text{puro}} X_2 \dots\dots$$

55 donde  $(P_i)_{\text{puro}}$  es la presión de vapor del componente puro y  $X_i$  es la fracción molar del componente en solución.

Para el cálculo del equilibrio hídrico del proceso de generación de amoníaco, la urea y el carbamato de amoníaco disueltos en una solución de reactor se trata como gas que tiene una presión de vapor cero.

60 La ley de Dalton establece que la presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de cada gas en la mezcla. La ley de Dalton se puede expresar como  $P = P_A + P_B + \dots$ , donde  $P_J$  es la presión parcial del gas  $J$ , y  $P$  es la presión total de la mezcla.

La presión parcial se define como:

65  $P_J = y_J P$

donde  $y_j$  es la fracción molar del gas  $J$ , la proporción de su cantidad en moles y el número total de moles de moléculas de gas presentes en la mezcla. Con esta definición, la presión total de una mezcla de todo tipo de gases es la suma de sus presiones parciales.

$$5 \quad P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 \dots\dots = y_1 P_{\text{total}} + y_2 P_{\text{total}} + y_3 P_{\text{total}} + \dots\dots\dots$$

Basado en lo anterior, la concentración de equilibrio de urea-carbamato en la solución del reactor se puede estimar en un intervalo de temperatura. Las figuras 2 y 3 muestran la concentración de urea-carbamato en equilibrio estimado para las soluciones de alimentación de urea del 40% y 50% para las presiones y temperaturas típicas y las temperaturas para un reactor de urea a amoníaco.

Estas cifras muestran que a medida que aumenta la temperatura de funcionamiento de un reactor, la presión nominal de funcionamiento se debe aumentar para mantener el exceso de agua en el reactor con el fin de seguir estimulando la reacción de hidrólisis.

Para los reactores de urea a amoníaco diseñados para funcionar a una temperatura máxima de 157 °C (315 °F) con una concentración de alimentación de urea del 40 % y una presión de funcionamiento de 413,6 kPa (60 psig), la figura 2 muestra que la concentración de urea-carbamato sería aproximadamente el 50 % de la solución en el reactor. En carga mínima (10%) y las temperaturas del reactor más bajas, la concentración de urea-carbamato disminuye a aproximadamente 20 % para una presión de funcionamiento de 413,6 kPa (60 psig).

En la mayoría de las aplicaciones de utilidad en el servicio cíclico, el intervalo de control típico es de aproximadamente 33 % a 100 % de carga, en cuyo caso, la concentración de urea-carbamato del licor del reactor varía del 38 % al 50 % y se mantiene el exceso de agua (62 % a 50 %). Para la unidad de demostración comercial en Allegheny Energy, que funcionaba a un punto de ajuste de presión constante de 551,5 kPa (80 psig), 36 % de alimentación de urea y con una temperatura máxima de funcionamiento típica de 146 °C (295 °F), la concentración de urea-carbamato varió de 15 a 25 %. Durante el primer año de funcionamiento en otra planta comercial, la concentración medida de urea, carbamato, y los compuestos de urea-formaldehído varió de 44 a 57 % funcionando con temperaturas de hasta 152 °C (305 °F) con soluciones de alimentación del 40 % y funcionando un punto de ajuste de presión constante de 413,6 kPa (60 psi). Ambas unidades eran típicas calderas de ciclado diario y las mediciones de campo concuerdan bien con el equilibrio hídrico estimado.

A presiones de operación reducidas, la concentración de urea-carbamato aumentará, mientras que el agua disminuye hasta el límite de agua insuficiente. En ese caso, la velocidad de la reacción de hidrólisis también disminuirá y se necesita una operación a temperatura más alta para mantener la producción de amoníaco. Para esta situación, la presión de funcionamiento del reactor tiene que aumentarse, al tiempo que también se considera el efecto de la presión sobre la temperatura del punto de rocío del producto gaseoso como se discute en la siguiente sección.

#### 40 REACTORES DE UREA A AMONÍACO: PUNTO DE ROCÍO

##### Consideraciones del punto de rocío

El reactor de urea a amoníaco debe configurarse de modo que funcione con una presión para la que el punto de rocío es inferior a la temperatura mínima de funcionamiento normales, para evitar productos de condensación que aumentan las tasas de corrosión general en el sistema. Las concesiones de corrosión incluidas en el diseño normal permiten un funcionamiento prolongado por debajo del punto de rocío, pero se recomienda mantener las operaciones por encima del punto de rocío. El procedimiento de funcionamiento de la presente invención permite que esto se haga para un mayor rango de funcionamiento de lo que podría obtenerse previamente. Las consideraciones de la fase de equilibrio en el sistema de gas  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  permiten la determinación de una temperatura de punto de rocío como una función de la presión y la concentración tal como se explica a continuación.

##### Estimación del punto de rocío para mezclas gaseosas

55 El algoritmo dado a continuación proporciona un procedimiento aplicable para el cálculo de las temperaturas del punto de rocío para la condensación de una mezcla de gas de  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Las ecuaciones para la estimación de la propiedad se encuentran en la literatura técnica para  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  y en los artículos específicos para la producción de urea y son válidos para un amplio intervalo de temperaturas y presiones, incluyendo aquellas con experiencia en el sistema de urea en amoníaco.

Para el equilibrio del producto gaseoso con el líquido del reactor, la determinación de las concentraciones en la fase líquida se supone que la presencia de urea, carbamato, y especies de urea formaldehído en el líquido no incorpora no idealidad adicional, es decir, una solución de urea en agua interacciona con amoníaco de la misma manera que si solo agua estaban presentes en el líquido. Para perfeccionar estos cálculos aún más, tendrían que incorporarse coeficientes de actividad para urea y otras especies iónicas en la fase líquida.

Este algoritmo tal como se presenta es:

Se nos ha dado T e Y, y hay que resolver para P y x. Se comienza con la ecuación:

$$x_i y_i P_i^{\text{sat}} = y_i \Phi_i P$$

donde:

- 5  $y_i$  es la concentración del componente en la fase de gas
- $\Phi_i$  es el coeficiente de fugacidad del componente (función de y, P y T) i en la fase de gas
- 10 P es la presión total
- $x_i$  es la concentración del componente i en la fase líquida
- $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad (función de x y T), del componente i en la fase líquida
- $P_i^{\text{sat}}$  es la presión de vapor de saturación del componente i a la temperatura T.

15  $P^{\text{sat}}$  solo es válida cuando los componentes están por debajo de su estado crítico. Dado que el amoníaco está por encima de la temperatura y presión críticas, tienen que usarse las ecuaciones de fugacidad que incorporan  $\Phi_i$ . Una solución iterativa se desarrolló usando MATLAB 6.5 dando como resultado los datos que se muestran en la figura 4 que contiene las curvas de punto de rocío con y sin fugacidad (siendo MATLAB 6.5 con fugacidad).

20 Puntos de rocío sin fugacidad

Los puntos de rocío también se estimaron de forma más simple usando la ley de Raoult, sin consideraciones de fugacidad. Los resultados de ambos se comparan con los puntos de rocío de agua en la siguiente figura 4. Como era de esperar, los puntos de rocío del producto gaseoso de UREA EN AMONÍACO son menos de agua pura. Cuando se tiene en cuenta la fugacidad para considerar la interacción entre el agua, el amoníaco y el dióxido de carbono, se estiman puntos de rocío ligeramente superiores.

#### Entorno de funcionamiento del reactor de urea en amoníaco

30 La mayor parte de los reactores de urea en amoníaco funcionan con un nivel de líquido constante controlado, lo que da lugar a un espacio de líquido fijo y espacio de vapor como se muestra a continuación en la figura 5. La presión en el reactor se controla a nominalmente 275,8 kPa - 827,4 kPa (40 a 120 psig) mientras que la temperatura varía con la tasa de producción de 121 °C – 157 °C (250 a 315 °F).

35 El líquido del reactor contiene típicamente de 15-50 % de urea, 0-18 % de derivados de urea más altos y 3-6 % de amoníaco. A temperaturas superiores a 121 °C (250 °F), cualquier carbamato de amonio en el líquido formado inmediatamente se descompone en amoníaco y dióxido de carbono y, por lo tanto, muy pequeñas concentraciones (1-2 %) de carbamato de amoníaco estarán presentes en el licor de reactor. El resto es agua.

40 Del gráfico de la figura 2, se puede deducir que si el producto gaseoso se encuentra a 551,5 kPa (80 psig) (para la solución de urea del 40 %), el gas no se condensará siempre que está por encima de 147 °C (296 °F). Por otro lado, para una alimentación de la solución de urea al 50 %, la composición del gas es diferente y este producto (a 551,5 kPa (80 psig)) no comenzará a condensarse, siempre y cuando la temperatura esté por encima de 135 °C (275 °F).

45 A cargas bajas, las temperaturas del producto gaseoso 121 °C–135 °C (250–275 °F) en el reactor puede funcionar por debajo de los puntos de rocío de la mezcla de gas a la presión de funcionamiento de 551,5 kPa (80 psig). En este intervalo de funcionamiento una solución amoniacal débil en agua se condensa fuera de la corriente de gas cada vez que entra en contacto con superficies más frías. La inspección de componentes internos del reactor ha demostrado tales manchas de condensación de líquido en la superficie del reactor del lado del gas. Estos vapores de condensación sobre las superficies frías también contribuyen a las velocidades de corrosión ligeramente más altas en las superficies laterales de gas y, por lo tanto, deberán reducirse al mínimo siempre que sea posible mediante el ajuste de las presiones de funcionamiento. Mediante el uso de los procedimientos de la presente invención se evita la condensación.

55 Mediante el diseño de los reactores de urea en amoníaco para que funcionen en condiciones del lado de gas para evitar los puntos de rocío y con temperaturas inferiores a 204 °C (400 °F), se han obtenido velocidades de corrosión satisfactorias de menos de 0,0762 mm / año (3 mil / año) con materiales SS 316L para la vasija y los conductos del reactor y materiales más especializados para algunos instrumentos y válvulas debido a las consideraciones de disipador de calor. Con la presente invención se incrementa el intervalo de funcionamiento sobre el cual se evita la corrosión.

60 Se proporciona calor al proceso de reacción para mantener la presión, donde la presión se establece como una función de la temperatura o de la demanda de amoníaco. La presión también se puede ajustar mediante una señal de demanda mediante el uso de la relación de que la temperatura del reactor es una función de la demanda de amoníaco, es decir, la temperatura T seguirá la relación:

$$T = -b/k (\ln(G/A))$$

donde G es la tasa de generación (cantidad por tiempo) y B, k y A son constantes.

- 5 El punto de ajuste de la presión se ajusta según la relación  $P = f(T)$ , donde se selecciona la función para mantener una concentración relativamente constante de sólidos disueltos en el reactor. Las relaciones teóricas de presión y temperatura para mantener una concentración constante de la solución se muestran en las figuras 7 y 8. La función  $f(T)$  se puede desarrollar a partir de estas curvas o de la concentración medida como una función de la temperatura y la presión. Los datos de la prueba piloto mostraron que funcionar cerca de las concentraciones de la solución más altas da mayor generación para un volumen de líquido del reactor dado, hasta un punto donde la reacción está privada de agua. Cualquier solución mayor del 78 % tendrá agua insuficiente para completar la hidrólisis.

### Descripción detallada de la invención

- 15 Una solución de urea se alimenta en un reactor de hidrólisis o se crea en el mismo y la urea se convierte cuantitativamente en amoníaco y dióxido de carbono que produce un producto gaseoso de amoníaco, dióxido de carbono y vapor de agua que es estequiométricamente equivalente a la solución de alimentación convertida. Se proporciona calor para mantener la temperatura y la presión en el reactor. La mejora de la invención es ajustar la presión en el reactor para que sea una función de la velocidad de generación o de la temperatura en el reactor. La presión se ajusta de tal manera que el exceso de agua en el reactor se mantiene en un valor relativamente uniforme con diferentes velocidades de generación de amoníaco con la temperatura permitida para ajustar para satisfacer la demanda de amoníaco.

Los ejemplos siguientes son con fines ilustrativos únicamente.

25

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

- 30 En el ejemplo 1, una solución de alimentación al 40 % se alimenta en el reactor o se crea en el reactor mediante la alimentación de urea, urea concentrada y corriente separada de agua o vapor. (La urea seca normalmente está en forma de grumos y recubierta con formaldehído). Para calentar la solución en el reactor se proporciona un calentador. La entrada de calor se ajusta para mantener la presión en el reactor en la fijación de la presión de ajuste. El ajuste de la presión se fija inicialmente en un valor de partida superior a 206,8 kPa (30 psia). Una vez que el reactor se calienta hasta generar gas a 206,8 kPa (30 psia), el punto de ajuste de la presión se establece en una presión correspondiente a la temperatura del reactor de acuerdo con los datos mostrados en la figura 7. Esto se puede realizar por varios medios, tales como una tabla de consulta o por medio de cálculo a partir de una ecuación que encaja los datos de la figura 7. Un contenido deseado disuelto se selecciona inicialmente para el proceso, tal como el 30 %. Esto proporcionará un gran exceso de agua para la urea y dará una temperatura de precipitación salina baja para la solución en el reactor. La válvula de salida del reactor se abre o se cierra para igualar la velocidad de generación de amoníaco deseada. La entrada de calor en el reactor se aumenta o disminuye según sea necesario para mantener el reactor en el punto de ajuste de la presión. Debido a que se requieren temperaturas más altas para producir gas a cargas más altas, se requerirá el aporte de más calor con mayores demandas y la temperatura del reactor se ajustará automáticamente para mantener la presión en el punto de ajuste de presión. A medida que se modifica la velocidad de extracción de gas del reactor, el punto de ajuste de la presión se ajusta a un nuevo valor ya sea de acuerdo con la tasa de demanda o como función de la temperatura del reactor. A medida que la temperatura aumenta, el punto de ajuste de presión se incrementa, lo que producirá más calor para entrar en el reactor, lo que ayudará a llevar rápidamente el sistema a la nueva velocidad de producción más alta. Cuando la demanda disminuye, la presión comenzará a aumentar, haciendo que la entrada de calor disminuya. El proceso utiliza el calor porque la reacción para el proceso es endotérmica y debido a la evaporación de agua. A medida que se utiliza calor, la temperatura del reactor disminuye. Esto ahora dará lugar a la reducción del punto de ajuste de presión. Puesto que el punto de ajuste de presión se reduce, el control de la entrada de calor reducirá aún más la aportación de calor al reactor, lo que permitirá que la temperatura disminuya aún más, reduciendo la producción de gas para igualar el nuevo requisito de demanda.

55

En este ejemplo, el reactor se alimenta con una concentración de alimentación constante se alimenta o esta se crea en el mismo y se deja que la temperatura de funcionamiento del reactor varíe para satisfacer los requisitos de la demanda de amoníaco.

- 60 Mediante el modo presentado en este ejemplo hay varias ventajas de funcionamiento. Una es que la composición del gas de salida puede permanecer casi constante con aumentos y disminuciones de la demanda de amoníaco. Cuando un reactor se hace funcionar con una presión constante y una concentración de alimentación constante, durante el aumento de carga habrá exceso de agua en el producto gaseoso y durante la disminución de la carga el producto gaseoso no tendrá suficiente agua, hasta obtener en el reactor un nuevo equilibrio hídrico. Solo en un cambio crecientemente lento el agua permanece en equilibrio con un punto de ajuste de presión fijo. Al permitir el ajuste de la presión para igualar la temperatura de funcionamiento, la composición del gas que sale del reactor se

65

puede mantener en una composición que está en el valor de equilibrio para la concentración de alimentación que se alimenta o crea en el reactor. Con este enfoque, se mantiene un equilibrio hídrico más constante en el reactor que da una composición del gas de salida más constante sin tener que cambiar la concentración de alimentación como se describe en Brooks, et. al. El cambio de la concentración de alimentación para satisfacer los requisitos es difícil únicamente por los requisitos de tiempo y calor para mezclar y disolver la urea con el agua.

Otra ventaja es que se obtiene un intervalo de control dinámico más amplio de una válvula de salida dada. La ecuación de flujo de la válvula básica es  $Q=K\sqrt{\Delta P}$  donde Q es el caudal y  $\Delta P$  es el descenso de presión a través de la válvula y K es una constante asociada con el coeficiente de la válvula  $C_r$ , de forma que K es una función de la abertura de la válvula. Para un ejemplo, para una válvula de control de salida donde K se puede variar en un factor de 10, el caudal solo se puede controlar de forma precisa en un intervalo de un factor de 10. Por ejemplo, un flujo del 100 % requiere una temperatura de 155 °C (311 °F) para generar el amoníaco para el tamaño del reactor que está disponible, para mantener un equilibrio hídrico del 30 % se requiere una presión de 551,5 kPa (80 psig) según la figura 7. Si el requisito de demanda disminuye en un factor de 15,7, el flujo está ahora bajo el intervalo de control del valor. En el nuevo caudal, temperatura y la presión disminuirían de forma que presión descendería a 206,8 kPa (30 psig) y la temperatura a 132 °C (270 °F). Al flujo del 100 %, el valor de K requerido es de 11,2 a 551,5 kPa (80 psig). Al flujo reducido, si la presión se mantuvo a 551,5 kPa (80 psig) sería necesario un valor de K de 0,71 y se requeriría una válvula diferente. Al permitir que la presión disminuya a 206,8 kPa (30 psig) como en el modo de funcionamiento descrito en este ejemplo, se requiere un valor de K de 1,2, que todavía está dentro del factor de 10 del intervalo dinámica del valor en este ejemplo. En este ejemplo, se supuso que la válvula descargaba a la presión atmosférica y se ignoraron los efectos de la temperatura.

Si la señal de demanda es una señal de alimentación hacia delante, tal como podría ser el caso de una aplicación móvil, la presión en el reactor se puede medir y calcular la abertura de la válvula necesaria para el flujo deseado.

Otra ventaja del método es la capacidad para tener siempre la temperatura del producto gaseoso por encima del punto de rocío del gas. Por ejemplo, el punto de rocío del producto gaseoso es de 146,6 °C (296 °F) a 551,5 kPa (80 psig) para la solución de alimentación del 40 %. A medida que la demanda desciende, la temperatura del gas disminuirá en este ejemplo a 132 °C (270 °F), que está por debajo del punto de rocío. Esto puede dar lugar a la corrosión en el lado de gas del reactor. Pero si la presión se reduce con la demanda o la temperatura del reactor como en este ejemplo a 206,8 kPa (30 psig), el producto gaseoso que ahora está a una temperatura de 132 °C (270 °F) se mantiene por encima del punto de rocío, ya que el punto de rocío del producto gaseoso con la presión reducida es ahora de 124,4 °C (256 °F).

### 35 Ejemplo 2

El ejemplo 2 es similar al ejemplo 1 excepto que en este caso se desarrolla una curva de carga de la demanda de amoníaco presión a partir de la relación de la demanda de temperatura en la figura 1 y las relaciones de presión y temperatura para el equilibrio hídrico constante en el reactor como se muestra en las figuras 7 y 8. Se puede observar que usando el procedimiento descrito en esta patente se pueden desarrollar curvas y relaciones similares para otras concentraciones de alimentación o los expertos en la técnica pueden determinar la relación de ajuste de los puntos de ajuste de la presión como una función de la temperatura o la velocidad de producción de amoníaco a partir de valores medidos de la concentración de la solución del reactor para diversas presiones y temperaturas que funcionan a una concentración de alimentación fija. En la práctica, el punto de ajuste de la presión de funcionamiento se podría ajustar manualmente para varias cargas fijas y se podría medir la concentración de la solución del reactor. La medición de la densidad podría utilizarse para obtener una medida de la concentración de la solución. En este ejemplo, el punto de ajuste de la presión se fija mediante la señal de demanda en lugar de la temperatura del reactor. Esto tiene la ventaja sobre la temperatura que, debido a la masa del reactor y el líquido en el reactor, puede retrasar el cambio de la demanda. Cabe destacar que debido a que el proceso de reacción utiliza calor para la hidrólisis de la urea y la evaporación del agua que la temperatura del reactor sigue estrechamente el requisito de la demanda.

### Ejemplo 3

55 Varios usuarios de la tecnología actual utilizan una solución nominal de urea del 70 % que se obtiene antes del proceso de formación de perlas o de granulación en la fabricación de urea. Típicamente, el 70 % se diluye a una concentración de alimentación de 40 % a 50 %. En este ejemplo 3, una alimentación del 70 % se alimenta en el reactor. El reactor se cargaría inicialmente con agua para que un llenado inicial con solución al 70 % diera lugar a una solución inicial en el reactor, por ejemplo urea al 40 %. El producto de gas será la composición equivalente de la alimentación del 70 %. La presión del reactor se ajusta en este ejemplo de forma que el equilibrio hídrico en el reactor se mantiene a una concentración del 40 % que es inferior a la concentración de la alimentación. La ventaja de este enfoque es que el calor para la evaporación de agua se reduce significativamente. En este caso, el consumo de calor se reduce de 10.527 kJ / kg (4.526 Btu / lb) de amoníaco producido a 5100,9 kJ / kg (2.193 Btu / lb) de amoníaco. La desventaja es que la temperatura de precipitación salina de la solución de alimentación del 70 % es 56 °C (133 °F) en comparación con -0,8 °C (30,5 °F) para una solución de alimentación del 40 %. Si la solución de



5 alimentación se mantiene a una temperatura elevada, tal como 56 °C (133 °F), parte de la urea se convertirá en biuret. El biuret en la alimentación del reactor aumenta la urea necesaria para el funcionamiento que se convertirá en biuret. El biuret en la alimentación del reactor aumenta la temperatura de funcionamiento requerida del reactor para la producción de amoníaco. Las relaciones que se muestran en las figuras 7 y 8 muestran que se necesitan presiones de funcionamiento más altas para mantener el equilibrio hídrico. El funcionamiento de acuerdo con el ejemplo corregirá automáticamente la presión de funcionamiento para manipular los contenidos de biuret más altos.

Ejemplo 4

10 En este ejemplo 4, se muestra una simple línea de funcionamiento en la figura 9. Para el ejemplo se muestra una línea lineal. También se podría utilizar una función de potencia. Cuatro puntos de ajuste establecidos son presión baja (p1) y temperatura baja (t1) y presión alta (p2) y la temperatura alta (T2) abajo (t1), la presión se mantiene a (p1) y por encima (t2) de la presión a la que se mantiene (p2). En el medio, la presión del punto de ajuste de la presión es una variable calculada entre los puntos altos y bajos.  $P_{set} = p1 + (p2-p1) * (t-t1)/(t2-t1)$ . Se aplica calor al proceso para mantener el reactor en el punto de ajuste de presión. La línea de funcionamiento en este ejemplo se seleccionó para seguir de cerca la relación presión-temperatura desarrollada por la ley de Raoult para mantener una solución al 20 % en el reactor. En la práctica, los datos de funcionamiento indican que se debe mantener una concentración más alta para aumentar la velocidad de reacción. En teoría, la concentración de la solución debe mantenerse por debajo de 76,9 % para tener agua suficiente para completar la hidrólisis de la urea en el reactor. En la práctica se debe mantener una concentración más baja. Los datos de funcionamiento indican que el óptimo está en el intervalo de 30 a 50 %, dependiendo en alguna medida de la pureza de la urea. Los procedimientos de funcionamiento descritos en esta patente permiten que el operador maximice la concentración de la solución en el reactor y mantenga una concentración casi constante en un intervalo de producción de amoníaco deseado. Esto se traduce en el mantenimiento de un mejor control de del equilibrio del fluido y el equilibrio hídrico que el que se pudo obtener previamente.

15

20

25

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para retirar los óxidos de nitrógeno de una corriente de gas de combustión, cuyo proceso comprende:

- 5 (a) calentar una solución acuosa de urea, o de mezclas de urea, que contienen biuret o carbamato de amonio en el lugar, en un reactor de hidrólisis, de modo que se obtiene un producto que contiene amoníaco gaseoso que está esencialmente libre de urea, biuret o carbamato amónico, manteniéndose la temperatura y la presión por la aportación de calor al reactor;
- 10 (b) separar producto que contiene amoníaco gaseoso del medio de reacción acuosa de fase líquida a la presión operativa;
- (c) retener el medio de reacción en fase líquida en el reactor para la conversión adicional a amoníaco gaseoso y dióxido de carbono, y/o reciclar por lo menos una porción de dicho medio de reacción de vuelta al reactor, un disolvente de urea o la solución de alimentación al reactor para la conversión posterior;
- 15 (d) retirar el producto que contiene amoníaco gaseoso y dióxido de carbono separado en la etapa (b) a un caudal controlado; y
- (e) poner en contacto el producto que contiene amoníaco gaseoso con la corriente de gas de combustión a un caudal que coincida esencialmente con el requisito de demanda de retirada de óxidos de nitrógeno en dicha corriente de combustión;
- 20 **caracterizado por que** la temperatura de funcionamiento en el reactor de hidrólisis no se controla, pero se deja que varíe dentro del intervalo de 121 °C - 204 °C (250 °F a 400 °F) para que coincida con el requisito de la demanda de amoníaco y donde la presión de funcionamiento del reactor se varía dentro del intervalo de 206,8 kPa - 1241 kPa (30 - 180 psig) como una función del requisito de la demanda de amoníaco o de la temperatura de funcionamiento del reactor, de tal manera que el agua adecuada se mantiene en el reactor de hidrólisis para la hidrólisis de urea, y donde la concentración de la solución de alimentación de urea es de 20 % a 72 % y la
- 25 concentración de la solución de equilibrio para dicha concentración de solución de alimentación de urea se mantiene por una relación de presión-temperatura para que la temperatura del producto gaseoso se encuentra siempre por encima del punto de rocío del producto gaseoso.

30 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el reactor tiene una salida que contiene amoníaco gaseoso, provista de una restricción adaptada para abrirse y cerrarse para permitir que el flujo del producto gaseoso coincida con los requisitos de la demanda de amoníaco.

35 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución se crea en el reactor mediante alimentación de urea o una urea concentrada y una fuente distinta de agua.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde una solución se extrae del reactor, ya sea para su uso o mezcla para hacer una solución de alimentación de urea para el reactor.

40 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución acuosa de urea o la mezcla de urea no tiene formaldehído ni compuestos de formaldehído.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución acuosa de urea o la mezcla de urea tiene formaldehído o compuestos de formaldehído.

45

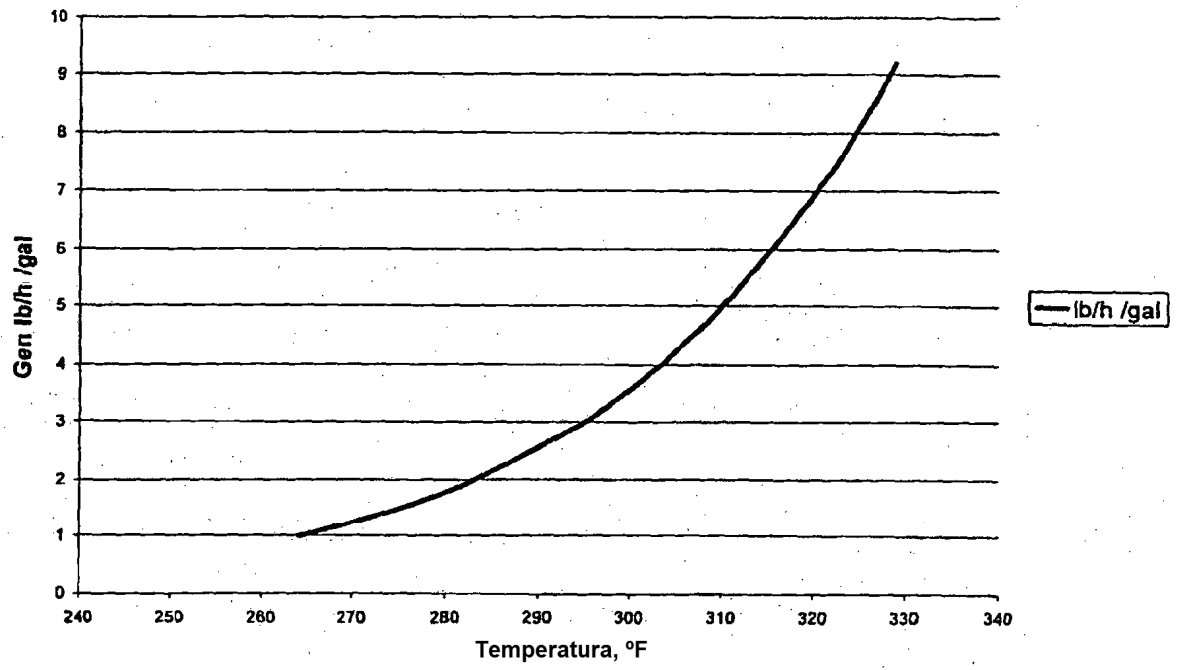


Figura 1

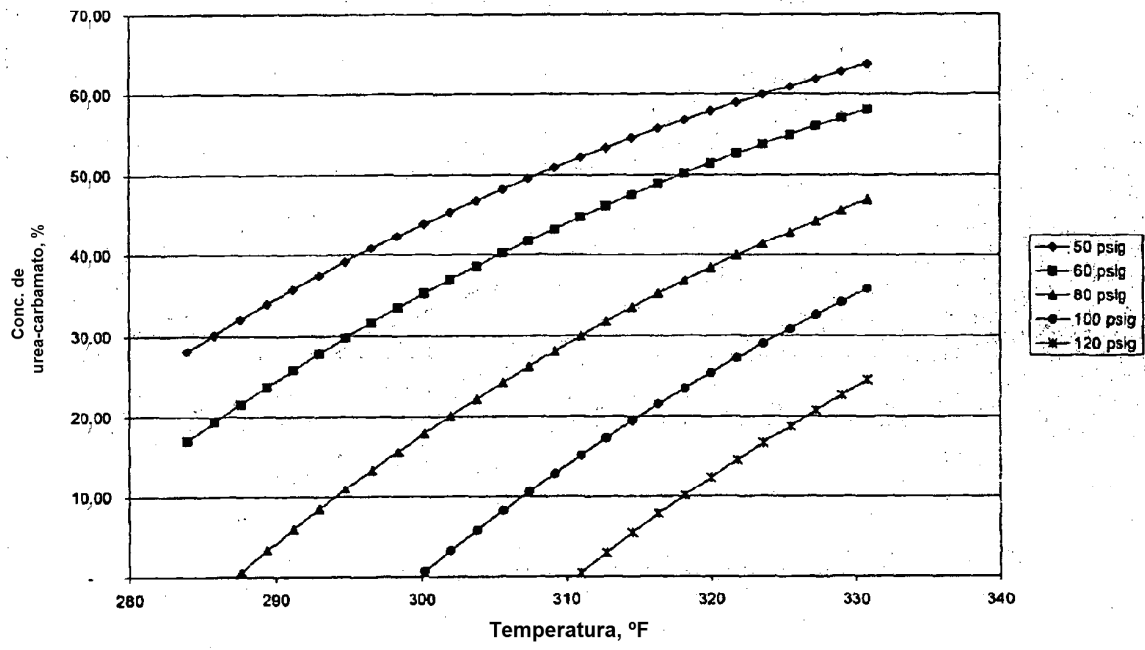


Figura 2

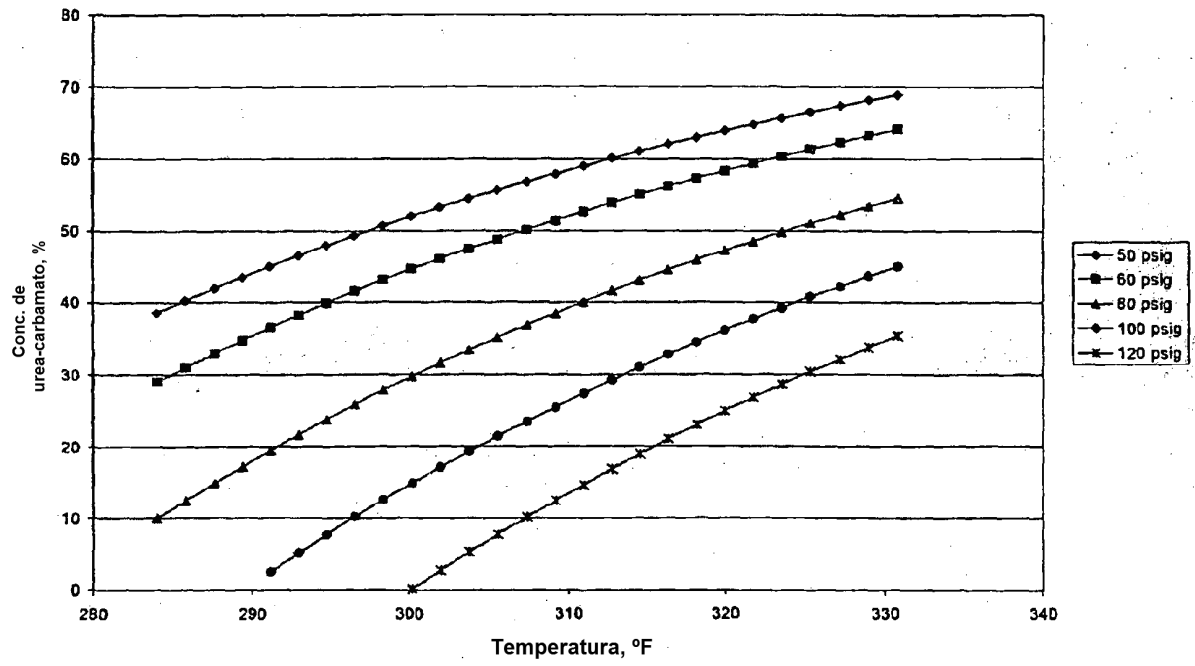


Figura 3

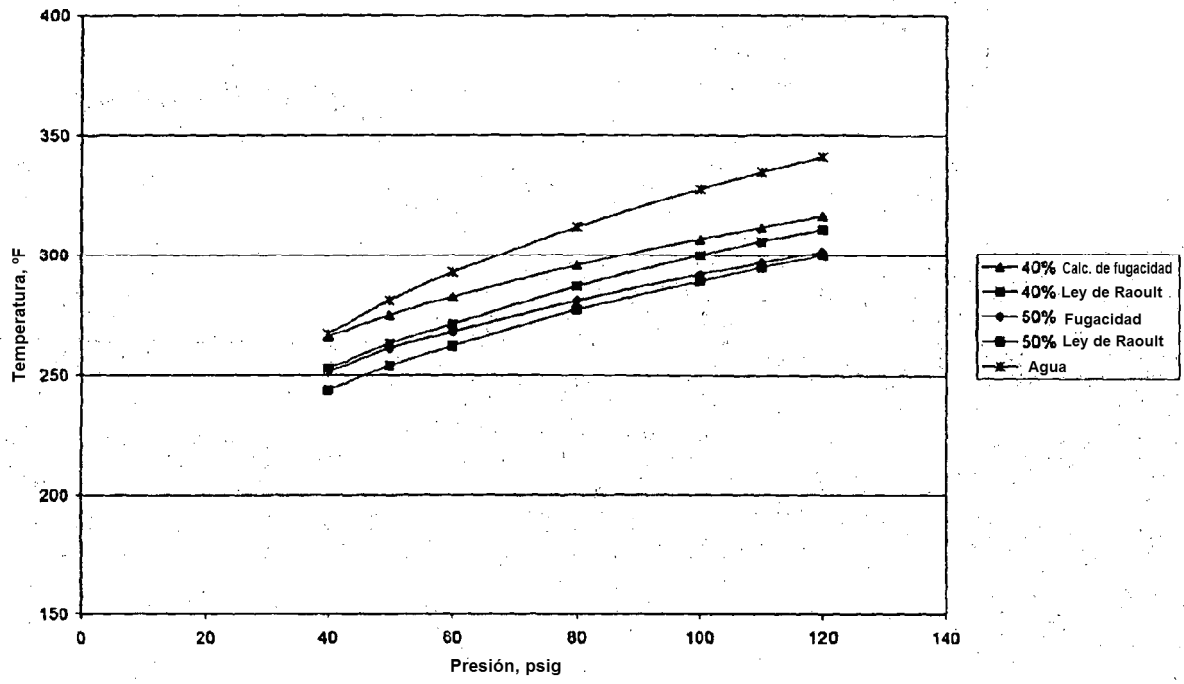


Figura 4

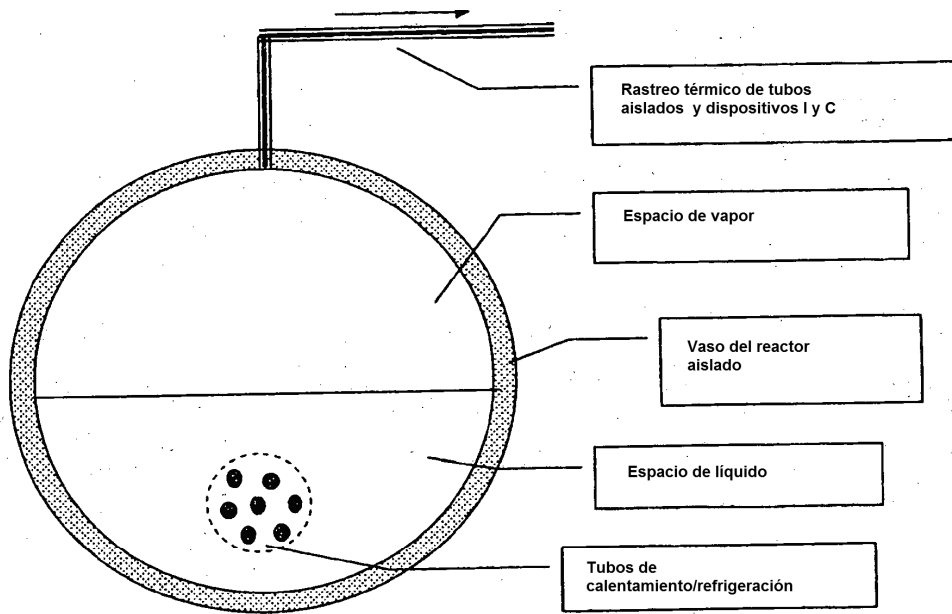


Figura 5

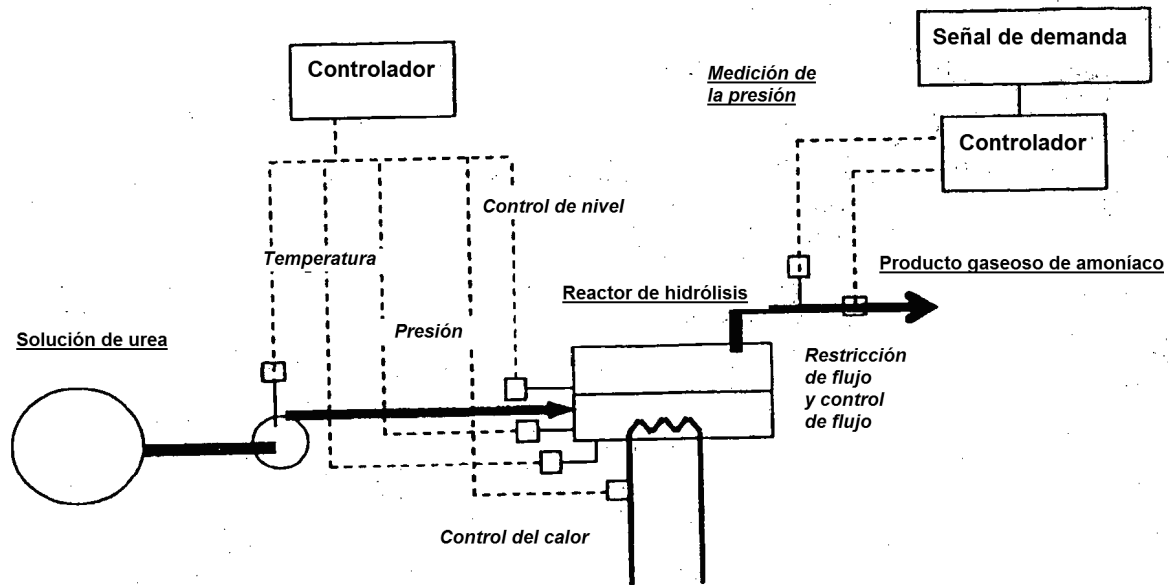


Figura 6



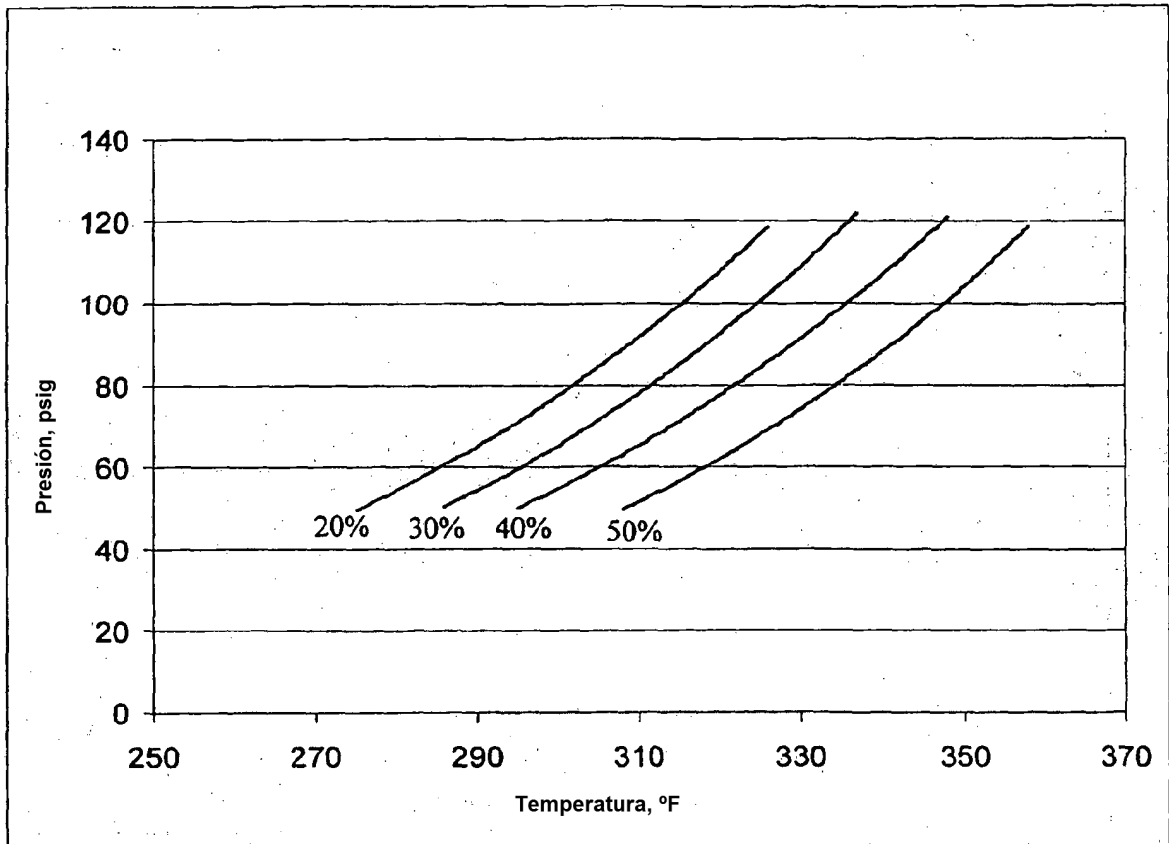


Figura 7

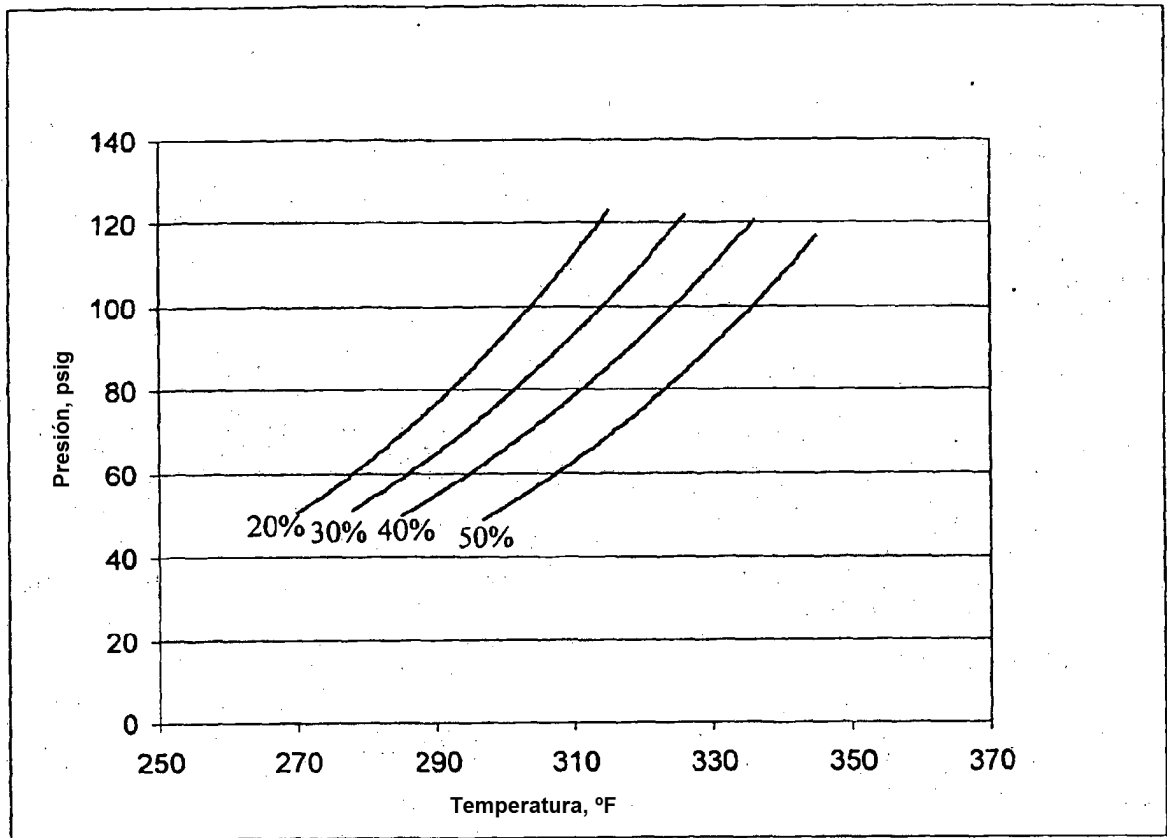


Figura 8.

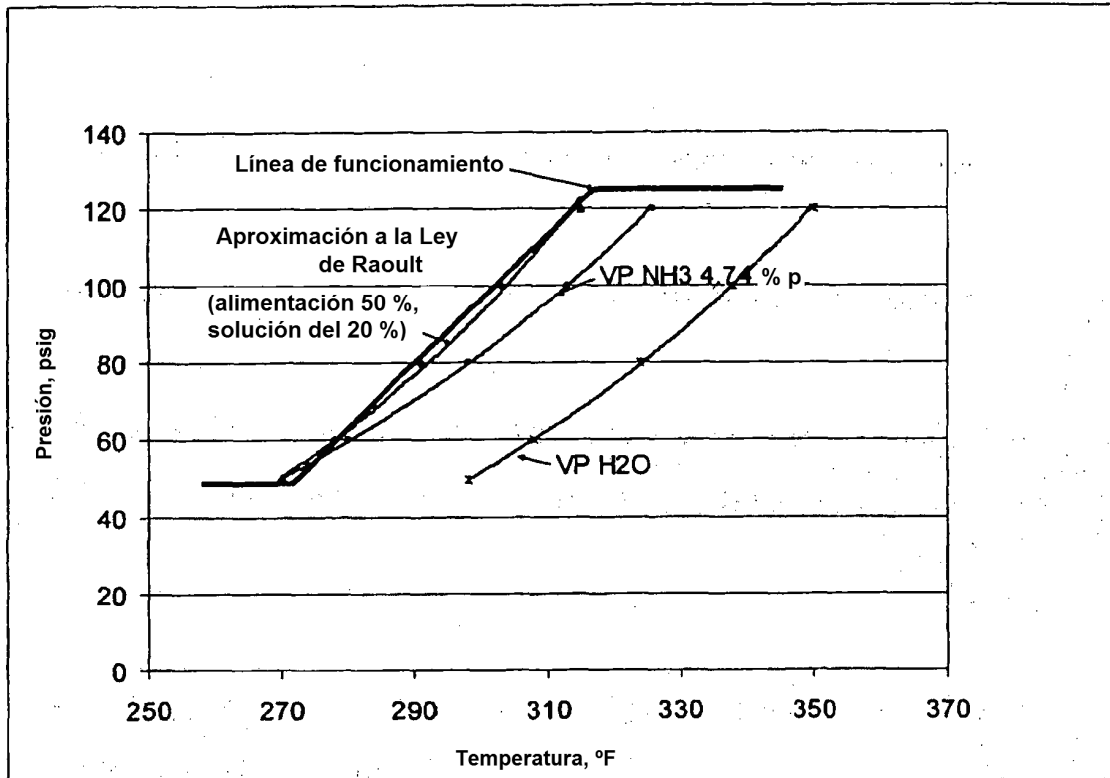


Figura 9