

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 767**

51 Int. Cl.:

**C01B 21/28** (2006.01)

**C01B 21/26** (2006.01)

**F01K 23/06** (2006.01)

**F02C 6/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2012 PCT/EP2012/004948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13091770**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012 E 12799062 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2794470**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la preparación de ácido nítrico**

30 Prioridad:

**22.12.2011 DE 102011122142**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.07.2019**

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG  
(100.0%)**

**ThyssenKrupp Allee 1  
45143 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BIRKE, DANIEL**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 719 767 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 y dispositivo para la preparación de ácido nítrico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido nítrico, en el contexto del cual se llega a usar durante el arranque y la desconexión de la instalación un control seleccionado de la turbina de gas residual. La invención se refiere también a una instalación modificada de manera correspondiente para la preparación de ácido nítrico. El procedimiento de acuerdo con la invención o bien la instalación de acuerdo con la invención permiten un arranque y una desconexión sin problemas de instalaciones de ácido nítrico, también de  
10 aquellas instalaciones que están equipadas de dispositivos de expansión de gas residual de alta potencia.

El ácido nítrico es una materia base importante de la industria química y sirve por ejemplo como base para la preparación de fertilizantes, materias explosivas, así como para la nitración de sustancias orgánicas en la preparación de colorantes y agentes de desinfección.  
15

Desde el inicio del siglo XX se prepara ácido nítrico según el denominado procedimiento Ostwald, en el que se basa actualmente la preparación industrial a gran escala. En el caso de esta reacción se trata de una reacción catalítica de amoníaco. El monóxido de nitrógeno producido reacciona para dar dióxido de nitrógeno, a partir del cual mediante reacción con agua se produce ácido nítrico, que puede separarse en torres lavadoras. Este proceso se ha descrito en la publicación "Anorganische Stickstoffverbindungen" de Mundo/Weber, Carl Hanser Verlag München  
20 Wien 1982, así como en el documento WO 01/68520 A1.

Para la preparación de ácido nítrico se hace reaccionar en general en primer lugar amoníaco  $\text{NH}_3$  con aire de manera reactiva y se genera óxido nítrico  $\text{NO}$ , que se oxida entonces para dar el dióxido de nitrógeno  $\text{NO}_2$ .  
25

A continuación se absorbe el dióxido de nitrógeno  $\text{NO}_2$  obtenido en agua y se produce el ácido nítrico. Para que se absorba a ser posible mucho del dióxido de nitrógeno  $\text{NO}_2$  obtenido por agua, se realiza la absorción por regla general con presión elevada, preferentemente con presiones entre 4 a 14 bar.  
30

El oxígeno necesario para la reacción del amoníaco usado como materia prima se alimenta por regla general en forma de oxígeno del aire. Para el fin de la alimentación se compacta el aire de proceso en un compresor y se lleva a una presión que está adaptada tanto a la reacción de oxidación como también a la reacción de absorción.  
35

Habitualmente se obtiene la energía para la compresión del aire por un lado por medio de la reducción de la presión en un dispositivo de expansión de gas residual del gas residual que sale de la absorción hasta presión ambiente y por otro lado mediante el aprovechamiento de los calores liberados en las reacciones. Las instalaciones de ácido nítrico construidas en distintas realizaciones están adaptadas a los respectivos requerimientos especiales de su respectiva ubicación.  
40

Los procedimientos de una presión se usan en particular cuando la producción diaria requerida es baja. En estos casos se hace funcionar la instalación de ácido nítrico preferentemente según el procedimiento de monopresión alta o según el procedimiento de monopresión media. En el caso del procedimiento de monopresión alta se realizan la combustión del amoníaco y la absorción de los óxidos de nitrógeno con presión aproximadamente igual de  $> 8$  bar. La ventaja del procedimiento de monopresión alta se encuentra en que se garantiza un modo de construcción compacto.  
45

En el caso del procedimiento de monopresión media se realizan la combustión del amoníaco y la absorción de los óxidos de nitrógeno con presión aproximadamente igual de  $< 8$  bar. La ventaja del procedimiento de monopresión media se encuentra en que se garantiza un rendimiento óptimo de combustión.  
50

Si por el contrario se requieren grandes capacidades nominales y/o concentraciones de ácido más altas, entonces una instalación de ácido nítrico realizada según el procedimiento de dos presiones representa la solución más económica. En el caso del procedimiento de dos presiones se realiza la combustión del amoníaco usado con una primera presión, concretamente con una presión más baja – comparada con la presión de absorción. Los gases nitrosos formados durante la combustión, denominado también gas nitroso, se llevan generalmente tras el enfriamiento por medio de compactación de gas nitroso hasta la segunda presión, la presión de absorción.  
55

La ventaja del procedimiento de dos presiones se encuentra en que las etapas de presión se adaptan a las respectivas reacciones y por consiguiente se garantiza tanto un rendimiento óptimo de combustión como también una absorción compacta.  
60

Generalmente, las instalaciones para la realización de los procedimientos discutidos anteriormente comprenden al menos un compresor de aire así como al menos una turbina de expansión para el gas residual (también denominada "turbina de gas residual") y al menos un accionamiento que facilita a la máquina usada la energía de compensación necesaria para el funcionamiento, por ejemplo una turbina de vapor o un motor eléctrico.  
65

Tales instalaciones se conocen por ejemplo por el documento WO 2009/146785 A1 y el documento WO 2011/054928 A1. Por el documento US 3.715.887 A se conoce una instalación, en la que se usa una turbina de gas residual de tres etapas.

5 A diferencia del funcionamiento estacionario, en el proceso de arranque y desconexión de instalaciones de ácido nítrico trabajan las unidades existentes no en condiciones normales y requieren con frecuencia una regulación adicional.

10 Durante el arranque desde el estado desconectado/frío se llena por regla general en primer lugar la instalación de ácido nítrico con aire ("funcionamiento con aire") con la importación de energía foránea (por ejemplo vapor foráneo y/o corriente). Las primeras emisiones de NO<sub>x</sub> se producen tan pronto como se llene la torre de absorción durante el proceso de arranque con ácido nítrico procedente de un recipiente y el gas NO<sub>2</sub> contenido en el ácido se separa por soplado mediante el aire, emitiéndose en las instalaciones actuales el NO<sub>x</sub> producido durante el proceso de llenado. Con la finalización del proceso de llenado se extingue entonces también en primer lugar la emisión de NO<sub>x</sub> hasta que se inicia (se "activa") la oxidación de NH<sub>3</sub> de la instalación de ácido nítrico. Tras la activación aumentan la temperatura y la concentración de NO<sub>x</sub> en la instalación de manera creciente hasta el valor de funcionamiento estacionario y las partes de instalación individuales pueden hacerse funcionar de acuerdo con lo programado a partir de un determinado momento.

20 Durante la desconexión de la instalación de ácido nítrico se detiene en primer lugar la oxidación de NH<sub>3</sub>. La concentración de NO<sub>x</sub> en la salida de la torre de absorción disminuye crecientemente y de manera paralela a esto disminuye la temperatura. También en este caso, a partir de un cierto momento ya no pueden hacerse funcionar las partes de la instalación individuales de acuerdo con lo programado, dado que los valores de funcionamiento estacionarios ya no pueden cumplirse.

25 Por los documentos US 4.869.890 A y US 4.330.520 A se conoce una instalación para la preparación de ácido nítrico a partir de amoníaco y gas que contiene oxígeno, que presenta un compresor de aire, una turbina de gas residual, una chimenea así como una conducción de bypass dispuesta delante de la turbina de gas residual, a través de la cual puede introducirse el flujo de gas residual directamente en la chimenea.

30 El documento DE 102 11 964 A1 divulga una instalación para la preparación de ácido nítrico a partir de amoníaco y gas que contiene oxígeno, que presenta un compresor de aire, una turbina de gas residual así como una conducción de bypass o bien secundaria dispuesta delante de la turbina de gas residual, a través de la cual puede conducirse al menos un flujo parcial directamente en una conducción de gas de escape.

35 Por el documento GB 807.885 A se conoce una instalación para la preparación de ácido nítrico a partir de amoníaco y gas que contiene oxígeno bajo presión, que presenta un compresor de aire, una turbina de gas residual así como una conducción de bypass dispuesta delante de la turbina de gas residual, a través de la cual puede alimentarse al menos un flujo parcial directamente a una chimenea. Este documento describe además que durante el arranque o el funcionamiento de la instalación de ácido nítrico se extrae delante de la turbina de gas residual un flujo parcial del medio alimentado a la turbina de gas residual y se alimenta a una chimenea.

45 Durante el funcionamiento de la instalación de ácido nítrico es deseable conseguir un alto grado de acción de la turbina de gas residual para reducir los costes de funcionamiento. Para ello, la temperatura de entrada del medio que fluye a través de la turbina de gas residual, debe ser durante el proceso de arranque o de desconexión de la instalación tan alta que no se congelen los gases que salen de la turbina de gas residual. En particular en turbinas de gas residual con alto grado de acción existe un riesgo reforzado de congelación, ya que una turbina de gas residual con grado de acción mejorado enfría de manera esencialmente más fuerte el medio que fluye a través de ésta a igual temperatura de entrada a diferencia de una turbina de gas residual convencional. Sin embargo no siempre es posible calentar el medio que fluye a través de la turbina de gas residual, durante el arranque y/o durante la desconexión hasta la temperatura necesaria.

50 A diferencia del funcionamiento normal de la instalación, la temperatura de entrada del medio que fluye a través de la turbina de gas residual es durante el arranque y/o desconexión en la mayoría de los casos más baja.

55 Por tanto se limita el grado de acción de la turbina de gas residual mediante el medio que fluye a través de ésta durante el arranque y/o la desconexión para evitar la congelación de la turbina de gas residual durante el arranque y / o la desconexión.

60 Un objetivo de la presente invención consiste en optimizar los procedimientos de una presión y de dos presiones conocidos para la preparación de ácido nítrico en el sentido de que puedan evitarse los problemas expuestos anteriormente durante el arranque o la desconexión de estas instalaciones. Además, un objetivo de la invención consiste en poner a disposición instalaciones para la realización de procedimientos de este tipo y permitir un uso de turbinas de gas residual con grado de acción más alto para reducir debido a ello los costes de funcionamiento.

65 Otro objetivo de la presente invención es que con el uso de un dispositivo de expansión convencional pueda

permitirse un arranque incoloro de instalaciones de ácido nítrico, dado que el gas residual se calienta tanto, de modo que pueda ponerse en marcha previamente la purificación del gas residual.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido nítrico a partir de amoníaco y gas que contiene oxígeno según el procedimiento de una presión o de dos presiones, en el que se realiza la oxidación del amoníaco usado por medio de aire de proceso compactado, que se compactó en al menos un compresor, en un catalizador y se absorbe el gas nitroso formado mediante la oxidación al menos parcialmente por agua, de manera que se produce ácido nítrico, y se expande el gas residual no absorbido con el fin de la obtención de trabajo del compresor en al menos una turbina de gas residual de múltiples etapas (1), caracterizado por que al menos durante el arranque y/o la desconexión de la instalación de ácido nítrico se extrae en la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) un flujo parcial (3) del medio (4) que fluye a través de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y por que eventualmente se extrae delante de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) un flujo parcial (2) del medio (4a) alimentado a la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y por que se alimenta el medio extraído a una chimenea (5), teniendo lugar la extracción del flujo parcial (3) entre dos o varias etapas de turbina de gas residual.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) se extrae un flujo parcial (3) del medio (4) que fluye a través de ésta y se alimenta en el lado de salida de la turbina de gas residual (1) a la chimenea (5). A este respecto tiene lugar la extracción del flujo parcial (3) entre dos o varias etapas de turbina de gas residual.

La estructura de la turbina de gas residual (1) usada de acuerdo con la invención corresponde por la idea fundamental a una turbina de vapor con extracción, a una denominada turbina de extracción.

25 Durante la extracción del flujo parcial (3), en la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) se reduce el grado de acción de las etapas del dispositivo de expansión de gas residual que siguen a la extracción mediante el flujo más bajo. La cantidad de extracción puede controlarse mediante un dispositivo de extracción (6), por ejemplo mediante una válvula manual y o de regulación; se ofrece sin embargo también un control automatizado de la cantidad de extracción, por ejemplo por medio de una válvula controlada por ordenador.

Además puede ajustarse la temperatura de gas residual en la salida de la turbina de gas residual (1) y o en la chimenea (5) con las medidas del procedimiento de acuerdo con la invención hasta una temperatura deseada.

35 En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, delante de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) mediante un bypass (2) de turbinas de gas residual se reduce igualmente la cantidad del medio (4a), que se alimenta a la turbina de gas residual (1), y se conduce a la chimenea (5).

Esto tiene igualmente como consecuencia que mediante el flujo reducido por la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) se reduce el grado de acción o bien tiene lugar una expansión reducida en la turbina de gas residual de múltiples etapas (1), de manera que se eleva la temperatura de salida del medio de la turbina. Esto evita igualmente el riesgo de congelación de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1).

45 El modo de funcionamiento de la instalación de ácido nítrico de acuerdo con la invención se realiza principalmente en la fase de arranque y/o de desconexión de la instalación. Sin embargo también durante el funcionamiento estacionario pueden consultarse las medidas del procedimiento de acuerdo con la invención para regular los parámetros de funcionamiento en la instalación.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se prepara ácido nítrico con una concentración en el intervalo del 40 % al 76 % a partir de amoníaco y gas que contiene oxígeno según el procedimiento de una presión o de dos presiones, en el que se realiza la combustión del amoníaco usado por medio de aire de proceso compactado, que se compactó en al menos un compresor.

55 El gas nitroso formado mediante la oxidación se absorbe al menos parcialmente por agua, de manera que se produce ácido nítrico. El gas residual no absorbido se expande con el fin de la recuperación de trabajo de compactación en una o también varias turbinas de gas residual, también denominada dispositivo de expansión de gas, preferentemente hasta la presión ambiente.

Como gas que contiene oxígeno se usa con frecuencia aire, sin embargo puede ser también ventajoso usar aire enriquecido con oxígeno.

60 La invención se refiere a un procedimiento que se realiza en una instalación que comprende al menos una turbina de gas residual (1) con al menos dos etapas.

65 La invención se refiere en particular a un procedimiento, en el que se desvía una parte del medio (4a), previsto para el flujo a través de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1), como flujo parcial (2) mediante un bypass delante de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y se descarga mediante el bypass en la chimenea (5).

La invención se refiere en particular a un procedimiento, en el que se usa una turbina de gas residual de múltiples etapas (1), se desvía una parte del medio (4) que fluye a través de la turbina de gas residual (1) tras la salida de una etapa de turbina como flujo parcial (3) delante de la etapa de turbina que sigue a ésta mediante un bypass y se descarga mediante el bypass en la chimenea (5).

5 En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, sirve a este respecto la temperatura del medio (4b) que abandona la turbina de gas residual de múltiples etapas como magnitud de ajuste para un dispositivo de regulación (6), preferentemente una válvula, para ajustar la cantidad de la proporción del medio descargada como flujo parcial (2, 3) mediante el bypass.

10 La invención se refiere en particular a un procedimiento, que se realiza en una instalación que comprende al menos un dispositivo de absorción para la absorción de gas nitroso en agua.

15 Además, el objeto de la invención es un dispositivo para la realización de un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente.

Este dispositivo contiene un accionamiento, que facilita a la máquina usada la energía de compensación necesaria para su funcionamiento, por ejemplo una turbina de vapor o un motor eléctrico, al menos un compresor de aire, al menos una turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y al menos una chimenea (5), así como al menos una conducción de bypass dispuesta en la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) para la extracción al menos de un flujo parcial (3) del medio (4) que fluye a través de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) entre dos o varias etapas de turbina de gas residual y eventualmente delante de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) para la extracción al menos de un flujo parcial (2) del medio (4a) alimentado a la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y para la introducción del flujo parcial (2, 3) en la chimenea (5).

25 Con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención pueden arrancarse y desconectarse instalaciones para la preparación de ácido nítrico rápidamente y de manera cuidadosa con el material, sin que exista un riesgo de congelación de la(s) turbina(a) de gas residual (1). En particular con el uso de turbinas de gas residual (1) con alto grado de acción ofrece el procedimiento de acuerdo con la invención una alta medida de seguridad de funcionamiento, dado que puede evitarse de manera segura una congelación de la turbina de gas residual (1).

30 La figura 1 describe esquemáticamente una variante del procedimiento de acuerdo con la invención o bien una variante de una parte del dispositivo de acuerdo con la invención.

35 Está representada una instalación parcial (7) de ácido nítrico no realizada en detalle, que desemboca en una turbina de gas residual de múltiples etapas (1). Un flujo parcial (2, 3) del medio (4) que fluye a través de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) o bien del medio (4a) alimentado a la turbina de gas residual de múltiples etapas se extrae delante de y en la turbina de gas residual (1) por medio de bypass y se alimenta a la chimenea (5). La cantidad de extracción puede regularse mediante una válvula (6). El medio (4b) que abandona la turbina de gas residual de múltiples etapas se alimenta igualmente a la chimenea (5).

40

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de ácido nítrico a partir de amoníaco y gas que contiene oxígeno según el procedimiento de una presión o de dos presiones, en el que la oxidación del amoníaco usado se realiza en un catalizador por medio de aire de proceso compactado, que se compactó en al menos un compresor, y el gas nitroso formado mediante la oxidación se absorbe al menos parcialmente en agua, de manera que se produce ácido nítrico y el gas residual no absorbido se expande en al menos una turbina de gas residual de múltiples etapas (1) con el fin de la obtención de trabajo del compresor, **caracterizado por que** al menos durante el arranque y/o la desconexión de la instalación de ácido nítrico se extrae en la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) un flujo parcial (3) del medio (4) que fluye a través de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y por que el medio extraído se alimenta a una chimenea (5), teniendo lugar la extracción del flujo parcial (3) entre dos o varias etapas de turbina de gas residual.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** delante de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) se extrae un flujo parcial (2) del medio (4a) alimentado a la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y por que el medio extraído se alimenta a una chimenea (5).
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) se extrae un flujo parcial (3) del medio (4) que fluye a través de ésta y se alimenta en el lado de salida de la turbina de gas residual (1) a la chimenea (5).
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** una parte del medio (4) que fluye a través de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) se desvía mediante un bypass tras la salida de una etapa de turbina como flujo parcial (3) delante de la etapa de turbina que sigue a ésta y se descarga mediante el bypass en la chimenea (5).
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la cantidad de extracción del flujo parcial (2, 3) se controla mediante un dispositivo de extracción (6), preferentemente mediante una válvula manual o una válvula de regulación.
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** mediante la cantidad de extracción del flujo parcial (2, 3) se ajusta la temperatura de gas residual en la salida de la turbina de gas residual y/o en la chimenea (5) hasta una temperatura deseada.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** durante el arranque y/o la desconexión de la instalación de ácido nítrico se extrae en la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) un flujo parcial (3) del medio (4) que fluye a través de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y por que delante de la turbina de gas residual (1) se extrae un flujo parcial (2) del medio (4a) alimentado a la turbina de gas residual (1) y por que el medio extraído se alimenta a una chimenea (5).
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** en el procedimiento se desvía una parte del medio (4a) previsto para el flujo a través de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) mediante un bypass delante de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y se descarga mediante el bypass en la chimenea (5).
- 50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la temperatura del medio (4b) que abandona la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) sirve como magnitud de ajuste para un dispositivo de extracción (6) para ajustar la cantidad de la proporción del medio (4) descargada como flujo parcial (2, 3) mediante el bypass.
- 55 10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el procedimiento se realiza en una instalación que comprende al menos un dispositivo de absorción para la absorción de gas nitroso en agua.
- 60 11. Dispositivo para el funcionamiento del procedimiento según la reivindicación 1, que contiene al menos un compresor de aire, al menos una turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y al menos una chimenea (5), así como al menos una conducción de bypass dispuesta en la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) para la extracción al menos de un flujo parcial (3) del medio (4) que fluye a través de la turbina de gas residual (1) entre dos o varias etapas de turbina de gas residual y para la introducción del flujo parcial (3) en la chimenea (5).
- 65 12. Dispositivo según la reivindicación 11, **caracterizado por que** está prevista al menos una conducción de bypass, que está dispuesta delante de la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y que sirve para la extracción al menos de un flujo parcial (2) del medio (4a) alimentado a la turbina de gas residual de múltiples etapas (1) y para la introducción del flujo parcial (2, 3) en la chimenea (5).
13. Dispositivo según una de las reivindicaciones 11 a 12, **caracterizado por que** en la conducción de bypass está previsto al menos un dispositivo de extracción (6), con el que puede ajustarse la cantidad del flujo parcial (2,3).

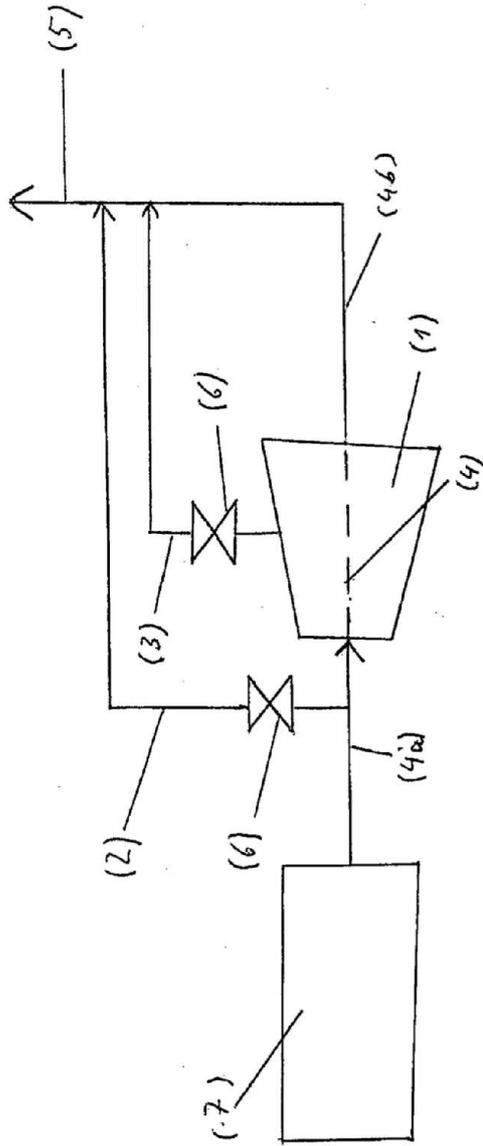


Figura 1