

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 945**

51 Int. Cl.:

C01B 21/30 (2006.01)

B01J 19/08 (2006.01)

C01B 21/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2012 PCT/NO2012/050073**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2012 WO12150865**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2012 E 12779594 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2704989**

54 Título: **Procedimiento eficaz energéticamente para la producción de óxido de nitrógeno**

30 Prioridad:

04.05.2011 NO 20110659

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

14.11.2017

73 Titular/es:

**N2 APPLIED AS (100.0%)
Beddingen 2
0250 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

INGELS, RUNE

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 641 945 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

Procedimiento eficaz energéticamente para la producción de óxido de nitrógeno

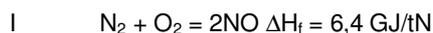
5 **Sector técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de gas NO a partir de un flujo de alimentación de aire o aire enriquecido con oxígeno mediante el movimiento de un arco eléctrico a través del flujo de aire utilizando un campo magnético y corrientes alterna o continua en un reactor. El procedimiento puede llevarse a cabo mediante la utilización de un reactor que comprende una sección de arco y disco de plasma y una sección de intercambiador de calor.

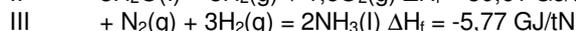
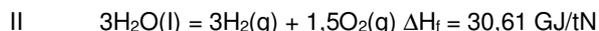
Antecedentes de la invención

15 La fijación industrial de nitrógeno fue descrita a inicios del siglo XX como seis principios diferentes de la tecnología por J.W. Mellor, Química inorgánica y teórica ("Inorganic and theoretical chemistry"), "La fijación de nitrógeno atmosférico" ("The fixation of atmospheric nitrogen") pág. 136: (1) Fijación de nitrógeno con oxígeno en un reactor de plasma de arco eléctrico. Birkeland-Eyde (BE) y Schönherr; (2) El procedimiento de cianamida cálcica. Reacción a través de carburo de calcio. Frank-Caro; (3) El procedimiento de cianuro de bario. Una etapa de reacción con carbono y nitrógeno; (4) Fijación de nitrógeno con hidrógeno en un catalizador de hierro. Haber-Bosch; (5) Absorción de nitrógeno en metal con una reacción a amoníaco cuando se expone al agua; y (6) Fijación de nitrógeno en procedimientos de combustión generales.

25 En el desarrollo industrial, los cuatro primeros procedimientos dominaban y durante un período de tiempo competían. En el primer procedimiento, el procedimiento de arco eléctrico hacía reaccionar nitrógeno con oxígeno según la reacción:



30 El desarrollo del procedimiento de amoníaco implicaba la reacción de nitrógeno con hidrógeno a partir de agua y aire:



35 IV = $3H_2O(l) + N_2(g) = 1,5O_2(g) + 2NH_3(l) \quad \Delta H_f = 24,84 \text{ GJ/tN}$

La forma más competitiva de producir amoníaco actualmente es a través de reformado con vapor de metano, en el que el mínimo estequiométrico es 18 GJ/tNH₃ y la mejor práctica industrial es 27-30 GJ/tNH₃ correspondiente a 33-35 GJ/tN. En este procedimiento, la ventaja es que el hidrógeno también proviene de la fuente de energía.

40 La primera iniciativa de producción a gran escala aplicando arcos eléctricos se llevó a cabo por "Atmospheric Air Products Company" en Niagara Falls. El procedimiento fracasó debido a un rendimiento más bajo del esperado y a los altos costes de energía, y se cerró después de un corto periodo de prueba.

45 La primera fijación directa de nitrógeno que fue capaz de liberar una potente contribución al mercado mundial de fertilizantes fue el procedimiento de Birkeland-Eyde. Se estableció "Norsk Hydroelektrisk Kvelstoff Aksjeselskap" a efectos de industrializar este procedimiento.

50 El procedimiento de B-E era completamente diferente de los otros procedimientos de forma que controlaba la intensidad del arco eléctrico mediante un campo magnético. El arco eléctrico se conformó en un disco de dos dimensiones. El aire se introdujo en el disco de plasma perpendicular a través de placas perforadas cerámicas a ambos lados del disco. El aire salía radialmente en el tubo de recogida circular exterior. El procedimiento de B-E era más fácil de escalar, poner en marcha, operar y controlar en comparación con otros procedimientos.

55 El procedimiento de Schönherr desarrollado por BASF era un arco eléctrico en un reactor tubular con recuperación de calor a partir de un intercambio de calor a contracorriente entre gases de alimentación y producto. El reactor tubular produjo un mejor potencial para operar bajo presión más elevada. Los reactores Schönherr también se instalaron en Notodden.

60 En los procedimientos de arco eléctrico, la temperatura en el arco se calculó que estaba en el intervalo entre 3.000 K y 4.000 K. El rendimiento fue descrito normalmente por el porcentaje de NO alcanzado en la salida de aire, y fue del 1% al 2%.

65 La investigación global con varios tipos de reactores de pequeña escala había dado rendimientos más elevados, pero la mayoría de los intentos para aumentar la escala y la capacidad no cumplieron con las expectativas.

El consumo de energía para el procedimiento de B-E se describió como kg HNO₃/kilovatio año. El consumo de energía a 3.200 K fue de 285 kg HNO₃/kilovatio año, y esto corresponde a 474 GJ/tN. Esto incluye todas las pérdidas industriales. Los reactores operaban mucho mejor durante períodos cortos con un seguimiento próximo. La carga por reactor también tuvo un efecto significativo en el consumo de energía. El alto consumo de energía se explicó por las condicionantes para la reacción:

- La temperatura de reacción elevada, 3.000-4.000 K era necesaria para la disociación de nitrógeno.
- El rendimiento máximo fue del 2% de NO en el aire, lo que significaba que la mayor parte de la energía se utilizaba para calentar el aire.

· La recuperación de calor no se aplicó debido a las temperaturas extremas y al bajo valor de la energía de residuos.

El potencial de mejora fue sustancial y fue documentado en el entorno científico. El consenso para la forma de mejorar significativamente el procedimiento fue:

- Se sabía que el funcionamiento del procedimiento a mayor presión producía un rendimiento más alto de NO. Sin embargo, el reto era encontrar los materiales capaces de soportar la presión y la temperatura.
- Aplicación de un catalizador para reducir la temperatura necesaria para el craqueo de la molécula de N₂.

Los siguientes tres patentes noruegas apoyan la realización y el desarrollo industrial inicial y definen las características básicas del procedimiento de arco eléctrico.

La patente noruega 12961 del 20 de febrero de 1903 es el procedimiento original de Birkeland, en el que el arco eléctrico se conforma como un disco mediante la utilización de un campo magnético y alternando la corriente. No se proporcionan datos de rendimiento en la patente, pero el procedimiento industrial produjo el 1-2% NO con un consumo de energía bruto de 300-500 GJ/tN.

La patente noruega 20487 del 22 de julio de 1908 por BASF describe que mediante enfriamiento por contacto directo del plasma, se puede conseguir un rendimiento del 9,5% al 14%. El enfriamiento por contacto se logró mediante la reducción de la presión para expandir el volumen y la superficie externa del plasma. El consumo de energía descrito fue de 90 g HNO₃/kWh = 8,8 GJ/tN. La patente hace referencia al Journal of chemical Soc. 1897, volumen 71, página 181 e indica que la disminución de la presión sola no tiene ningún efecto independiente sobre el rendimiento. La patente reivindica además que el aumento de la presión es mejor para la conversión a NO, pero se requiere una presión baja para el enfriamiento por contacto directo, y para reducir la descomposición de NO.

La patente noruega 19862 del 9 de julio de 1909, por BASF, reivindica que mediante la utilización de un ánodo en forma de tubo enfriado con aire es posible producir plasma frío. La patente reivindica que se requiere una presión de normal a ligeramente inferior para disminuir la temperatura del ánodo y del plasma producido.

La siguiente generación de patentes se centra en mejorar las características individuales e iniciales con una variedad de soluciones prácticas.

La patente suiza 105135 del 5 de abril de 1917 describe la utilización de varios arcos dispuestos para producir un arco de plasma continuo que se enfría aún más por los gases externos solos o con gases que contienen sólidos. No se proporcionan datos del rendimiento.

La patente británica 159709 del 10 de marzo de 1921 describe un procedimiento de utilización de campos magnéticos para conformar un arco eléctrico en forma de boquilla. No se proporcionan datos del rendimiento.

La patente de Estados Unidos 1.902.384 del 21 de marzo de 1933 describe un procedimiento para conformar el arco de plasma mediante un campo magnético sin alternar la corriente. No se proporcionan datos del rendimiento.

La patente de Estados Unidos 2.485.476 de octubre de 1949 describe un procedimiento de combinación de electrodos de alto potencial y bajo potencial que operan cíclicamente. El efecto que se reivindica es que a través del ajuste de la longitud de onda el rendimiento se puede optimizar. Una reivindicación también cubre el funcionamiento a media atmósfera. Los resultados descritos van de 30 a 120 g HNO₃, que corresponde a de 135 a 540 GJ/tN.

La patente británica 700.801 del 9 de diciembre de 1953 describe un procedimiento para conseguir dos fases de plasma, una que produce iones negativos y la otra que produce iones positivos, mediante alternancia a alta frecuencia del campo eléctrico. La mezcla y la extracción de la mezcla de la zona de plasma reducen aún más la descomposición de los óxidos formados. Los datos de rendimiento, el resultado bruto 14,5-115 g HNO₃/kWh y el resultado neto 100-300 g HNO₃/kWh.

La patente británica 915.771 del 16 de enero de 1963 describe un procedimiento que funciona con un exceso de 400 mm Hg aplicando un campo eléctrico alterno de radiofrecuencia, produciendo plasma frío. El procedimiento se aplica para diferentes procedimientos. No hay resultados de la operación a 400 mm Hg para NO. A partir de la operación a 1 atm, se indican del 0,3% al 5% de NO con un consumo de energía de 16-68 g HNO₃/kWh.

5 La patente de Estados Unidos 3.439.196 del 15 de abril de 1969 y la patente de Estados Unidos 3.471.723 del 7 de octubre de 1969 describen un procedimiento industrial conceptual completo para la producción de ácido nítrico basado en un procedimiento mejorado para el suministro de energía y la recuperación de ésta en un generador magnetohidrodinámico. El procedimiento funciona por encima de la presión atmosférica. No hay resultados documentados en las patentes.

10 La patente de Estados Unidos 3.666.408 del 30 de mayo de 1972 describe un procedimiento, en el que se produce plasma de oxígeno y nitrógeno y se expande a una zona de mezcla. La patente reemplaza la patente de Estados Unidos 805.069 de 27 de diciembre de 1968 y la patente de Estados Unidos 639.880 de 19 de mayo de 1967. La proporción de expansión aplicada varía de 30:1 a 200:1. El consumo de energía más bajo descrito para este procedimiento es 2.000-3.000 BTU/lb de gas tratado, que corresponde a de 86 a 130 GJ/tN. El consumo de energía adicional para la separación y compresión del aire parece dar a este procedimiento un consumo de energía inaceptable e inevitable.

15 La patente de Estados Unidos 4.267.027 del 12 de mayo de 1981 describe un procedimiento para la preparación de óxidos de nitrógeno mediante el enfriamiento del plasma formado en un soplete de plasma no especificado. El enfriador consiste en una superficie de catalizador enfriada por bobinas externas. No hay resultados documentados en la patente.

20 La patente de Estados Unidos 4.705.670 del 10 de diciembre de 1987 describe un principio para distribuir microdescargas sobre un líquido eléctricamente conductor, en el que el NO formado se absorberá en el líquido. No hay resultados documentados en la patente.

25 La patente de Estados Unidos 4.877.589 del 31 de octubre de 1989 describe un procedimiento con un arco eléctrico que opera dentro de un lecho de catalizador, siendo el catalizador diversos tipos de materiales resistentes a altas temperaturas. Los efectos reivindicados son el apantallamiento de la luz ultravioleta, la creación de turbulencias y la distribución de calor. No hay resultados documentados en la patente.

30 La patente de Estados Unidos 4.833.293 del 23 de mayo 1989 describe un reactor de nitrógeno de plasma eléctrico con un tipo de principio de transferencia de calor en trayectoria. El principio consiste en un principio "pebble" de la capacidad de calor combinado con un principio de flujo inverso pulsante. No hay resultados documentados en la patente.

35 Las tres patentes conceptuales más antiguas son las patentes noruegas 12961, 20487 y 19862 del período de 1903 a 1909. Estas patentes son de las dos empresas que contribuyeron a la realización industrial de la tecnología de arco eléctrico. Estas tres patentes describen con detalles limitados dos efectos independientes.

40 El documento NO12961 describe la utilización de un campo magnético para ampliar la fase de superficie y de contacto entre el arco y el aire y, de este modo, se liberan cantidades elevadas de energía en un gran volumen de aire.

45 El documento NO20487 se aplica una presión más baja para reducir la intensidad de la energía y la temperatura del plasma para facilitar el enfriamiento por contacto del propio arco. La patente hace referencia al Journal of chemical Soc. 1897, volumen 71, página 181 y se indica que la disminución de la presión sola no tiene ningún efecto independiente sobre el rendimiento.

50 El documento NO 19862 describe la aplicación de una presión más baja para reducir la intensidad de la energía y la temperatura. El rendimiento se describe que es mayor con una presión más elevada. La única reivindicación es el enfriamiento del arco y del electrodo mediante el envío de aire a través de los electrodos huecos.

La técnica anterior se ha centrado más en la resolución de los retos del material y la temperatura, y se pueden agrupar en:

- 55
- Aplicar un campo magnético para mover el arco a través del aire para producir un volumen de plasma grande con una temperatura más baja.
 - Aumentar la presión para obtener un mayor rendimiento de NO.
 - Reducir la presión para expandir el volumen del arco y el plasma para conseguir una temperatura más baja.
 - Enfriar con mezcla de aire, pulverización con agua o con un gas con sólidos para crear un plasma más frío.
 - 60 · Enfriar por contacto directo en un refrigerador.

65 La técnica anterior no ha sido capaz de mejorar el rendimiento y la eficacia energética de manera significativa desde la primera tecnología probada de 1900-1910. La rotura de la molécula de nitrógeno requiere temperatura elevada y alta intensidad de energía. La temperatura elevada es un reto para los materiales que contienen y enfrían el arco y el plasma.

El reto ha sido diseñar un procedimiento, en el que el arco a alta temperatura puede dividir una fracción elevada de las moléculas de nitrógeno y en el que el plasma creado se puede estabilizar y enfriar sin dañar los materiales de contención.

- 5 Las propiedades termodinámicas de los reactivos y productos de reacción aparentemente también han sido un obstáculo para desarrollar más el procedimiento.

10 Aplicando la energía libre de Gibbs y Arrhenius para encontrar el equilibrio para la reacción $I, I N_2 + O_2 = 2NO$, ΔG_f para NO = 86,55 kJ/mol, muestra que a 3.500 K la concentración de NO en equilibrio es solamente del 2,0%. La temperatura debe elevarse hasta 9.000 K antes de que la concentración de NO alcance el 10%. El calentamiento del aire de 2.000 K a 3.000 K corresponde al consumo de energía presentado de 200-360 GJ/tN. Esto es suficiente para desanimar a la mayoría de los químicos de creer que este procedimiento puede ser factible. Ésta es también la razón por la que diversas patentes y conceptos se han abandonado.

15 **Características de la invención**

La presente invención dada a conocer es un procedimiento eficaz energéticamente para la fabricación de NO a partir de aire o aire enriquecido con oxígeno. La presente invención es la aplicación de un arco eléctrico que se conforma y controla mediante un campo magnético. El propósito del campo magnético es mover el arco eléctrico a través del 20 aire y el plasma a alta velocidad y en una trayectoria más larga, lo que proporcionará una mezcla de aire ionizado y disociado. Se puede aplicar tanto corriente alterna como corriente continua. La corriente alterna proporcionará movimientos alternativos en sentidos opuestos. El procedimiento funciona por debajo de la presión atmosférica. Esto aumenta la disociación en el plasma y reduce la velocidad de descomposición del NO formado. El procedimiento también puede aplicar un flujo directo de aire relativamente frío para enfriar el plasma, antes de enfriar por contacto 25 el plasma en un intercambiador de calor a contracorriente. El intercambio de calor tiene lugar entre la alimentación y el producto que sale del reactor. El procedimiento puede fijar el nitrógeno del aire con un consumo de energía de 30 GJ/tonelada N o inferior, dependiendo de los principios de recuperación de energía aplicados.

30 El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo mediante la utilización de un reactor que comprende una sección de disco de arco y plasma y una sección de intercambiador de calor.

Descripción detallada de la invención

35 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de gas NO a partir de un flujo de alimentación de aire o aire enriquecido con oxígeno mediante el movimiento de un arco eléctrico a través del flujo de aire utilizando un campo magnético y corrientes alterna o continua, en un reactor, en el que se aplica una presión inferior a 1 bar, en el que la temperatura en el arco liberado se ajusta para estar dentro del intervalo de 3.000 a 5.000 Kelvin y en el que el flujo de aire se enfría mediante la aplicación de una pulverización de gotitas finas de agua 40 aguas arriba o justo aguas abajo al arco, alimentación de aire en exceso o aire desviado para obtener un plasma estable que contiene NO con una temperatura inferior a 2.000 Kelvin.

En una realización del procedimiento, la presión es de 0,1-1 bar, de manera preferente, de 0,2-0,8 bar, de manera más preferente, de aproximadamente 0,5 bar.

45 En una realización adicional del procedimiento, la temperatura en el arco liberado se ajusta para estar dentro del intervalo de 3.500 a 4.700 Kelvin.

50 En una realización adicional del procedimiento, el flujo de aire se enfría mediante la aplicación de una pulverización de gotitas finas de agua aguas arriba o justo aguas abajo al arco, alimentación de aire en exceso o aire desviado para obtener un plasma estable que contiene NO con una temperatura inferior a 1.500 Kelvin

En una realización adicional del procedimiento, el reactor es un reactor de disco de arco y plasma.

55 En una realización adicional del procedimiento, el reactor de disco de arco y plasma comprende un intercambiador de calor para reducir el tiempo de retención y para combinar el enfriamiento del gas producto y el precalentamiento del gas de alimentación.

60 En una realización adicional del procedimiento, el intercambiador de calor es un intercambiador de calor de carcasa y tubos.

En una realización adicional del procedimiento, el intercambiador de calor es un intercambiador de calor a contracorriente.

65 En una realización adicional del procedimiento, el tiempo de retención se reduce aún más mediante la utilización de los extremos de los tubos del intercambiador de calor como ánodos para hacer girar los conos del arco de plasma con los cátodos correspondientes colocados frente a cada tubo.

En una realización adicional del procedimiento, el tiempo de retención se reduce hasta 0,1 segundos para alcanzar el 8% en volumen de NO, de manera preferente, menos de 0,001 segundos para alcanzar el 12% en volumen de NO.

5 El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo mediante la utilización de un reactor que comprende una sección de disco de arco y plasma con enfriamiento por pulverización de agua y una sección de intercambiador de calor.

10 En una realización del reactor, el intercambiador de calor es un intercambiador de calor de carcasa y tubos.

En una realización adicional del reactor, el intercambiador de calor es un intercambiador de calor a contracorriente.

15 El reactor también se puede describir como un reactor de disco de arco y plasma que comprende un intercambiador de calor.

La presente invención se basa en un estudio exhaustivo y la ingeniería inversa del procedimiento de Birkeland Eyde basado en la inspección física del reactor, documentos históricos y la descripción del procedimiento expuestos en el museo en Notodden en Noruega. Esto proporcionó al inventor un nuevo entendimiento del procedimiento de BE y una nueva base para la interpretación de los resultados y los mecanismos necesarios para producir el rendimiento real y el consumo de energía documentado. El nuevo entendimiento y los modelos derivados del mismo demostraron ser capaces de simular los resultados y observaciones del procedimiento real.

20 El nuevo conocimiento de la técnica anterior comprende la siguiente combinación de entrada de energía al procedimiento para los reactores de 1 MW de carga elevada con mejor rendimiento:

307	GJ/tN	Entrada de energía en el arco eléctrico y el campo magnético.
110,0	"	Energía perdida en el enfriamiento con agua del electrodo, figura 3 -12-.
6,6	"	Energía perdida al ambiente desde la superficie exterior del reactor, figura 3 -14-.
6,4	"	Absorbido como energía química o entalpía en el NO formado.
184	"	Energía en el gas producto que sale del reactor, figura 3 -8-.

El hecho de que la temperatura de salida del reactor sea solamente de 975 Kelvin y la temperatura medida del arco y el reactor esté en el intervalo de 3.200 Kelvin puede explicarse por la naturaleza del reactor de arco eléctrico. En el reactor sólo una fracción del aire total que pasa a través del reactor es calentada directamente y expulsada por el arco. La mayor parte del aire funciona como un enfriador de mezcla que reduce la temperatura del aire en el arco de 3.200K al plasma mixto de 975K.

35 Descripción breve de las figuras

Las figuras 1 y 2 explican cómo el campo magnético mueve el arco a través del plasma y el aire.

La figura 3 muestra una descripción del procedimiento con números de flujo que hacen referencia a la tabla 2.

La figura 4 muestra cómo un intercambiador de calor de carcasa y tubos a contracorriente precalienta el aire de alimentación y enfría el gas producto del disco de plasma producido como en las figuras 1 y 2.

40 La figura 5 muestra cómo los arcos de plasma se pueden colocar en cada extremo de los tubos del intercambiador de calor y cómo la alimentación de aire de enfriamiento adicional y los cátodos se colocan en la parte opuesta.

La figura 6 muestra cómo el reactor y el intercambiador de calor se combinan en una unidad.

Las explicaciones de los números utilizados en las figuras y tablas:

45 (1) -1.1- a -1.7- son los arcos eléctricos y gas generados directamente por el arco eléctrico.

(2) El campo magnético.

(3) -3.1- y -3.2- son los electrodos.

(4) Los polos magnéticos.

(5) Aire de alimentación.

50 (6) Aire de alimentación que pasa a través del arco eléctrico.

(7) Las boquillas para el chorro de aire de alimentación precalentado a la zona del arco y plasma -1-.

(8) Mezcla de gases de aire a través del arco y aire adicional o enfriador con agua antes de la recuperación de calor.

(9) Salida de gas.

(10) Recuperación de calor en forma de vapor desde el gas de salida -9-.

55 (11) Enfriador de aire adicional que rodea el arco eléctrico.

(12) Pérdida de calor del electrodo desde el enfriamiento que se puede recuperar en forma de vapor o agua caliente.

(13) Unidad de recuperación de calor para la producción de vapor a partir de energía en la salida de gas.

(14) Pérdida de calor al ambiente.

(15) Reactor.

60 (16) Intercambiador de calor.

Definiciones:

%	es el porcentaje en moles
K	es la temperatura absoluta en Kelvin
°C	es grado centígrado según la escala Celsius
Bar	es bar absoluto. 1 bar = 100.000 Pascal
GJ	es Giga Julio = 1.000.000.000 Julios
tN	es toneladas métricas de nitrógeno
ΔH_f	es delta calor de formación para la reacción
ΔG_f	es delta energía libre de Gibbs para la reacción
HNO ₃	es ácido nítrico

5 La figura 1 muestra el principio de cómo los polos magnéticos -4- se colocan perpendicular al disco de arco de plasma -1-. Los electrodos -3.1- y -3.2- se acercan entre sí en el centro de la zona de plasma horizontal. El campo magnético -2- es vertical al disco de plasma.

10 La figura 2 muestra cómo se inicia el arco -1.1- y cómo se desplaza hacia el exterior por el campo magnético -1.2-, -1.3- y -1.4-, antes de que el potencial eléctrico sea lo suficiente elevado para que se inicie un nuevo arco -1.5-. Cuando la dirección de la corriente ha cambiado, el arco se desplaza en la dirección opuesta -1.6- y -1.7-. No hay ningún cambio en la dirección del campo magnético. El arco se puede mover a la velocidad del sonido desde el centro hacia la periferia exterior y puede pasar varias veces en una dirección antes de que cambie la dirección de la corriente.

15 A efectos de hacer una simulación numérica del procedimiento, se estableció un pseudoequilibrio para las condiciones en el propio arco.

20 El equilibrio consiste en una combinación de la disociación de las especies:

V	N ₂ = 2N
VI	O ₂ = 2O
VII	NO = O + N

25 El modelo de equilibrio es un Arrhenius modificado con energía libre de Gibbs de la bibliografía. El modelo se correlacionó frente a los datos experimentales e industriales conocidos.

30 Tabla 1: La tabla 1 muestra una simulación de las condiciones de equilibrio en el propio arco, utilizando el pseudoequilibrio a una temperatura y presión determinadas del arco. Los resultados muestran la disociación requerida en el arco a efectos de conseguir el 1-2% de NO en el plasma relativamente frío o la salida de gas.

Caso de referencia también de la tabla 2	Técnica anterior	Invención	Invención	Invención	Caso de presión elevada	Caso de temperatura elevada
	1, 2, 3	4	5 y 6	7		
N2	66,0 %	63,97 %	30,83 %	40,9 %	56,02 %	14,47 %
O2	2,5 %	0,63 %	0,01 %	0,03 %	0,39 %	0,01 %
N	0,9 %	1,93 %	41,67 %	30,8 %	11,21 %	61,46 %
O	29,3 %	32,70 %	27,30 %	29,12 %	30,88 %	23,88 %
NO	1,3 %	0,77 %	0,20 %	0,38 %	1,51 %	0,18 %
NO+N	2,2 %	3,70 %	41,87 %	30,46 %	12,72 %	61,64 %
Bar	1,0 %	0,2	0,2	0,5	5,0	0,2
Kelvin	3.200	3.200	4.500	4.500	4.500	5.500

35 El modelo incluye la descomposición del NO formado en función de la temperatura y el tiempo de retención después del arco eléctrico. El modelo confirmó la técnica anterior y el consenso científico de que una mayor presión proporcionaría un mayor rendimiento de NO, referencia de la tabla 1 en el caso 8 de presión elevada y la tabla 2 caso 8.

40 Con esta base, se esperaba que la reducción de la presión proporcionaría un menor rendimiento de NO. Para sorpresa del presente inventor, el modelo produjo un mayor rendimiento por debajo de la presión atmosférica.

Los modelos confirman que el arco contiene fracciones superiores de N* (átomos de nitrógeno reactivos) y O* (átomos de oxígeno reactivos) que el equilibrio Gibbs basándose en la termodinámica normal. En el enfriamiento mediante la mezcla en aire frío o mediante enfriamiento por contacto, las reacciones de equilibrio son demasiado lentas y prevalece la probabilidad estadística para la recombinación de NO frente a N₂ y O₂.

5 Cuando se baja la presión este efecto es aún mayor. Según el principio de Le Chatelier la disociación es mayor a menor presión. En el desarrollo del procedimiento y correlacionando los modelos para cada operación unitaria, resultó evidente que la operación del procedimiento por debajo de la presión atmosférica proporcionó beneficios significativos también al consumo de energía bruta.

10 Los casos de referencia en condiciones atmosféricas proporcionaron un consumo de energía prohibitivo de 250-450 GJ/tN. El modelo y las pruebas mostraron a menudo menos del 2% de NO en el gas de salida, lo cual también se confirma por los datos operativos. Cuando el rendimiento de NO se eleva del 2% al 10%, el consumo de energía por tonelada de N₂ convertido a NO, se reduce en el 80%.

15 Es teórica y prácticamente posible conseguir más del 12% de NO en el gas de salida, pero el 12% es el valor óptimo cuando la alimentación es aire. Se requiere el resto del oxígeno para la formación de HNO₃ tal como en un procedimiento de ácido nítrico normal.

También es posible separar el nitrógeno del oxígeno y variar las concentraciones. Esto proporciona un efecto limitado y el coste energético de funcionamiento de una unidad de separación de aire, USA, es normalmente de 5-10 GJ/tN, que es más de lo que se gana a través del mayor rendimiento.

20 La figura 3 es un diagrama de flujo simplificado del procedimiento para los parámetros clave para el procedimiento y la eficacia energética. El aire de alimentación -5- entra en el reactor, en el que el arco -1- se mueve en la zona de plasma. Una parte del aire de alimentación -6- se ioniza, se excita y se calienta hasta 3.000-5.000K directamente por el arco eléctrico -1-. El resto del aire de alimentación -11- pasa a través del reactor fuera del arco y se mezcla con el aire calentado -6-. El gas mixto -8- es una mezcla del aire liberado -6- y el aire que pasa -11-. El enfriamiento de los
25 electrodos es una pérdida potencial de energía -12- que se puede recuperar como agua caliente o vapor. La recuperación de energía -10- del gas mixto de salida -8- se puede realizar en una caldera de vapor -13- o mediante el precalentamiento del gas de alimentación. La pérdida de calor hasta temperatura ambiente es el flujo -14-. La tabla 1 se refiere a los mismos números para el flujo de gases que en la figura 3.

30 Para ensayar los efectos globales de eficacia energética, se estableció y simuló el procedimiento según la figura 3. Los resultados de los diferentes casos se describen en la tabla 2.

Tabla 2: La tabla 2 muestra la concentración del NO de salida y la eficacia energética del procedimiento en función de la variación de las condiciones del procedimiento. El tiempo de retención aplicado desde el arco a la salida (T9) es un segundo

	Datos de procedimiento con referencia a la figura 3					NO	Entrada de energía			Recuperación de energía en referencia a la figura 3				Energía	
	P	Alimentación de aire 5	Arco eléctrico 6	Mezcla de aire 8	Salida de gases 9		Cpr*	Entrada total	Recuperación	Ambiente 15	Electrodo 12	Salida de aire 10	Consumo neto		
	Bar		Kelvin				%	GJ/tN							
1	1,0	300	3.200	975	975	0,8	407	0 %	0	0	0	407			
2	1,0	300	3.200	975	300	1,6	307	100 %	7	110	184	6,4			
3	1,0	300	3.200	975	575	1,6	307	75 %	5	82	104	116			
4	0,2	300	3.500	975	575	2,2	127	75 %	2	29	22	74			
5	0,2	300	4.500	975	575	7,5	47	75 %	1	12	8	26			
6	0,2	300	4.500	975	375	7,7	46	75 %	1	12	13	21			
7	0,5	300	4.500	975	375	6,6	49	75 %	1	12	13	23			
8	5,0	300	4.500	975	375	3,5	97	75 %	2	27	28	40			
9	0,2	300	5.500	975	375	7,3	96	75 %	2	35	20	39			

*La energía de presión/compresión no se recupera.

Explicación de las columnas de la tabla 1:

P es la presión de funcionamiento para el reactor.

5, 6, 8 y 9 proporcionan la temperatura del procedimiento en referencia a los flujos del procedimiento en la figura 3.

NO es la cantidad de NO que se analiza en la salida de gases.

El **% de recuperación** es la cantidad de energía extraída recuperada como valiosa o la cantidad de pérdida que se reduce. La eficacia no se aplica para la energía de compresión.

La **Cpr = energía de compresión** se calcula con una eficacia adiabática del 80% y una recuperación del 25% de energía en la turbina de expansión o succión, de lo contrario no hay recuperación.

La pérdida al ambiente es la pérdida de calor desde la superficie del reactor y la tubería conectada. La reducción de la pérdida es el mejor aislamiento frente al diseño original.

La pérdida del electrodo es debida al enfriamiento del electrodo. Esta pérdida se puede reducir mediante la utilización del vapor producido y/o encontrando un mejor material de los electrodos o diseñando el ánodo para ser enfriado por el aire entrante.

La pérdida de salida del aire es la energía en el gas después del enfriamiento. Ésta se puede recuperar en una caldera, tal como se hizo en el diseño original, pero no acreditado para el procedimiento.

Explicación de los números de las filas en la tabla 1 que muestran el resultado de las diferentes simulaciones:

1 Técnica anterior, caso de referencia con respecto a los informes de producción a gran escala. Una recuperación de calor del 0% significa que no hay crédito para la producción de vapor a partir del gas. Cabe indicar también que (9) es 975 K, lo que significa que no hay recuperación de calor de la salida de gases y la descomposición de NO es elevada proporcionando sólo el 0,8% de NO en la salida de gases.

2 Técnica anterior, caso de referencia con un 100% de recuperación de energía para verificar el equilibrio de calor. La temperatura de salida (9) se reduce hasta 300 K recuperando toda la energía. 6,4 GJ/tN es la dH_i para la formación de NO a partir de N₂ y O₂. El rendimiento de NO se mejora hasta el 1,6% debido al enfriamiento. Ésta es también la razón para un menor consumo de energía en comparación con el caso anterior.

3 Técnica anterior, caso de referencia con un 75% de recuperación de calor. Mejora significativa, pero todavía está muy lejos de ser competitivo. La razón principal es el bajo rendimiento del NO.

4 La presente invención, aplicando una presión hasta 0,2 bar. Esto proporciona más disociación de N₂, según la referencia de la tabla 1. El rendimiento final más elevado del 2,2% de NO reduce el efecto específico de las pérdidas.

5 La presente invención, aplicando una temperatura del arco de 4.500 K a una presión de 0,2 bar. Esto proporciona incluso más disociación de N₂, según la referencia de la tabla 1, y una eficacia energética significativamente mejor, ya que el rendimiento final de NO aumenta hasta el 7,5%.

6 La presente invención demuestra el efecto de enfriamiento hasta una temperatura final inferior. Esto es principalmente un efecto de recuperación de energía, pero el rendimiento también se mejora a través de la mejora del enfriamiento.

7 La presente invención, igual que 6, pero con el efecto de aumentar la presión hasta 0,5 bar. El rendimiento inferior da lugar a una energía de compresión específica inferior. La disociación inferior, según la referencia de la tabla 1, aumenta el consumo de energía específico.

8 Un estudio de un caso de conocimiento de consenso funcionando a 5 bar. El efecto es positivo, pero una presión de 5 bar es menos favorable 0,2 bar = 0,8 bar bajo presión.

9 Un estudio de un caso de aumento de la temperatura hasta 5.500 K. El rendimiento final del procedimiento no aumenta, incluso si la disociación es más elevada, según la referencia de la tabla 1. La descomposición térmica del NO es demasiado elevada y la entrada de energía adicional proporciona un consumo de energía específico más elevado.

Las simulaciones muestran, además, que con un tiempo de retención inferior a 0,001 segundos, se puede alcanzar el 12% de NO en el aire con un consumo de energía de 21 GJ/tN. Estas condiciones siguientes son realistas para materiales normales de aleación a alta temperatura y para reactores de pequeña escala:

Temperatura del arco	4.600 K	Ajustada mediante la entrada de potencia y precalentamiento
Presión	0,2 bar	Presión de funcionamiento normal para el arco eléctrico
Temperatura 8	1.200 K	Normal para los materiales a alta temperatura

El equipo necesario para diseñar y operar dicho procedimiento se puede establecer mediante la aplicación de principios operativos unitarios conocidos, asegurando al mismo tiempo un diseño geométrico que satisface la turbulencia simulada y el tiempo de retención. Las dimensiones del procedimiento a gran escala que se desarrollan en Notodden y Rjukan en Noruega fueron optimizadas con creces, pero la potencia de 2 MW por unidad de reactor de 1 metro de diámetro confirma que el procedimiento es industrialmente viable.

La presente invención da a conocer un procedimiento en el que el aire de alimentación fluye perpendicular dentro y fuera del disco de plasma del arco eléctrico. Esto acorta el tiempo de retención y aumenta de manera significativa la mezcla y la turbulencia de la técnica anterior.

La figura 4 muestra un principio de cómo los gases se pueden precalentar y enfriar en un intercambiador de calor a contracorriente -16-. El intercambio de calor asegura un menor requerimiento de energía para alcanzar las condiciones óptimas del plasma. El flujo de aire de alimentación -5- pasa a través de los tubos del intercambiador de calor -16-. Los tubos están equipados con boquillas resistentes al calor -7- para la caída de presión y alimentan por chorro del aire al reactor -15-, cuando el arco eléctrico -1- calienta el aire a través de los mismos. El gas que sale del arco de plasma -8- se enfría con una pulverización de agua procedente del agua de enfriamiento de la boquilla -11.2- y/o mezclado con la alimentación de aire -11.1-, que no pasa a través del arco eléctrico -1-. La salida de gases -9- en la parte de carcasa del intercambiador de calor -16- se enfría mediante la alimentación de aire -5- en la parte de tubos. El campo magnético se desarrolla en paralelo con la longitud de los tubos.

La figura 5 muestra un principio para una mejora adicional mediante la utilización de arcos de plasma eléctricos giratorios cónicos -1- en cada tubo. Los tubos son los ánodos -3.1- y los cátodos -3.2- se colocan enfrente de los ánodos de los extremos de los tubos. En este caso, la corriente puede ser de corriente continua. La alimentación de aire (5) entra a través de los tubos del intercambiador de calor -16- y el gas producto -9- sale por la parte de carcasa del intercambiador de calor -16-. El gas de enfriamiento opcional, que puede contener opcionalmente un pulverizador de gotitas finas de agua -11-, entra desde la parte del cátodo y se mezcla con el arco de plasma -1- para formar un plasma más frío estable -8-, que se enfría adicionalmente en la parte de carcasa del intercambiador de calor -16- para convertirse en el gas producto -9-. El arco eléctrico -1- gira en el plasma. El campo magnético se desarrolla en paralelo con la longitud de los tubos. En este caso, no será necesario el enfriamiento del ánodo y el tubo, de manera preferente, puede estar fabricado de cobre.

La figura 6 muestra cómo el reactor y el intercambiador de calor se combinan en una unidad. En el intercambiador de calor se precalienta el aire de alimentación -5- y se enfría el gas de salida -9-. El reactor -15- contiene el arco eléctrico -1- y la zona de plasma mixto -8-. El aire entra -5- a través de la parte de tubos del intercambiador de calor -16- antes de inyectarse a chorro en el reactor a través de boquillas -7-. En el reactor -15-, el aire se mezcla y se calienta por el arco -1- antes de que la mezcla salga, a través de la parte de carcasa del intercambiador de calor -16-, a la salida -9-.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de gas NO a partir de un flujo de alimentación de aire o aire enriquecido con oxígeno mediante el movimiento de un arco eléctrico a través del flujo de aire utilizando un campo magnético y corrientes alterna o continua, en un reactor, en el que se aplica una presión inferior a 1 bar, en el que la temperatura en el arco liberado se ajusta para estar dentro del intervalo de 3.000 a 5.000 Kelvin y en el que el flujo de aire se enfría mediante la aplicación de una pulverización de gotitas finas de agua aguas arriba o justo aguas abajo al arco, alimentación de aire en exceso o aire desviado para obtener un plasma estable que contiene NO con una temperatura inferior a 2.000 Kelvin.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la presión es de 0,1-1 bar, de manera preferente, de 0,2-0,8 bar, de manera más preferente, de aproximadamente 0,5 bar.
- 15 3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, en el que la temperatura en el arco liberado se ajusta para estar dentro del intervalo de 3.500 a 4.700 Kelvin.
- 20 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el flujo de aire se enfría mediante la aplicación de una pulverización de gotitas finas de agua aguas arriba o justo aguas abajo al arco, alimentación de aire en exceso o aire desviado para obtener un plasma estable que contiene NO con una temperatura inferior a 1.500 Kelvin.
- 25 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor es un reactor de disco de arco y plasma.
- 30 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que el reactor de disco de arco y plasma comprende un intercambiador de calor para reducir el tiempo de retención y para combinar el enfriamiento del gas producto y el precalentamiento del gas de alimentación.
- 35 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el intercambiador de calor es un intercambiador de calor de carcasa y tubos.
- 40 8. Procedimiento, según la reivindicación 6 ó 7, en el que el intercambiador de calor es un intercambiador de calor a contracorriente.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de retención se reduce aún más mediante la utilización de los extremos de los tubos del intercambiador de calor como ánodos para hacer girar los conos del arco de plasma con los cátodos correspondientes colocados frente a cada tubo.
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de retención se reduce hasta 0,1 segundos para alcanzar el 8% en volumen de NO, de manera preferente, menos de 0,001 segundos para alcanzar el 12% en volumen de NO.

Figura 1

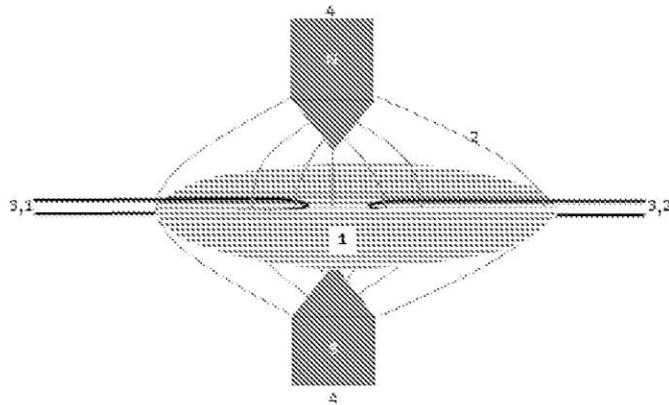


Figura 2

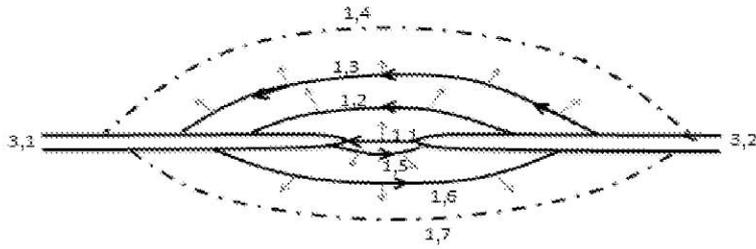


Figura 3

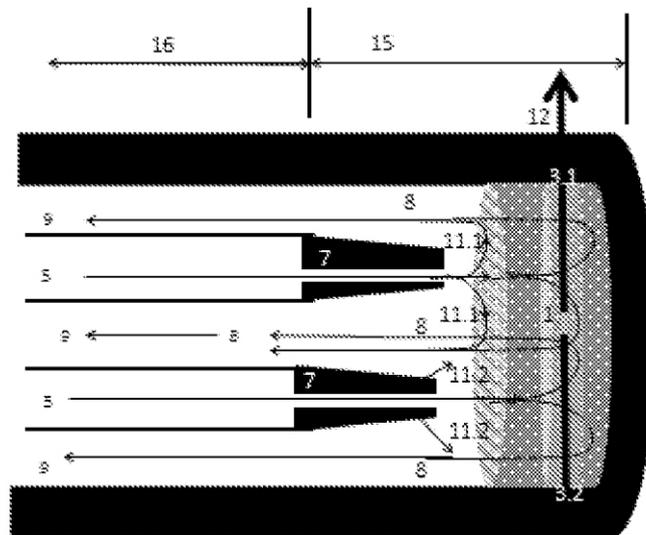
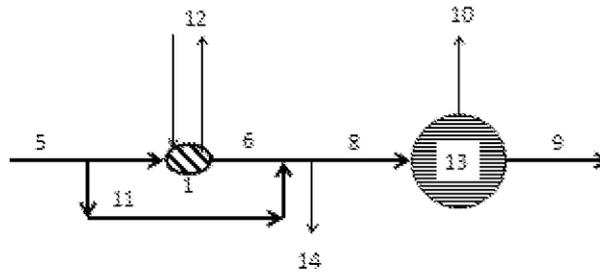


Figura 4

Figura 5

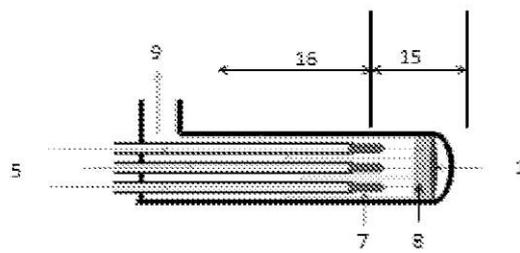
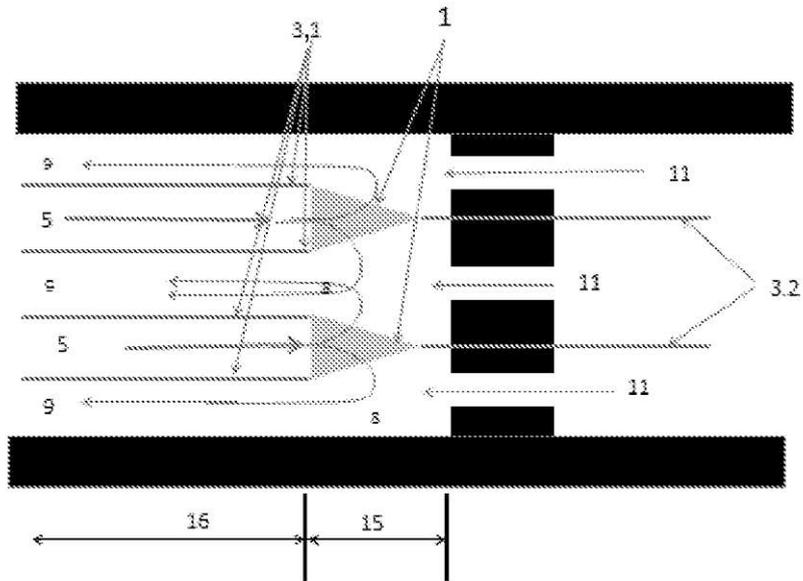


Figura 6