



Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor I. G. F a r b e n - i n d u s t r i e A k t i e n g e s e l l e s c h a f t, residente en Frankfurt am Main (Alemania), por "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR, POR LAVADO QUÍMICO, ÁCIDOS GASIFORMES DÉBILES DE GASES", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

Es conocido el método de separar de gases ácidos gasiformes débiles, tratándo los gases con líquidos lavadores de reacción alcalina los cuales pueden volver a regenerarse por simple caldeo. Como líquidos lavadores de esta clase, se han propuesto por ejemplo bases orgánicas, como alquilolaminas, alquiloliminas, alquilonopolianinas, etcétera, que pertenecen a los más diversos tipos. Las bases de esta clase tienen el inconveniente de que siempre poseen cierta volatilidad y, aunque sea sólo en pequeñas cantidades, escapan con el vapor de agua empleado generalmente para la regeneración. Frente a esto, supone un progreso el empleo de sales de reacción alcalina de ácido orgánicos débiles, especialmente sales de ácidos aminocarbónicos. Estas sales no son prácticamente volátiles y poseen un poder de absorción más fuerte que las bases orgánicas, y también que las sales alcalinas, de ácidos inorgánicos débiles, propuestas ya para la purificación de los gases. Un pequeño inconveniente de estas sales, por ejemplo de los aminocarbonatos se encuentra, sin embargo, en la circunstancia de que al fijar enérgicamente ácidos débiles gasiformes, especialmente carbónico, tienen tendencia a producir separaciones de cuerpos sólidos.



20 Ahora bien, se ha descubierto que, en la purificación de los gases con líquidos lavadores de reacción alcalina, se obtienen resultados muy buenos cuando se emplean disoluciones de sales de aquellos amino o imino-ácidos, que se derivan de una amina primaria
25 secundaria o terciaria que contiene por lo menos dos átomos de nitrógeno.

Como aminoácidos se emplean sustancias de las más diversas clases.

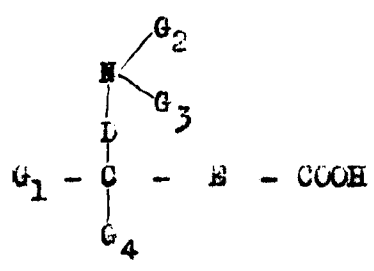
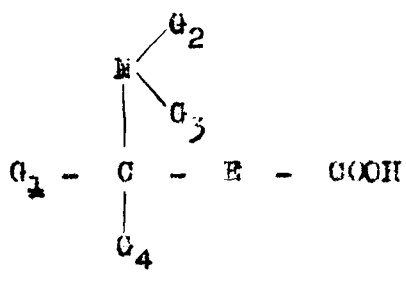
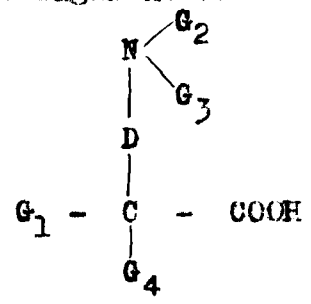
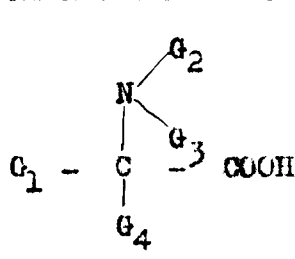
30 Como ya se ha indicado, las aminas, de las que se derivan los ácidos, pueden ser primarias, secundarias y terciarias. Las aminas en cuestión más sencillas, son aquellas en las que a uno o dos átomos C se enlazan dos o varios átomos N o en las que se unen entre sí varios átomos N, como la hidracina. La amina más importante de esta clase es la etilenodiamina y sus polímeros, especialmente la dietilenotriamina, la trietilenotetramina y la tetraetilenopentamina. Las más eficaces son, por regla general, aquellas
35 aminas que por 1 átomo N contienen los menos posibles átomos C; pero a veces también las cadenas más largas, como por ejemplo en el diaminopropano, diaminobutano o diaminopentano, ofrecen ventajas, por ejemplo cuando se requiere una volatilidad muy pequeña o
40 cuando conviene la solubilidad en aceites.

Los ácidos pueden derivarse, de cualquier forma, de estas aminocombinaciones. Por ejemplo, convienen los ácidos carboxílicos, que se derivan de los ácidos monobásicos de la serie alifática, como el ácido acético, el propiónico o butírico, o de ácidos bi
45 o polibásicos, por ejemplo el malónico, el succínico o sus homólogos, o el ácido tricarbálico, o de mono a de polioxácidos, como el ácido láctico, el β -oxibutírico, el tartárico o el cítrico, o de ácidos cetónicos, como el pirúvico, o de ácidos no saturados como el maléico. También pueden emplearse aminoácidos que
50 contienen ya un grupo amino sencillo o sustituido, sirviendo de sustancias fundamentales para los ácidos que se han de emplear según el invento. También pueden derivarse de combinaciones aro-



máticas, los ácidos utilizados según el presente invento. En este caso pueden, por ejemplo, contener, en el anillo o en una cadena lateral, un grupo COOH o también un grupo, sulfo u otro de ácido inorgánico. De igual manera, las sustancias en cuestión pueden derivarse de aminas aromáticas, pudiendo el grupo amino hallarse tanto en el anillo como también en una cadena lateral. También los ácidos utilizados pueden derivarse de oxiácidos, como el salicílico, o de ácidos halogenados, como el ácido clorbenzónico. Además, todas estas sustancias pueden poseer varios núcleos, como la naftalina o el antraceno.

En general los ácidos pueden derivarse tanto de combinaciones acíclicas como también de iso o de heterocíclicas, con uno o varios anillos. Son especialmente adecuados aquellos ácidos que corresponden a una de las fórmulas siguientes:



en las que

G₁ y G₂: hidrógeno o un grupo de hidrocarburos, que también, puede contener un grupo oxi o un grupo amino primario, secundario o terciario, o un grupo carboxilo o varios de estos grupos:

G₂: un grupo de hidrocarburo, que, también, puede contener un grupo oxi o un grupo amino, primario, secundario o terciario, o un grupo carboxilo o varios de estos grupos:

G₄: hidrógeno o un grupo alifático de hidrocarburo, que, también, puede contener un grupo oxi o un grupo amino, pri-

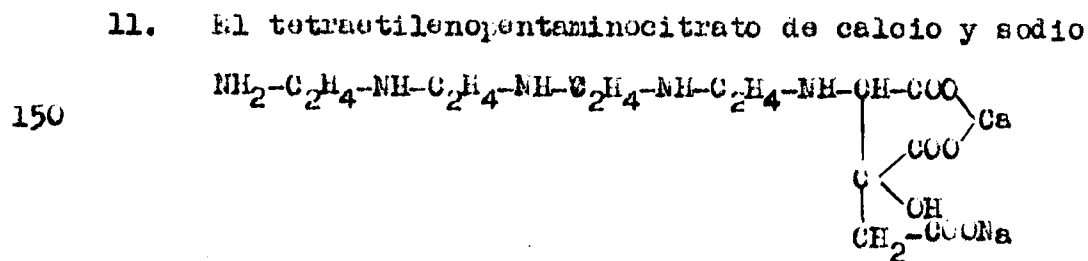
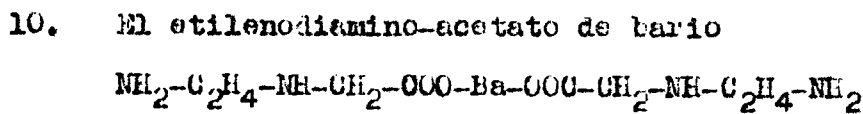
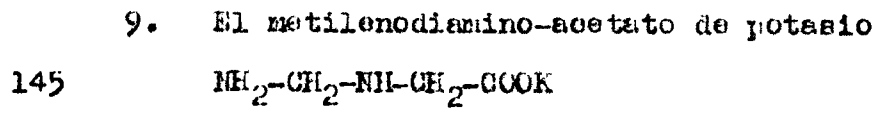
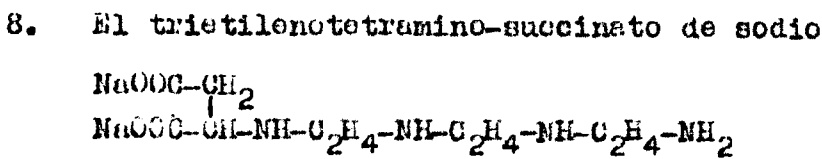
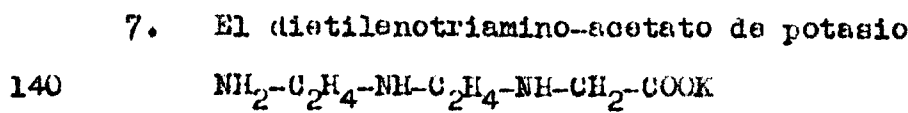
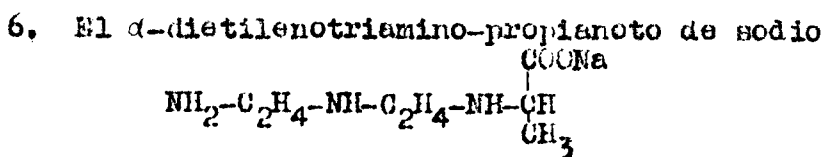
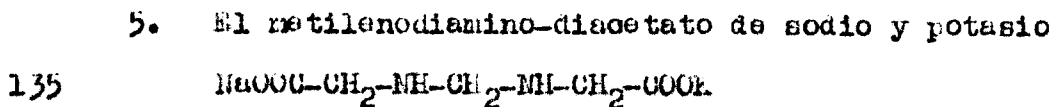
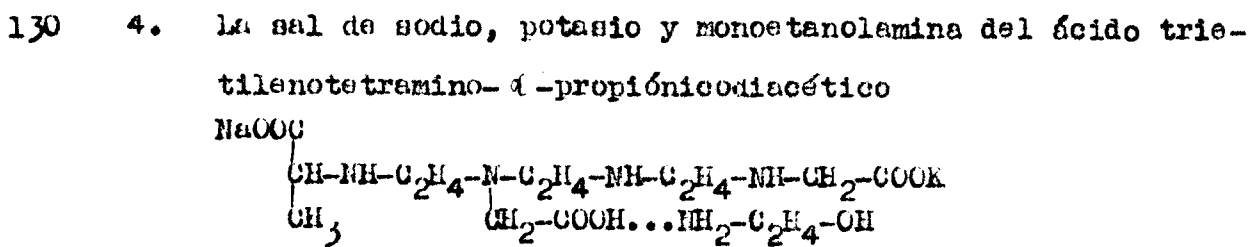
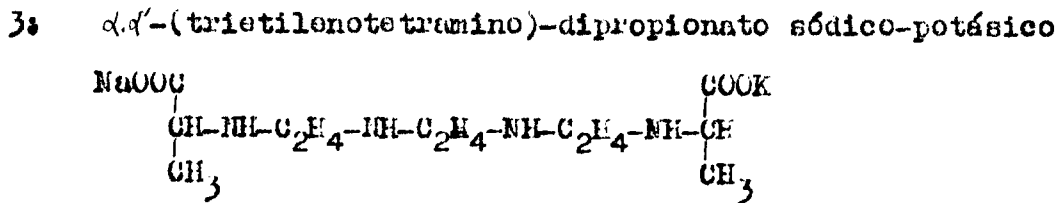
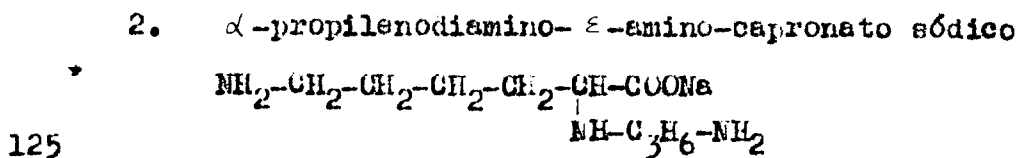
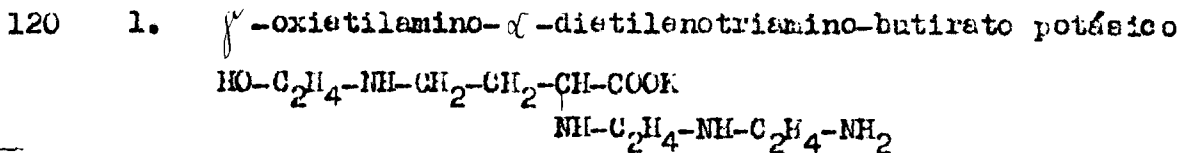


mario, secundario o terciario o un grupo carboxilo o varios de estos grupos.

90 D y E: un grupo de hidrocarburo, que, también, puede contener un grupo oxi o un grupo amino primario, secundario o terciario, o un grupo carboxilo o varios de estos grupos; pudiendo entre los grupos G_1, G_2, G_3, G_4, E y D existir, en cualquier forma, cierres anulares.

95 Según el invento, estos ácidos se emplean en forma de sus sales. Para formar la sal pueden utilizarse todas las bases inorgánicas u orgánicas que no se precipitan durante el lavado de los gases ni en la regeneración subsiguiente, y, por ello, producen perturbaciones. Por ejemplo, las sales de plomo o de otros metales pesados no pueden utilizarse cuando se ha de separar ácido sulfhídrico, pues se precipitan sulfuros, que al calentar no vuelven a disolverse. Pueden, por ejemplo, emplearse sales de bases débiles inorgánicas u orgánicas, por ejemplo de magnesio o de cinc. En general, se recomienda emplear sales de bases lo más energicas posibles. Se prestan especialmente para esto los álcalis y los térreo-
100 alcalinos, en especial el potasio o el sodio, aunque también pueden utilizarse bases orgánicas energicas, especialmente con varios átomos N, por ejemplo el hidróxido de tetrametilamonio, la etilendiamina o etanolamina. Si el ácido contiene varios grupos ácidos, entonces las bases unidas a los distintos grupos ácidos pueden
105 ser diversas; así, por ejemplo, pueden substituirse entre sí el potasio y el sodio, y, también, una base inorgánica con una orgánica, o las orgánicas entre sí. Cuando para la formación de la sal se emplean bases orgánicas, puede, también, en ciertas circunstancias, entrar un cierre anular entre esta base y el ácido.

115 En qué forma tan múltiple pueden variar las substancias empleadas según el presente invento, podrá verse por el siguiente cuadro que contiene algunas sales adecuadas, principalmente aquellas derivadas de los miembros más sencillos de la serie de los ácidos grasos y de la etilendiamina y sus polímeros:





12. El etilenodiamino-malato de potasio y sodio

$$\begin{array}{c} \text{KOOC}-\text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{NaOOC}-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2 \end{array}$$
13. El trietilenotetramino-diacetato de sodio
 155
$$\text{NaOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COONa}$$
14. El dietilenotriamino-triacetato de sodio

$$\begin{array}{c} \text{NaOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COONa} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{COONa} \end{array}$$
15. El etil-etilenodiamino-diacetato de sodio
 160
$$\begin{array}{c} \text{NaOOC}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COONa} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
16. El trietilenotetramino-acetato de sodio

$$\text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COONa}$$
17. La sal monosódica de la N-(β -ácido hidracrílico)-N'-(etil)-
 165 N'-(ácido aminoacético)-hidracina

$$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COONa} \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$$
18. El dietilenotriamino-oleato de potasio
 170
$$\text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOK}$$
19. El μ -diptilenotriamino-benzoato de potasio

$$\text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK}$$
20. El (etilenodiamino)-oxiacetato de potasio
 175
$$\text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOK}$$
21. El β -metilenodiamino-lactato de sodio

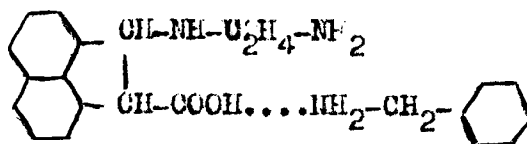
$$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COONa}$$
22. El etilenodiamino- β -metilamino-hidracrilato de sodio
 180
$$\text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COONa}$$
23. El 3-(dietilenotriamino) antraceno-2-carboxilato de sodio

$$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ | \\ \text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2 \end{array}$$



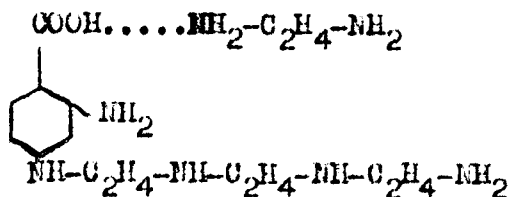
24. La sal bencilamínica del ácido etilenodiamino-acenafteno-carbónico

185



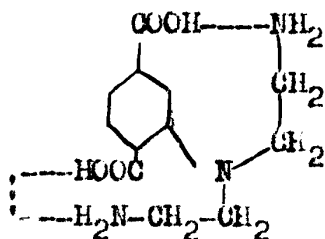
25. La sal etilenodiamínica del ácido trietilenotetraminoantra-nílico

190



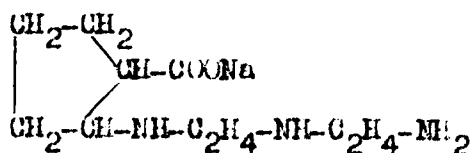
26. El ácido dietilenotriamino-tereftálico

195



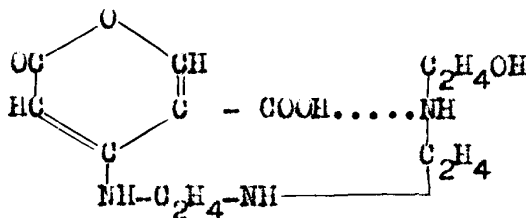
27. El dietilenotriamino-ciclopentano-carboxilato de sodio

200



28. La combinación, originada por cierre del anillo, con eliminación de agua, de la sal dietanolamínica del ácido etileno-diamino cumálico

205



Pueden también emplearse substancias en las que a los átomos de N no se unen ya átomos de hidrógeno, sino sólo grupos alquilo y similares. Pueden obtenerse por síntesis eligiendo las combinaciones adecuadas o, también, por alteración posterior de los cuerpos no sustituidos, por ejemplo por metilación según los métodos conocidos.

210



215 Los diversos individuos químicos pueden utilizarse tanto por
sí solos como también en mezcla recíproca. También pueden emplear-
se en mezcla con otros medios lavadores, especialmente disolucio-
nes de bases orgánicas y/o de sales de reacción básica de otros
ácidos. Junto con las sustancias según el presente invento pue-
220 den también hallarse presentes simultáneamente en la disolución
sales de reacción básica de ácidos orgánicos sencillos o el
fosfato potásico terciario, el metaborato potásico y otras subs-
tancias análogas de reacción básica.

Por efecto del gran número de sustancias utilizables según
225 el invento, pueden prepararse disoluciones de cualquier carácter
básico y obtenerse, en la forma que se quiera, gradaciones suaves
en la basicidad de las disoluciones. En efecto, eligiendo los di-
versos componentes, se tiene la posibilidad de aumentar o dismi-
nuir la basicidad y de variar en la forma requerida el poder de
230 fijación de la disolución para los ácidos gasiformes débiles. Por
ejemplo, cuando se parte de oxácidos polibásicos más enérgicos,
como el ácido tartárico y cítrico, se pueden obtener disoluciones
de reacción básica más débil que cuando, empleando la misma amina
y la misma base generadora de la sal, se parte de un aminoácido,
235 como la alanina. Las sales térreocalcalinas reaccionan más débil-
mente básicas que las alcalinas, y las demás sales de los ácidos
inorgánicos también más débilmente que las térreocalcalinas. Tam-
bién la elección de un ácido aromático, especialmente de un ácido
polinuclear, debilita el carácter básico de la disolución. Estas
240 diferencias, entre las diversas sustancias, pueden ser importan-
tes cuando haya que separar entre sí, por lavado, ácidos gasifor-
mes débiles, de diversa intensidad. Así por ejemplo, en una mezcla
de gases de humos que contiene anhídrido sulfuroso y anhídrido
carbónico, una disolución de carácter básico débil absorberá sólo
245 el anhídrido sulfuroso y dejará el anhídrido carbónico inalterado
en el gas, anhídrido que luego se podrá eliminar con una disolu-
ción fuertemente básica en un segundo lavado.



Las concentraciones de los líquidos lavadores, pueden escogerse como se quiera y se regulan en primer lugar según las condiciones óptimas para el lavado del gas. Por regla general, son las más favorables las concentraciones de 25-40%. Pero tratándose de cuerpos difícilmente solubles, pueden producir una actuación muy favorable otras concentraciones más bajas, y si se trata de cuerpos fácilmente solubles otras concentraciones más altas. También puede elegirse la concentración atendiendo al material de los aparatos, para evitar ataques de este material que pudieran presentarse con determinadas concentraciones.

Según el presente procedimiento, pueden, prácticamente purificarse de ácidos débiles y gasiformes todos los gases industriales. En primer lugar, señalaremos los gases de destilación de carbonos y similares (gases de los hornos de coque, gas del alumbrado o gas de baja destilación), gases minerales, mezclas gaseosas, como las originadas por reacción de los carbonos o hidrocarburos con aire, oxígeno o vapor de agua, (por ejemplo gas de gasógeno o gas de agua), gases de la disociación térmica de hidrocarburos (por ejemplo gases del cracking) o gases residuales de la hidrogenación a presión, y, finalmente, también gases de humos u otros gases de combustión. Por los medios lavadores, pueden separarse, según el presente invento, también aquellos gases, que junto con ácidos débiles gasiformes, contienen amoníaco, pudiéndose a veces fijar, total o parcialmente, por los medios lavadores, el mismo amoníaco.

Los aparatos, en que se realice el lavado de los gases, pueden escogerse como se quiera. Así puede trabajarse en torres de lavado que tengan la carga que se quiera, o con lavadores movidos mecánicamente, como desintengradores, lavadores Feld o Ströder. La duración del tratamiento de los gases y las demás condiciones del lavado, como la cantidad de disolución, división de ésta y la temperatura, se deberán regular según la naturaleza del gas que se haya de lavar. Para lavar o separar por lavado el ácido



sulfhídrico, se necesita, en general, sólo un tiempo brevísimo de contacto, mientras que la separación, por lavado, del ácido carbónico requiere tiempos de contacto considerablemente más prolongados. De esta forma, pueden lavarse dos gases muy separados uno de otro, caso de que fuese necesario.

Para la eliminación del anhídrido carbónico, conviene, además, mantener la disolución a una temperatura elevada, preferentemente entre 45 y 55°C. A parte de que la absorción del anhídrido carbónico es más rápida, se tiene también entonces la ventaja termotécnica de que a cada nueva circulación de la disolución se ahorra el tener que calentar hasta esta temperatura.

La presión, bajo la cual los gases se separan por lavado, puede oscilar dentro de los límites que se quiera. Si los gases se encuentran a presión elevada, entonces es, naturalmente, lo mejor efectuar el lavado a esta presión. Aun cuando gases de presión ordinaria puedan someterse, para el lavado, a una variación de presión, en general éste se realizará en las condiciones más ventajosas, a la presión que en el momento se tenga.

Para la regeneración de los líquidos lavadores, se recomienda aprovechar, mediante cambiadores térmicos, el calor contenido en la disolución caliente expulsada. Por lo demás, la regeneración puede hacerse como se quiera y según todos los métodos conocidos. Pueden emplearse todos los aparatos conocidos, como torres y columnas de expulsión. La regeneración de la disolución puede, además, favorecerse por la evacuación rápida de los gases liberados, por ejemplo conduciendo en contra de la disolución descendente vapor o un gas puro, por ejemplo nitrógeno. La expulsión puede también realizarse o favorecerse mediante vapores de sustancias orgánicas, como derivados clorados de la parafina o benzol. También, para expulsar de la disolución los últimos restos de un gas absorbido, puede conducirse en dirección contraria otro gas, por ejemplo anhídrido carbónico, el cual a su vez se absorbe hasta cierto grado. Para calentar la disolución, pueden servir las fuen-



315

tes de calor que se quisieran, por ejemplo caldeo directo o indirecto con vapor, vapor de escape, fuego directo, gases calientes, como gases de la combustión u otros medios calientes. También puede escogerse como se quiera la presión en la regeneración.

320

Para ácidos gasiformes difíciles de expulsar, se recomienda trabajar bajo presión, pues así se eleva el punto de ebullición de las disoluciones, y se realiza la separación más rápida de los ácidos débiles y gasiformes. También puede hacerse la expulsión a presión reducida y a temperatura correspondientemente reducida.

325

Para retener cualesquiera trazas de lavadores básicos arrastrados, se recomienda procurar separar bien los vapores salientes y las porciones básicas, eventualmente arrastradas, devolverlas al líquido lavador.

330

Como disolventes de las sustancias empleadas, según el invento, pueden utilizarse medios acuosos y no acuosos. Los disolventes no acuosos y no hidratantes, pueden aprovecharse también para efectos especiales, por ejemplo para la eliminación simultánea de ácidos débiles gasiformes y de combinaciones orgánicas muy volátiles, por ejemplo benzol. Pueden también emplearse cualesquiera mezclas de disolventes no hidratantes.

335

Los aparatos utilizados para el lavado y regeneración del líquido lavador pueden hacerse preferentemente de los metales corrientes en la industria. Muchas veces se recomienda revestir los aparatos de mortero, piedras y mástico inatacables por los ácidos o cubiertas de madera para lograr una mayor protección del metal, ante todo contra los influjos mecánicos. En general,

340

pueden emplearse aparatos de hierro, en especial cuando se separa por lavado el ácido sulfhídrico, que aparentemente ejerce cierta acción protectora sobre el material de los aparatos. En otros casos, se usará, con ventajas, el aluminio. Pueden también utilizarse las aleaciones conocidas en la industria, por ejemplo silumin o acero V_2A .

345

Constituye una especial ventaja del presente procedimiento



el que no se presenten, o sólo en un grado muy pequeño, separaciones de sustancias sólidas, durante el lavado de los gases y durante la regeneración de los líquidos lavadores, de suerte que, aun cargando fuertemente el líquido lavador con ácido sulfhídrico, carbónico o prúsico, no haya que temer obturaciones u otras perturbaciones mecánicas en los aparatos. Es otra ventaja el elevado poder de absorción de las disoluciones, el cual debe, en parte, atribuirse a que las disoluciones son menos viscosas y más fluidas y, por eso, pueden emplearse en concentración relativamente elevada. Así por ejemplo, el dietilenotriamino^{tri}acetato de sodio puede emplearse en disolución al 45%.

EJEMPLO 1.

En un aparato lavador, se encuentre una disolución al 45% de dietilenotriaminodiacetato de sodio, que se ha regenerado por ebullición enérgica, (densidad 1,255). A 20°C se hacen pasar por los aparatos, por hora y por litro de la disolución, 300 litros de un gas residual de la hidrogenación del lignito, que contiene 8,5% H₂S (122 gr./m³) y 1,46% CO₂, separándose, en la primera hora, del H₂S próximamente el 98%, y del CO₂ próximamente el 72%. La disolución puede regenerarse, en la forma conocida, por simple caldeo.

EJEMPLO 2.

Para el lavado de un gas con 7% de ácido sulfhídrico, se emplea un aparato en el que el gas se hace pasar en burbujas finísimas a través de una disolución estacionaria. Con una carga de 1 m³ de una disolución al 42% de dietilenotriaminodiacetato de sodio-monoacetato de potasio (densidad 1,220) se separa, por lavado, el ácido sulfhídrico con una velocidad del gas de 300 m³ por hora. Después que se ha agotado el poder absorbente de la disolución, se la puede regenerar, por caldeo, en la forma conocida.

EJEMPLO 3.

En un aparato lavador como en el ejemplo 2, se purifica



380 un gas del anhídrido carbónico, del que contiene 5%. Como líquido
lavador sirve una disolución al 30% de trietilenotetraminodiacetato
de sodio, que tiene un peso específico de 1,20. Con una carga de
1 m³ de disolución bien hervida y un paso de 300 m³ de gas por
hora se elimina el anhídrido carbónico, a una temperatura de absor-
ción de 20°C. La regeneración del líquido lavador se realiza por
385 simple caldeo inyectando vapor.

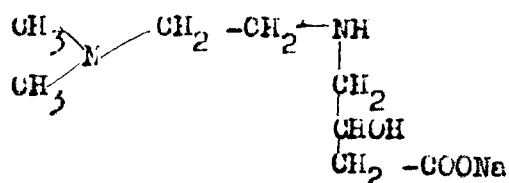
EJEMPLO 4.

Una instalación industrial de lavado con una cámara lavadora
de 1,96 m³ se sirve con una disolución al 40% de trietilenotetra-
390 minomonoacetato de potasio (densidad 1,141). El gas que se ha de
lavar contiene 28,2% CO₂. La torre de lavado se riega por hora con
1,5 m³ de disolución, a 50°C, mientras que, en contra de la diso-
lución disolvente, se hacen pasar por hora 168 m³ del gas, y se
purifican hasta un contenido final de 0,5% CO₂. En el tercio infe-
395 rior la torre se riega más intensamente, volviendo a bombear la di-
solución atravesada ya por la torre en una cantidad de 10 m³ por
hora. Con esta disposición, la disolución semisaturada ya en la
parte superior de la torre se pone en contacto con nuevo gas rico
en anhídrido carbónico, saturándose hasta el grado más elevado.
400 Con una carga de 52,7 vol. de CO₂ por vol. de disolución, marcha
a través del cambiador térmico al recipiente de cocción, donde se
regenera y lo abandona con un contenido gaseoso de 21 vol. de CO₂
por vol. de disolución y se torna al ciclo para el nuevo lavado
del gas.

EJEMPLO 5.

En el aparato lavador descrito en el ejemplo 2, se purifica,
del anhídrido carbónico, un gas que lo contiene en la proporción
de 5%. Como líquido lavador sirve una disolución al 30% de dimetil-
etilenodiaminooxipropionocarbonato de sodio.

410





445

caracterizado por que los ácidos se derivan de la etilendiamina o de sus polímeros o derivados.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado por que la base de la sal es un álcali o un metal térreoalcalino o una base orgánica enérgica, preferentemente una con varios átomos de nitrógeno.

Esta Patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR, POR LAVADO QUÍMICO, ÁCIDOS GASIFORMES DÉBILES DE GASES", como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 4 de Abril de 1936.