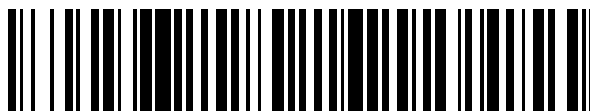


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 026**

51 Int. Cl.:

C01B 21/26 (2006.01)

C01B 21/40 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2014 PCT/EP2014/000333**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14121938**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2014 E 14706473 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2953894**

54 Título: **Procedimiento e instalación de producción para la preparación de ácido nítrico**

30 Prioridad:

07.02.2013 DE 102013002201

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

09.03.2020

73 Titular/es:

MESSER GROUP GMBH (50.0%)

Messer-Platz 1

65812 Bad Soden, DE y

MESSER AUSTRIA GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

BACHLEITNER, WALTER;

BERGER, THOMAS y

ROHOVEC, JOACHIM

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 747 026 T3

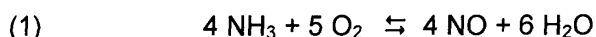
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

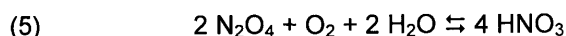
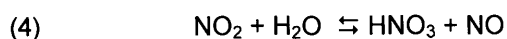
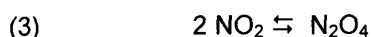
Procedimiento e instalación de producción para la preparación de ácido nítrico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido nítrico según la cláusula precaracterizante de la reivindicación 1. La invención se refiere, además, a una instalación de producción para la preparación de ácido nítrico.

Para la preparación técnica de ácido nítrico pasa a emplearse, en general, un procedimiento de oxidación de amoníaco catalítico, de cuatro etapas (procedimiento Ostwald). En la primera etapa se hace reaccionar en este caso amoníaco y oxígeno en un reactor (en lo que sigue denominado también "dispositivo de combustión de amoníaco") en un catalizador de red consistente la mayoría de las veces en metales nobles, por ejemplo platino-rodio, para dar monóxido de nitrógeno y vapor de agua:



Con el fin de favorecer la reacción pretendida frente a reacciones de competencia, en el reactor está presente una temperatura de trabajo lo más elevada posible de, por ejemplo, 900°C, que únicamente es limitada por la estabilidad de la red de metal noble y la pérdida de metal noble amenazante ligada con ello. Por lo general, se trabaja con una cantidad superior a la estequiométrica de aire o bien oxígeno, con el fin de mantener bajo control la inflamabilidad de la mezcla de reacción y la temperatura de salida del reactor y proporcionar oxígeno adicional para posteriores reacciones de oxidación. A continuación, el producto de salida del reactor es enfriado en un condensador a una temperatura a la que el agua se condensa. En este caso, una parte del monóxido de nitrógeno reacciona con agua y oxígeno bajo la formación de una solución acuosa con contenido en ácido nítrico que, por lo demás, contiene también óxidos de nitrógeno, en particular monóxido de nitrógeno en forma disuelta. La mezcla gaseosa remanente, que no pasa a solución, se aporta a una torre de absorción (denominada en lo que sigue también "columna de absorción"), en la que una parte del monóxido de nitrógeno gaseoso se oxida con oxígeno, el cual se proporciona en forma de oxígeno del aire o en forma de oxígeno puro, en dióxido de nitrógeno o bien su dímero tetraóxido de dinitrógeno, que a continuación se hacen reaccionar con agua para dar ácido nítrico.



El agua atraviesa en este caso la torre de absorción, habitualmente en contracorriente a la corriente gaseosa ascendente. El ácido nítrico se acumula en el fondo de la torre de absorción en una solución acuosa. Se retira esta solución con contenido en ácido nítrico, al igual que la solución con contenido en ácido nítrico ya formada en el condensador, se bombea a la parte superior de la torre de absorción y allí se pulveriza, con el fin de hacer reaccionar los gases nitrosos contenidos todavía en la solución para dar ácido nítrico. En muchos casos, se conectan una tras otra también varias torres de absorción, en donde la serie de las torres de absorción es recorrida en contracorriente por la corriente gaseosa o bien el ácido nítrico retirado. Con el fin de aumentar la capacidad de absorción de los gases nitrosos, los gases se llevan en la torre de absorción o bien en las torres de absorción a una presión elevada de 1 a 15 bares(g). En el caso de instalaciones, cuyas columnas de absorción trabajan a una presión relativamente baja de 1 a 5 bares(g) (instalaciones de baja y media presión), la proporción de gases de escape nitrosos en el gas de escape es muy elevada, lo cual se ha de atribuir, en particular, a una baja presión parcial del oxígeno en el aire empleado en la columna de absorción habitualmente como gas con contenido en oxígeno. La aplicación de presiones mayores conduce ciertamente a una disminución del contenido residual de óxidos de nitrógeno en el gas de escape, pero está ligada con costes adicionales considerables para la compresión y el diseño de los componentes de la instalación, adecuado de manera correspondiente para presiones elevadas.

Con el fin de aumentar la eficiencia del procedimiento, se intentó ya, por lo tanto, aumentar la presión parcial de oxígeno mediante la introducción de oxígeno adicional en diferentes puntos y, por consiguiente, reducir la proporción de gases nitrosos en el gas de escape.

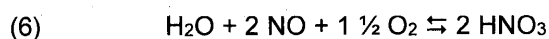
- 5 Así, en el documento EP 0 799 794 A1 se propone aportar oxígeno o un gas enriquecido con oxígeno en el proceso arriba esbozado para la producción de ácido nítrico, aguas abajo del dispositivo de combustión de amoníaco, pero aguas arriba de la columna de absorción.

En el documento GB 547 959 A se propone, para la generación de ácido nítrico muy puro, conducir conjuntamente bajo elevada presión una mezcla a base de ácido nítrico moderadamente concentrado y tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) líquido en un reactor con oxígeno.

- 10 Conforme a la enseñanza del documento US 5 266 291 B1 y del documento US 5 360 603 B1, en el reactor de oxidación con amoníaco se introduce aire enriquecido con oxígeno. El oxígeno en exceso disponible posibilita un aumento de la aportación de amoníaco y, por consiguiente, un aumento de la capacidad existente; sin embargo, al mismo tiempo se ha de mantener bajo control la temperatura del sistema y la inflamabilidad mediante la introducción de agua o gases inertes en la parte de entrada del reactor.
- 15 En el documento EP 1 013 604 A1 se propone inyectar oxígeno adicional en la corriente del proceso con contenido en ácido nítrico, con el fin de formar en ella una mezcla de burbujas de gas/líquido, la cual presenta una fina dispersión de burbujas de gas con diámetros menores que aproximadamente 0,1 mm. Con ello, se alcanza una gran superficie límite entre el gas y la mezcla de líquidos, con lo cual se han de minimizar las impurezas en el ácido nítrico resultante y reducir la demanda de oxígeno alimentado adicionalmente al sistema.
- 20 A partir del documento US 4 235 858 B1 se conoce un procedimiento para la producción de ácido nítrico, en el que oxígeno frío ($T < 0^\circ\text{C}$) es introducido en la torre de absorción. La introducción tiene lugar en este caso en el recinto de gas de la torre de absorción. La baja temperatura del oxígeno ha de fomentar la generación de dióxido de nitrógeno o bien tetraóxido de dinitrógeno a partir de monóxido de nitrógeno, de manera correspondiente a (2) y (3) y, con ello, aumentar en conjunto la producción de ácido nítrico.
- 25 A pesar de mejoras de este tipo, es posible alcanzar un aumento adicional de la capacidad y una optimización del proceso del procedimiento descrito al comienzo para la producción de ácido nítrico, lo cual es al mismo tiempo misión de la presente invención.

- 30 Este problema se resuelve mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1, así como mediante una instalación de producción para la preparación de ácido nítrico con las características de la reivindicación 6. Ejecuciones ventajosas de la invención se indican en las reivindicaciones subordinadas.

- 35 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de ácido nítrico se caracteriza, por lo tanto, porque en la solución acuosa, con contenido en ácido nítrico, los gases contenidos durante la condensación de los productos de reacción de la combustión de amoníaco en el condensador y/o en la absorción de los óxidos de nitrógeno precipitan en la torre de absorción (o en las torres de absorción) y se introduce oxígeno, a través de tuberías ascendentes, a una zona superior, en particular el espacio de cabeza de la torre de absorción (o de los espacios de cabeza de las torres de absorción). La invención parte de la idea básica de que en la solución con contenido en ácido nítrico están contenidos también óxidos de nitrógeno (esencialmente monóxido de nitrógeno) en forma disuelta. Mediante la introducción de oxígeno, estos óxidos de nitrógeno reaccionan con oxígeno y agua:



- 40 Esta reacción discurre esencialmente en dirección a la formación de ácido nítrico, la reacción de retorno es despreciable. Dado que una presión elevada de las sustancias de partida gaseosas favorece la reacción, la solución con contenido en ácido nítrico es "comprimida" antes de la introducción del oxígeno, es decir, es llevada a una presión que es mayor que la presión de trabajo en la torre de absorción. De acuerdo con la invención, el oxígeno es alimentado para ello en un punto en el sistema en el que de todas maneras ya reina una elevada presión, a saber en
- 45 los tramos inferiores geodéticos de las tuberías ascendentes, dado que, ya en virtud de la presión hidrostática en el transporte de la solución con contenido en ácido nítrico, en el espacio superior de una torre de absorción, reina una presión elevada con respecto a la presión de trabajo y la torre de absorción.

- 50 Por lo tanto, preferiblemente, la introducción del oxígeno tiene lugar en cada caso en un punto de la tubería ascendente que se encuentra a la altura o por debajo de la altura del fondo de la torre de absorción, en cuya zona superior desemboca la tubería ascendente. La invención abarca, sin embargo, también aquellas formas de

realización en las que en la tubería ascendente o en una tubería de derivación que se ramifica de la misma, se genera una presión elevada, en particular una presión que es mayor que la que corresponde a la presión hidrostática de la solución con contenido en ácido nítrico en la tubería ascendente. En el marco de la invención es también imaginable, por lo demás, un tratamiento discontinuo de la solución con contenido en ácido nítrico con oxígeno bajo presiones correspondientemente elevadas en recipientes de presión. En el marco de la invención no está excluido, por lo demás, que de manera complementaria a la incorporación de oxígeno en la solución con contenido en ácido nítrico se introduzca en otro lugar oxígeno adicional, por ejemplo directamente en la torre de absorción.

Como particularmente ventajoso se manifiesta que la solución con contenido en ácido nítrico sea comprimida antes de la aportación del oxígeno a una presión que es más alta, por ejemplo en al menos 1 a 2 bares, que la presión de trabajo de la columna de absorción en la que se incorpora la solución con contenido en ácido nítrico. Esto es particularmente ventajoso para columnas de presión baja y media que presentan una presión de trabajo de únicamente 1 a 5 bares(g). Preferiblemente, la solución con contenido en ácido nítrico es llevada en estos casos, antes de la aportación del oxígeno, a una presión de preferiblemente al menos 4,5 bares(g). Mediante medidas adicionales para el aumento de la presión, tales como, por ejemplo, dispositivos transportadores diseñados de manera correspondiente, puede alcanzarse una compresión adicionalmente ventajosa, por ejemplo a un valor entre 5 y 15 bares(g).

Como "oxígeno" pasa a emplearse preferiblemente oxígeno con una pureza de al menos 95 % en vol., pero el oxígeno puede aportarse también en forma de aire o como otra mezcla gaseosa con contenido en oxígeno. El oxígeno es aportado a la solución con contenido en ácido nítrico en forma gaseosa o bien en forma licuada a muy baja temperatura, en donde al menos en el caso mencionado en último lugar se ha de tener cuidado que no se congelen las vías de flujo a través de la aportación del medio muy frío. Alternativamente, el oxígeno líquido puede ser evaporado antes de su aportación a la solución con contenido en ácido nítrico. Esto puede tener lugar en un vaporizador de aire habitual, o el contenido de frío del oxígeno líquido se aprovecha de otro modo, por ejemplo para la refrigeración antes mencionada de los productos de reacción de la combustión de amoníaco.

Un perfeccionamiento ventajoso de la invención prevé que el oxígeno o bien el gas con contenido en oxígeno sea aportado con una temperatura por debajo de la temperatura del entorno, preferiblemente por debajo de 0°C. En el caso de esta forma de realización, la invención parte del reconocimiento de que las etapas de la reacción exotérmicas que discurren en la tubería ascendente y, a continuación, en la torre de absorción, discurren tanto más rápidamente cuanto más baja sea la temperatura. Mediante la aportación del oxígeno frío o bien criogénico se reduce la temperatura de la mezcla reactiva y, por consiguiente, se acelera la velocidad de la reacción. El oxígeno frío requerido de acuerdo con la invención se almacena, por ejemplo, en una instalación de tanque bien aislada térmicamente y/o puede ser retirado directamente de la corriente de producto de oxígeno de una instalación de descomposición del aire. Dado que en el caso mencionado en último lugar el oxígeno de una instalación de este tipo ya precipita en una forma líquida criogénica, se suprimen en este caso sistemas de aparatos complejos para la refrigeración del oxígeno. En este sentido, es particularmente ventajoso combinar desde un punto de vista técnico de la instalación un dispositivo para la producción de ácido nítrico con una instalación de descomposición del aire criogénica.

Una ejecución de nuevo preferida de la invención prevé que de la solución con contenido en ácido nítrico se derive en una tubería de bajadas asociada a la tubería ascendente correspondiente una corriente parcial que es comprimida, enriquecida con oxígeno y, a continuación, es aportada a la corriente principal de la solución con contenido en ácido nítrico antes de su aportación al espacio superior de la torre de absorción. En el caso de esta forma de realización es suficiente, por lo tanto, comprimir solo la corriente parcial a una presión superior de, por ejemplo, 5 a 15 bares en la que se incorpora a continuación el oxígeno.

Una instalación de producción de acuerdo con la invención para la preparación de ácido nítrico comprende una instalación de combustión de amoníaco para la reacción de amoníaco con oxígeno para dar óxidos de nitrógeno y vapor de agua, un condensador unido con la instalación de combustión de amoníaco para el enfriamiento de los productos de reacción procedentes de la instalación de combustión de amoníaco a una temperatura por debajo de la temperatura de condensación del agua, al menos una torre de absorción dispuesta aguas abajo del condensador, para el lavado con agua de la mezcla gaseosa resultante en el condensador, al menos una tubería ascendente dotada de un dispositivo transportador para la aportación de una solución con contenido en ácido nítrico procedente del condensador o procedente de la zona del fondo de la torre de absorción o de las torres de absorción, que desemboca en una zona superior (con respecto a la zona del fondo) de la torre de absorción o de las torres de absorción así como una tubería alimentación de oxígeno conectable con una fuente para oxígeno, que desemboca en un dispositivo de introducción en una zona geodética inferior en la tubería ascendente, aguas abajo del dispositivo transportador. Como dispositivo de introducción entra en consideración, por ejemplo, una lanza de introducción o una boquilla Venturi. Es esencial para la invención que el sistema de introducción sea adecuado para

- mezclar rápida e intensamente entre sí el oxígeno introducido y la solución con contenido en ácido nítrico y, en virtud de una presión incrementada en la zona de reacción, favorecer la formación de ácido nítrico en la tubería ascendente. El dispositivo de introducción está dispuesto, por lo tanto, en una zona inferior – vista geodéticamente – de la tubería ascendente y, a saber, el sistema de introducción se encuentra de acuerdo con la invención a la altura
- 5 o por debajo de la altura del fondo de la torre de absorción en cuya zona superior (p. ej., el espacio superior) se entrega la solución con contenido en ácido nítrico. Esta ejecución tiene en particular dos ventajas: por una parte, la presión hidrostática de la columna de líquido presente en la tubería ascendente se aprovecha para proporcionar una presión incrementada con respecto a la presión de trabajo en la torre de absorción, que favorece la generación de ácido nítrico en el tubo ascendente. Por otra parte, todo el tramo que se une de la tubería ascendente entre el
- 10 sistema de incorporación y el espacio superior se aprovecha como reactor para llevar a cabo la reacción (6) arriba mencionada para la generación de ácido nítrico. Por lo tanto, es particularmente ventajoso que estén previstos medios para aumentar el tiempo de contacto, por ejemplo una sección transversal de flujo ampliada de este tramo de la tubería ascendente, en virtud de la cual se reduzca la velocidad de flujo del líquido conducido a través de la misma, o una prolongación de la tubería ascendente en la que entran en contacto entre sí los reaccionantes.
- 15 En el caso de una variante ventajosa de la invención, la tubería ascendente comprende una tubería de baipás en la que desemboca la tubería de alimentación de oxígeno. Esta forma de realización se caracteriza, por lo tanto, porque de la solución con contenido en ácido nítrico se deriva una corriente parcial, la cual es comprimida a la presión deseada, es enriquecida con oxígeno y, a continuación, es aportada de nuevo a la corriente principal de la solución con contenido en ácido nítrico antes de su aportación al espacio superior de la torre de absorción. También la
- 20 tubería de baipás se encuentra convenientemente en un tramo geodéticamente inferior de la tubería ascendente.
- En una ejecución de nuevo ventajosa de la invención, en la tubería ascendente y/o la tubería de baipás está previsto un dispositivo para el aumento de la presión, mediante el cual la presión puede ser llevada en la tubería ascendente o bien en la tubería de baipás a un valor que es superior a la presión hidrostática necesaria para el transporte de la solución con contenido en ácido nítrico hacia la parte superior de la torre de absorción. La presión incrementada de
- 25 este modo, por ejemplo de 10-15 bares(g), favorece la disolución del oxígeno y la formación de ácido nítrico en la tubería ascendente.
- Preferiblemente, el dispositivo de introducción está dotado de una válvula de presión, mediante la cual se puede establecer un valor mínimo para la sobrepresión del oxígeno aportado con respecto a la presión en la tubería ascendente. Una válvula de presión de este tipo comprende, por ejemplo, un miembro de bloqueo que puede ser
- 30 llevado a su posición de apertura solo en contra del efecto de un muelle de retroceso. Mediante la elección o el ajuste de la fuerza elástica del muelle de retroceso se puede establecer fácilmente una sobrepresión mínima de, por ejemplo, 0,1 a 10 bares, que ha de presentar el oxígeno durante su aportación.
- Una ejecución preferida de la invención prevé que el dispositivo de introducción esté dotado de un tramo final que desemboque esencialmente en el centro de la sección transversal del tubo ascendente, y que en la zona delante del
- 35 orificio de desembocadura del dispositivo de inyección esté previsto un tramo de mezcladura para la mezcladura a fondo de oxígeno y solución con contenido en ácido nítrico. En el caso de esta forma de realización, mediante la ejecución del dispositivo de introducción se evita que el oxígeno aportado entre directamente en contacto con la pared de la tubería ascendente. De este modo, se evitan fuertes corrosiones en virtud del oxígeno incorporado en la tubería ascendente. El tramo de mezcladura comprende en este caso el tramo restante de la tubería ascendente
- 40 aguas abajo del dispositivo de introducción; por lo tanto, preferiblemente, éste está configurado lo más largo posible, o presenta una sección transversal del orificio ensanchada, que ralentiza la velocidad de flujo de la solución con contenido en ácido nítrico en esta zona.
- Otra ejecución ventajosa de la invención prevé que los dispositivos de introducción y/o los tramos de la tubería ascendente dispuestos aguas abajo del dispositivo de introducción y/o la tubería de baipás, en los que se alimenta el
- 45 oxígeno, estén dotados de un catalizador, con el fin de favorecer la reacción de los óxidos de nitrógeno presentes en la solución con contenido en ácido nítrico con el oxígeno introducido. Por ejemplo, dentro de una tubería ascendente o de una tubería de baipás puede estar previsto un empaquetamiento con anillos Raschig o demás cuerpos de relleno que presentan materiales de carga catalíticos adecuados que pueden acelerar las reacciones de oxidación. Como catalizadores entran en consideración, por ejemplo, catalizadores de metales que pueden mostrar una fuerte
- 50 sorción química de O_2 y, por lo tanto, básicamente pueden ser empleados, tales como, por ejemplo, catalizadores de metales que contienen un metal o varios metales del siguiente grupo: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Ni, Co, Rh, Pd, Pt, Ir, Mn, Cu; Al, Au; Li, Na, K, Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi.

En este caso, de manera particularmente preferida puede tener lugar una aplicación de estos catalizadores en forma finamente distribuida sobre cuerpos huecos cerámicos sinterizados. Así, por ejemplo, SiO_2 sinterizado, Al_2O_3 o

aluminosilicatos, por ejemplo NaAlSiO_3 o KAlSiO_3 , pueden ser empleados a menudo en la industria de los catalizadores y pueden encontrar también aquí uso después de una eventual adaptación necesaria.

Las cargas de catalizador empleadas pueden encontrar uso también en las tuberías de baipás antes mencionadas y conducir, así, a rápidas reacciones y a rendimientos mejorados.

- 5 Con ayuda de los dibujos se ha de explicar con mayor detalle un ejemplo de realización de la invención. En vistas esquemáticas, muestran:

La Fig. 1: el diagrama de una instalación de producción de acuerdo con la invención para la preparación de ácido nítrico,
la Fig. 2: un dispositivo para la introducción de oxígeno en una tubería ascendente conductora de ácido nítrico, en corte longitudinal.

10

La Fig. 1 muestra una instalación de producción 1 para la preparación de ácido nítrico. De manera en sí conocida, la instalación de producción 1 comprende una instalación de combustión de amoníaco 2, un condensador 3, varias, en el ejemplo de realización dos torres de absorción 4, 5 y una columna de blanqueo 6. En el caso de las torres de absorción 4, 5 se trata en el ejemplo de realización de columnas de baja y media presión que trabajan a una presión de trabajo de 2 a 5 bares(g); sin embargo, también pueden pasar a emplearse columnas de presión media o de alta presión con una presión de trabajo de hasta 15 bares(g).

15

La instalación de combustión de amoníaco 2 sirve para hacer reaccionar amoníaco gaseoso y oxígeno en un catalizador de red a una temperatura entre 600°C y 900°C a base de un metal noble, tal como, por ejemplo, platino o una aleación a base de platino/rodio, para dar monóxido de nitrógeno y vapor de agua. Como oxígeno se emplea en este caso habitualmente el oxígeno del aire, pero también puede pasar a emplearse oxígeno puro con un contenido en oxígeno de > 95 % en vol. u otro gas con contenido en oxígeno. Los productos de la reacción que discurren en la instalación de combustión de amoníaco 2, esencialmente monóxido de nitrógeno y vapor de agua, así como oxígeno en exceso, son aportados al condensador 3, en el que los productos de reacción, mediante el contacto térmico con un medio de refrigeración conducido a través de una tubería de alimentación de medio de refrigeración 8, por ejemplo agua o nitrógeno licuado o gaseoso o frío, se enfrían a una temperatura a la que se condensa el vapor de agua, por ejemplo a 60°C hasta 80°C. El medio de refrigeración calentado durante el intercambio de calor es evacuado a través de una tubería de salida 9 de medio de refrigeración y es liberado a la atmósfera o es aportado para un uso de otro tipo. Una parte del monóxido de nitrógeno se oxida con el oxígeno en exceso para dar dióxido de nitrógeno o bien su dímero tetraóxido de dinitrógeno. Una parte de los óxidos de nitrógeno reacciona con el agua para dar ácido nítrico que se deposita en el fondo del condensador 3 en una solución acuosa. La mezcla gaseosa presente en el condensador 3 es introducida a través de una tubería de alimentación de gas 11 a una zona inferior de la torre de absorción 4. La solución acuosa con contenido en ácido nítrico procedente del fondo del condensador 3 es aportada a través de una tubería ascendente 12 al espacio superior de la torre de absorción 4, procurando un dispositivo de transporte 13 la presión necesaria para superar la presión hidrostática en la tubería ascendente 12. Dado que las torres de absorción presentan a menudo alturas constructivas de 30 m y más, la presión hidrostática es considerable en la zona inferior geodética de la tubería ascendente 12 y asciende, por ejemplo, a 4,5-5 bares(g).

20

25

30

35

La solución acuosa con contenido en ácido nítrico procedente del condensador 3 es pulverizada mediante una disposición de toberas 15, aquí no explicada con mayor detalle, en el espacio superior de la torre de absorción 4, desciende y, con ello, entra en contacto con los gases con contenido en óxido de nitrógeno que ascienden desde abajo. En este caso, reaccionan con agua otras partes de los óxidos de nitrógeno contenidos en la mezcla gaseosa y el oxígeno contenido en la mezcla gaseosa para dar ácido nítrico, el cual se acumula en una solución acuosa en la zona del fondo de la torre de absorción 4. Esta solución acuosa con contenido en ácido nítrico es retirada a través de una tubería ascendente 14, es transportada mediante un dispositivo de transporte 15 a una zona media de la torre de absorción 4 y es pulverizada allí.

40

En el espacio superior de la torre de absorción 5 se pulveriza agua procedente de una tubería de alimentación de agua 20. La mezcla gaseosa con contenido en óxido de nitrógeno que asciende desde abajo entra en contacto con el agua rociada en la torre de absorción 5 y reacciona, al menos en parte, con ésta y el oxígeno contenido en la mezcla gaseosa para dar ácido nítrico que se acumula en el fondo de la torre de absorción 5 en una solución acuosa. Esta solución acuosa con contenido en ácido nítrico es retirada a través de una tubería ascendente 21 y es conducida mediante un dispositivo de transporte 22 hacia la parte superior de la columna de absorción 4 y es pulverizada allí.

45

50

En la zona central de la torre de absorción 4 se retira solución con contenido en ácido nítrico y se aporta a través de una tubería de salida 16 a la columna de blanqueo 6, se blanquea y se evacua a través de una tubería de salida 17

de producto. En la columna de blanqueo precipita de nuevo el gas con contenido en óxido de nitrógeno que es introducido a través de una tubería 18 en la tubería de gas 11 y a través de ésta en la torre de absorción 4.

La mezcla gaseosa con contenido en óxido de nitrógeno que permanece en la torre de absorción 4 es evacuada a través de una tubería de salida de gas 19 y es introducida en una zona inferior de la torre de absorción 5. Mezcla gaseosa todavía presente en la torre de absorción 5 es evacuada a través de una tubería de gas de escape 23 y es aportada para la desnitrificación en un dispositivo aquí no mostrado, en el que los óxidos de nitrógeno remanentes son separados ampliamente de la mezcla gaseosa. Por motivos de claridad, el ejemplo de realización mostrado en la Fig. 1 comprende solo dos columnas de absorción 4, 5; naturalmente, en el marco de la invención son imaginables también ejemplos de realización con tres o más torres de absorción, que son recorridas por corrientes gaseosas con contenido en óxido de nitrógeno y las soluciones acuosas con contenido en ácido nítrico de manera conocida en contracorriente.

Con el fin de aumentar la presión parcial de oxígeno en las columnas de absorción 4, 5 y, con ello, mejorar la absorción de los gases nitrosos, se aporta oxígeno a las columnas de absorción 4, 5. El oxígeno es retirado de una fuente para oxígeno, la cual, en el ejemplo de realización, se trata de un tanque 24 para oxígeno líquido; sin embargo, también puede tratarse de un recipiente de presión para oxígeno gaseoso, una tubería o de un dispositivo para la descomposición del aire. El oxígeno líquido procedente del tanque 24 atraviesa de manera en sí conocida un vaporizador de aire 25 y se enfría, pero es aportado en forma gaseosa a través de tuberías de alimentación de oxígeno 26, 27, 28, 29 a las tuberías ascendentes 12, 14, 21, así como a la tubería de evacuación 16. En lugar de la gasificación en un vaporizador de aire 25, el contenido frío del oxígeno licuado puede ser tomado, por lo demás, también para la refrigeración de los productos de reacción procedentes de la instalación de combustión de amoníaco 2 en el condensador 3, en donde, por ejemplo, el medio refrigerante allí empleado es sometido a un intercambio de calor con el oxígeno líquido procedente del tanque 24, o el oxígeno líquido procedente del tanque 24 es aportado directamente al condensador 3 como medio refrigerante.

Una parte del oxígeno procedente del tanque 24 es conducida a través de la tubería de alimentación de oxígeno 26 a la tubería de salida 16, y conjuntamente con el ácido nítrico conducido a través de la tubería de evacuación 16, todavía impurificado, es incorporado en la columna de blanqueo (columna de blanqueo) 6. Allí sustenta el blanqueo, en particular mediante la separación de óxidos de nitrógeno eventualmente todavía disueltos en el ácido nítrico. En el espacio superior de la columna de blanqueo 6 se acumula una fase gaseosa rica en oxígeno que es retirada a través de la tubería 18 y es reunida con la mezcla gaseosa procedente del condensador 3, conducida a través de la tubería 11.

El oxígeno es incorporado en una zona inferior geodética de la respectiva tubería ascendente 12, 14, 21 y aguas abajo hacia el dispositivo de transporte 13, 15, 22 respectivo, con el fin de aprovechar la presión hidrostática de la columna de líquido presente en la tubería ascendente 12, 14, 21 y, eventualmente, una presión adicional generada por el dispositivo de transporte 13, 15, 22 respectivo. Dentro del tramo de la tubería ascendente 12, 14, 21 que se une aguas abajo al punto de introducción para el oxígeno, el oxígeno se disuelve en parte y tiene lugar una reacción de óxidos de nitrógeno, que están disueltos en la solución con contenido en ácido nítrico, con agua y el oxígeno incorporado bajo la formación de ácido nítrico. Una parte del oxígeno incorporado en exceso no reacciona con los óxidos de nitrógeno y accede en forma de gas a la torre de absorción 4, 5 respectiva, en donde conduce a una presión parcial de oxígeno mayor, la cual favorece de nuevo la formación de ácido nítrico en la torre de absorción 4, 5 respectiva. La formación de ácido nítrico es sustentada además mediante la baja temperatura del oxígeno aportado.

En la Fig. 2 se muestra a modo de ejemplo un dispositivo de inyección 30 para la aportación de oxígeno procedente de la tubería de oxígeno 27 a la solución con contenido en ácido nítrico en la tubería ascendente 21. La tubería de alimentación de oxígeno 27 desemboca en una zona geodética inferior de la tubería ascendente 21, aproximadamente a la altura o por debajo del fondo de la torre de absorción 4 y aguas abajo del dispositivo de transporte 22. El dispositivo de inyección 30, que al mismo tiempo forma el tramo final de la tubería de oxígeno 27, está dispuesto coaxialmente dentro de un tramo verticalmente ascendente de la tubería ascendente 21, permaneciendo un canal anular entre la superficie externa del dispositivo de inyección 30 y la superficie interna de la tubería ascendente 21. El dispositivo de inyección 30 comprende una válvula de presión 32 con un miembro de bloqueo 31 que presenta un tramo delantero 33 en forma de plato que está conformado en su cara dorsal orientada hacia la tubería de alimentación de oxígeno 27 a modo de cono truncado y, con ello, está adaptado en su forma a la desembocadura 34 recortada asimismo a modo de cono truncado de la tubería de alimentación de oxígeno 27. La válvula de presión 32 está configurada de modo que el miembro de bloqueo 31 solo puede ser abierto en contra de la fuerza de un muelle de retroceso 35. Este es el caso cuando la fuerza que actúa sobre el miembro de bloqueo 31, en virtud de la presión en la tubería de alimentación de oxígeno 27 supera la suma a base de la fuerza de retroceso del muelle de retroceso 35 y de la fuerza que actúa sobre la válvula de presión 32 en virtud de la presión que actúa

en la tubería ascendente 21. Con ello se garantiza que el oxígeno sea introducido con sobrepresión con respecto a la presión que reina en la tubería ascendente 21. Mediante la elección de un muelle de retroceso 35 con una fuerza de retroceso correspondiente puede establecerse de este modo fácilmente una sobrepresión mínima en la forma de realización según la Fig. 2 que debe presentar el oxígeno durante su alimentación. Coaxialmente al dispositivo de inyección 30 está dispuesto un embudo de flujo 36 que está separado por un canal anular 37 interno del dispositivo de inyección 32 y por un canal anular 38 externo de la tubería ascendente 21 y que se extiende hasta una zona 39 aguas abajo de la desembocadura 34 de la tubería de alimentación de oxígeno 27. El embudo de flujo 36 impide, por una parte, que el oxígeno introducido junto al dispositivo de inyección 32 entre en contacto directamente con la pared interna de la tubería ascendente 21, con lo cual se evita con ello una corrosión provocada de otro modo. Por otra parte, coopera de la manera descrita en lo que sigue, de modo que tiene lugar una mezcladura a fondo del oxígeno introducido con la solución con contenido en ácido nítrico en la tubería ascendente 21.

En estado de funcionamiento, la tubería ascendente 21 es recorrida de abajo hacia arriba – tal como se indica en la Fig. 2 mediante flechas – por la solución con contenido en ácido nítrico. Al mismo tiempo, el oxígeno es conducido con alta presión a través de la tubería de oxígeno 28, presiona al miembro de bloqueo 31 en contra de la fuerza del muelle de retroceso 35 a su estado de apertura y afluye con elevada velocidad en la zona 39 delante del orificio de desembocadura del dispositivo de inyección 30. Con ello se determina en el canal anular 37 interior una depresión, en virtud de la cual, solución con contenido en ácido nítrico es conducida de manera reforzada a través del canal anular 37 interno, en donde – tal como se indica mediante flechas 40 – es aspirada además solución con contenido en ácido nítrico procedente del canal anular 38 externo al canal anular 37 interno. En la zona 39 existe, en virtud de la elevada sección transversal libre de la tubería, una elevada presión y se produce una mezcladura a fondo de oxígeno y solución con contenido en ácido nítrico. Óxidos de nitrógeno (predominantemente NO) presentes en la solución reaccionan con oxígeno y agua para dar ácido nítrico. De este modo, la concentración del ácido nítrico al recorrer la tubería ascendente 21 asciende hasta alcanzar la torre de absorción 4. Con el fin de aumentar el tiempo de contacto de los participantes en la reacción y de poder disolver en la medida de lo posible por completo el oxígeno, el tramo de la tubería ascendente 21 que se une aguas abajo al embudo de flujo 36 puede estar dotado de una sección transversal ensanchada, con el fin de ralentizar en esta zona la velocidad de flujo de la solución con contenido en ácido nítrico. Sistemas de inyección, tal como el dispositivo de inyección 30 aquí esquematizado, en la tubería ascendente 21 pueden estar previstos, por lo demás, en todas las tuberías ascendentes 12, 14, 21 y la tubería de evacuación 16 en las que solución con contenido en ácido nítrico es transportada al espacio superior de una torre de absorción 4, 5. Un sistema de inyección como el dispositivo de inyección 30 aquí esquematizado puede estar dispuesto, por lo demás, también en una tubería de baipás (aquí no mostrada) que se desvía delante de una tubería ascendente 12, 14, 21. En lugar de o de manera complementaria al dispositivo de inyección 30 pueden estar previstos, sin embargo, también otros sistemas de incorporación de oxígeno, por ejemplo un dispositivo de perlado, mediante el cual se incorpora el oxígeno en forma de pequeñas burbujas de gas en la solución con contenido en ácido nítrico que se encuentra bajo presión.

Además, en una de las tuberías ascendentes 12, 14, 21 puede estar previsto, aguas abajo del dispositivo de inyección, un catalizador, por ejemplo un catalizador de metal, mediante el cual se favorezca la oxidación de los óxidos de nitrógeno presentes en la solución con contenido en ácido nítrico. Un catalizador de este tipo puede estar previsto, por ejemplo, en un anillo de Raschig (aquí no mostrado) en el recorrido de flujo de la solución con contenido en ácido nítrico.

La invención es adecuada, en particular, también para el reequipamiento en instalaciones antiguas que habitualmente trabajan con columnas de absorción, cuya presión de trabajo se encuentra en el intervalo de presión bajo y medio, es decir, en aproximadamente 1 a 5 bares(g). La presente invención se puede emplear, sin embargo, asimismo para el reequipamiento de instalaciones de alta presión y presión dual. En este caso, se podría acceder a concentraciones de NO_x incluso aún claramente menores en el gas de escape, con lo cual los costos de funcionamiento de las instalaciones de desnitrificación se podrían reducir claramente o su empleo se podría evitar incluso en su totalidad. En este caso, pueden resultar ahorros de costes esenciales mediante el ahorro de amoníaco y/o gas natural que habitualmente se emplean para la desnitrificación como agentes reductores.

Lista de símbolos de referencia

1. instalación de producción
2. instalación de combustión de amoníaco
3. condensador
4. torre de absorción
5. torre de absorción
6. columna de blanqueo
7. --

- 8. tubería de alimentación de medio refrigerante
- 9. tubería de evacuación de medio refrigerante
- 10. --
- 11. tubería de alimentación de gas
- 5 12. tubería ascendente
- 13. dispositivo de transporte
- 14. tubería ascendente
- 15. dispositivo de transporte
- 16. tubería de evacuación
- 10 17. tubería de evacuación de producto
- 18. tubería
- 19. tubería de evacuación de gas
- 20. tubería de alimentación de agua
- 21. tubería ascendente
- 15 22. dispositivo de transporte
- 23. tubería de gas de escape
- 24. tanque
- 25. vaporizador de aire
- 26. tubería de oxígeno
- 20 27. tubería de oxígeno
- 28. tubería de oxígeno
- 29. tubería de oxígeno
- 30. dispositivo de inyección
- 31. miembro de bloqueo
- 25 32. válvula
- 33. tramo delantero
- 34. desembocadura
- 35. muelle de retroceso
- 36. embudo de flujo
- 30 37. canal anular interno
- 38. canal anular externo
- 39. zona
- 40. flecha

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ácido nítrico, en el que
 - a. en una instalación para la combustión de amoníaco (2) se hace reaccionar amoníaco con oxígeno para dar óxidos de nitrógeno y vapor de agua,
 - 5 b. los óxidos de nitrógeno y el vapor de agua de la etapa (a.) se enfrían en un condensador (3) a una temperatura a la que se condensa el vapor de agua, en donde los óxidos de nitrógeno reaccionan en parte con el vapor de agua condensado y oxígeno para dar una solución con contenido en ácido nítrico y permanecen en parte en una mezcla gaseosa con contenido en óxido de nitrógeno,
 - 10 c. la mezcla gaseosa con contenido en óxido de nitrógeno de la etapa (b.) se aporta a una torre de absorción (4, 5) en la que se pone en contacto con agua y oxígeno, en donde la mezcla gaseosa con contenido en óxido de nitrógeno reacciona con el agua y el oxígeno, al menos en parte, bajo la formación de una solución acuosa con contenido en ácido nítrico, que se acumula en el fondo de la torre de absorción (4, 5),
 - 15 d. la solución con contenido en ácido nítrico de la etapa (b) y/o la solución con contenido en ácido nítrico de la etapa (c.) se retira del fondo de la torre de absorción (4, 5) o bien del condensador (3), se comprime mediante un dispositivo de transporte (13, 15, 22) y, a continuación, se aporta a través de una tubería ascendente (12, 14, 21) a una zona superior de la torre de absorción (4, 5),
caracterizado por que
 - 20 e. la solución con contenido en ácido nítrico de la etapa (b,) y/o de la etapa (c.) se comprime y se introduce oxígeno en una zona inferior geodética de la o las tuberías ascendentes (12, 14, 21) que conducen la solución con contenido en ácido nítrico de la etapa (b,) y/o de la etapa (c.) aguas abajo del dispositivo de transporte (13, 15, 22).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución con contenido en ácido nítrico se lleva a una presión de al menos 4,5 bares(g) antes de la aportación del oxígeno.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el oxígeno introducido en las tuberías ascendentes (12, 14, 22) se aporta en estado licuado o gaseoso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el oxígeno introducido en las tuberías ascendentes (12, 14, 22) se aporta con una temperatura por debajo de la temperatura ambiente, preferiblemente por debajo de 0°C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que de la solución con contenido en ácido nítrico se deriva una corriente parcial, la cual se comprime y se enriquece con oxígeno y, a continuación, se aporta a la corriente principal de la solución con contenido en ácido nítrico antes de su aportación al espacio superior de la torre de absorción (4, 5).
6. Instalación de producción para la preparación de ácido nítrico,
con una instalación para la combustión de amoníaco (2) para la reacción de amoníaco con oxígeno para dar
35 óxidos de nitrógeno y vapor de agua,
con un condensador (3) unido con la instalación para la combustión de amoníaco (2) para enfriar los productos de reacción procedentes de la instalación para la combustión de amoníaco (2) a una temperatura por debajo de la temperatura de condensación de agua,
con al menos una torre de absorción (4, 5) dispuesta aguas abajo del condensador (3), para el lavado con agua de
40 la mezcla gaseosa que resulta en el condensador (3),
con al menos una tubería ascendente (12, 14, 21) para aportar una solución con contenido en ácido nítrico procedente del condensador (3) o procedente de la zona del fondo de la torre de absorción (4, 5) o de las torres de absorción (4, 5), que está dotada de un dispositivo de transporte (15, 22, 13) y que desemboca en una zona superior de la torre de absorción (4, 5) o de una de las torres de absorción (4, 5),
45 caracterizada por que
está prevista al menos una tubería de alimentación de oxígeno (26, 27, 28, 29) conectable con una fuente (24) para oxígeno, que desemboca en un dispositivo de introducción (30) dispuesto junto a una zona geodéticamente inferior de la tubería ascendente (12, 14, 21), aguas abajo del dispositivo de transporte (15, 22, 13) en la tubería ascendente (12, 14, 21), en donde el dispositivo de introducción (30) está dispuesto a la altura o por debajo de la altura del fondo de la torre de absorción (4, 5), en cuya zona superior desemboca la tubería ascendente (12, 14, 21).
- 50 7. Instalación de producción según la reivindicación 6, caracterizada por que la tubería ascendente (12, 14, 21) comprende una tubería de baipás en la que desemboca la tubería de alimentación de oxígeno (26, 27, 28, 29).

- 5 8. Instalación de producción según la reivindicación 6 o 7, caracterizada por que en la tubería ascendente (12, 14, 21) está previsto un dispositivo para el aumento de la presión, mediante el cual la presión puede ser llevada en la tubería ascendente (12, 14, 21) o bien en la tubería de baipás a un valor que es superior a la presión hidrostática necesaria para el transporte de la solución con contenido en ácido nítrico hacia la parte superior de la torre de absorción (4, 5).
9. Instalación de producción según las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada por que el dispositivo de introducción (30) está dotado de una válvula de presión (32) para establecer una sobrepresión mínima del oxígeno en la tubería de alimentación de oxígeno (26, 27, 28, 29) con respecto a la presión en la tubería ascendente (12, 14, 21).
- 10 10. Instalación de producción según las reivindicaciones 6 a 9, caracterizada por que el dispositivo de introducción (30) está dotado de un tramo final que desemboca esencialmente en el centro de la sección transversal de la tubería ascendente (12, 14, 21), y en la zona (39) delante del orificio de desembocadura del dispositivo de introducción (30) está previsto un tramo de mezcladura para la mezcladura a fondo de oxígeno y solución con contenido en ácido nítrico.
- 15 11. Instalación de producción según las reivindicaciones 6 a 10, caracterizada por que el dispositivo de introducción (30) y/o los tramos de la tubería ascendente (12, 14, 21) dispuestos aguas abajo del dispositivo de introducción (30) o en la tubería de baipás, en la que desemboca la tubería de alimentación de oxígeno (26, 27, 28, 29) están dotados de un catalizador para favorecer la reacción de los óxidos de nitrógeno presentes en la solución con contenido en ácido nítrico con el oxígeno introducido.
- 20 12. Instalación de producción según la reivindicación 11, caracterizada por que el catalizador está presente en forma de un medio aplicado de forma finamente distribuida sobre un cuerpo hueco cerámico sinterizado.
13. Instalación de producción según la reivindicación 11 o 12, caracterizada por que el catalizador está presente en un relleno de cuerpos a granel en la tubería ascendente (12, 14, 21) o en la tubería de baipás, en la que desemboca la tubería de alimentación de oxígeno (26, 27, 28, 29).

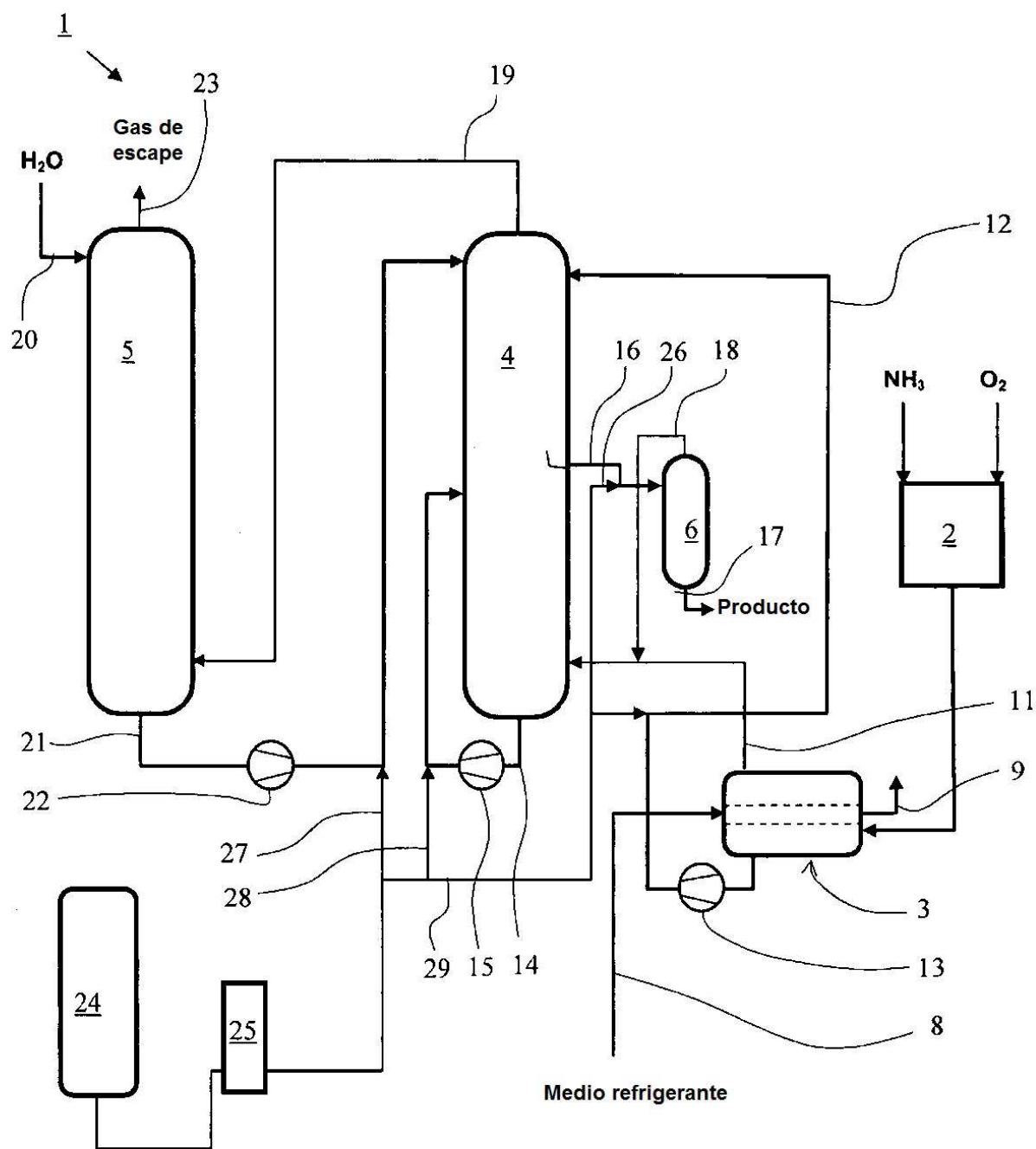


Fig. 1

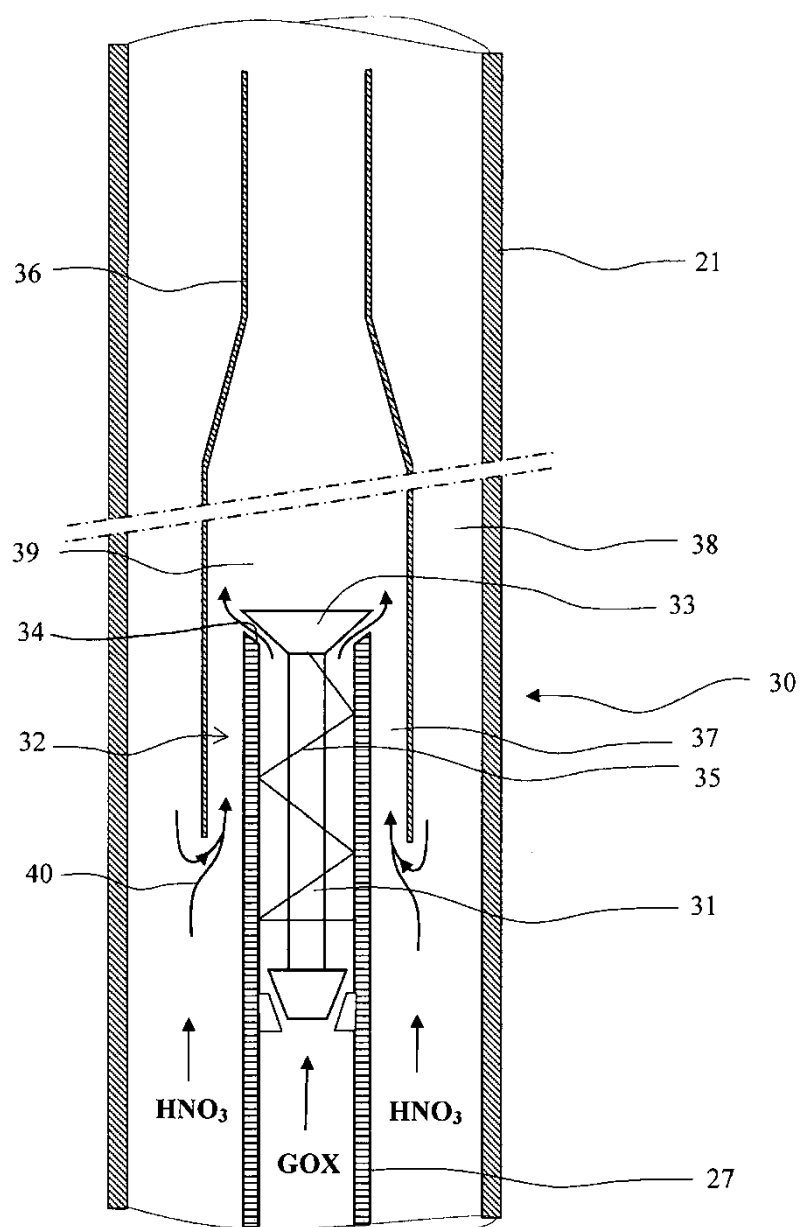


Fig. 2