

P - 8380

A. Nr: 3121



1950

194577

194577

18 SEP. 1950

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GESELLSCHAFT FÜR LINDE'S EISMASCHINEN A.G. y de LURGI GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK m.b.H., entidades alemanas, establecidas la 1ª en Höllriegelskreuth, cerca de Munich, y la 2ª en Frankfurt a.M., ambas en Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA
DEPURACION DE GASES".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

en la depuración de gases que deben ser empleados, por ejemplo, para fines de síntesis, como la del metanol, del amoníaco, de hidrocarburos, así como para fines



1950

194577

de calentamiento, por ejemplo, el gas del alumbrado, para fuerza motriz, motores de gas y similares, se plantean diversos requisitos, según la composición del gas y según su finalidad de empleo, con respecto al carácter completo de la separación de las sustancias impurificadoras, especialmente compuestos de azufre, formadores de resinas, dióxido de carbono, etc. En lo que respecta al grado de pureza, estos requisitos son especialmente severos cuando el gas depurado debe ser empleado para procesos químicos, por ejemplo, para la formación sintética de hidrocarburos según la síntesis de Fischer-Tropsch o síntesis similares. En estos casos, el gas depurado no debe retener ningún formador de resina y sólo un contenido residual de 0,1 grs. de compuestos de azufre por 100 m³ n.

Para su depuración se precisaba hasta ahora un empleo considerable de procesos y aparatos, necesitándose por lo general una depuración basta en la cual se trabajaba con limonita, una depuración fina, en la cual las combinaciones orgánicas de azufre eran destruidas y separadas a temperatura elevada en presencia de un catalizador, así como, finalmente, una instalación de carbón activado, en la cual se retiraban por adsorción los formadores de resinas. Si el dióxido de carbono debía ser separado también de los gases, por ejemplo, para elevar el poder calorífico de gases de caldeo o para evitar, en los procesos de síntesis, el peligro de la separación del carbón sobre el catalizador y aumentar la concentración del gas de síntesis



1950

194577

5 en componentes activos, era necesario hasta ahora un lavado adicional con agua a presión, en el cual el dióxido de carbono era separado por lavado con agua a presión. Tales instalaciones no sólo son costosas, sino que requieren mucho espacio y necesitan mucho personal de servicio.

10 Se han separado ya por enfriamiento a baja temperatura componentes de elevado punto de ebullición de los gases, por ejemplo, bencol del gas de hornos de coque, pero en dicho proceso es prácticamente imposible separar por completo impurezas de muy bajo punto de ebullición. Por esta razón parecía inútil el empleo de este principio depurador a la separación de compuestos sulfurados si se planteaban severos requisitos al grado de pureza del gas.

15 De gases que contienen combinaciones sulfuradas orgánicas y formadores de resinas, ya se han separado estos últimos lavando los gases a temperaturas bajas, preferentemente a -20 a -80°C , con alcoholes de bajo peso molecular o líquidos similares. En estos casos, con los formadores de resinas, era separado el bencol eventualmente existente en los gases, mientras que los hidrocarburos gaseosos, como el etano y el propano, quedaban en el gas. 20 Subsiguientemente a la separación de los formadores de resina, las combinaciones sulfuradas orgánicas se separaban por medio de masas oxídicas depuradoras del gas, en caliente, es decir, a temperaturas de unos 200 a 400°C . 25

Ahora bien, se ha descubierto que de gases, especialmente de mezclas de óxido de carbono e hidrógeno,



1950

4577

que deben emplearse para los fines de síntesis más diver-
sos, o también de gases combustibles, que deben utilizar-
se como gas del alumbrado, para fuerza motriz, motores de
gas, o similares, pueden separarse las combinaciones sul-
5 furosas orgánicas, el hidrógeno sulfurado y otros componen-
tes, como el CO_2 y, caso de que existan, los formadores de
resinas, al propio tiempo y en una instalación única, en
el curso del mismo proceso de lavado y enfriamiento a baja
temperatura, especialmente por el hecho de que estos gases,
10 bajo una presión de más de 2 atmósferas, adecuadamente de
unas 8-20 atmósferas y a temperaturas de menos de -30°C , se
tratan con un líquido de lavado apropiado, por ejemplo,
metanol. Con preferencia se trabaja a temperaturas próximas
al punto de ebullición de los componentes de punto de ebu-
15 llición más bajo a separar por el lavado, a fin de manejar-
se con una cantidad lo menor posible de agente de lavado.

Ya se ha propuesto, para la depuración de
gas de carbono, lavar el gas con alcohol u otro líquido
enfriado a 0°C a una temperatura más baja, cuyo agente,
20 a tales temperaturas, impide la congelación de la humedad
separada del gas, por una parte y, por otra, disuelve las
impurezas (por ejemplo, combinaciones sulfurosas, benzol,
naftalina). Al líquido de lavado se le añaden también sus-
tancias que con él o con las sustancias a separar por la-
25 vado forman combinaciones químicas (Patente alemana No.
268.070). Con preferencia, se han empleado en este caso
temperaturas de -15 hasta -20° .



13

194577

Pero tampoco se conseguía de este modo, en condiciones económicas, una separación completa de las combinaciones sulfurosas. Esto se consigue según el invento solamente por el hecho de que los componentes indeseados, con preferencia las combinaciones sulfurosas y otros componentes de punto de ebullición bajo, como dióxido de carbono, son separados en el curso del mismo proceso de lavado y enfriamiento a baja temperatura. Por la adsorción simultánea de dióxido de carbono o similares, se favorece simultáneamente la separación de los compuestos sulfurosos, y ello de una manera considerable. Para la separación de las citadas sustancias en el curso del mismo proceso de lavado y enfriamiento a baja temperatura, son necesarias temperaturas inferiores a -30° las cuales, como es sabido, no pueden ser conseguidas, o lo son sólo con dificultad, con los agentes frigoríficos normales. Con preferencia, se trabaja a -45° hasta -75°C . Al propio tiempo, los gases están bajo presión.

Al elegir la temperatura se tendrá también en cuenta preferentemente que las pérdidas en agente lavador por evaporación en el gas depurado son despreciablemente pequeñas y que resulta supérflua una operación separada para la recuperación del agente lavador desde los gases, por lo general. Si, por ejemplo, de un gas que ha sido obtenido por gasificación de carbón y que en la forma ordinaria ha sido libertado de componentes condensables, y que está bajo una presión de 20 atm., deben separarse



184577

por lavado, prácticamente por completo, el óxido de carbono y el hidrógeno sulfurado, entonces se elige, por ejemplo, como temperatura de lavado, el punto de ebullición del hidrógeno sulfurado, es decir, unos -60°C . La cantidad de agente de lavado necesaria para ello separa del gas, además del hidrógeno sulfurado, no sólo el óxido de carbono, cuyo punto de ebullición es de -47°C , prácticamente por completo, sino también aproximadamente el 25% del dióxido de carbono contenido en el gas. Si este último, por ejemplo, para incrementar el poder calorífico del gas, debe ser separado en medida más completa, ello puede conseguirse rebajando la temperatura o aumentando las cantidades de agente lavador. Por consiguiente, en un proceso de trabajo, pueden separarse del gas las mencionadas combinaciones sulfuradas y 25% o más del ácido carbónico existente. Si de las combinaciones sulfuradas se quiere obtener dióxido de carbono libre, entonces la mayor cantidad del dióxido de carbono puede ser separada por lavado, en sí misma, en un dispositivo lavador a baja temperatura intercalado en serie a continuación.

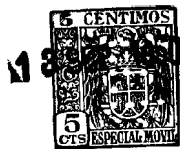
Por otra parte, es posible también y, con respecto a la cantidad necesaria de agente lavador, es especialmente ventajoso, separar la cantidad principal del dióxido de carbono en pasos lavadores a baja temperatura intercalados en serie precedentemente. En este caso se procede preferentemente de modo que el agente lavador que viene del lavador a baja temperatura que separa por comple-



194577

to las combinaciones sulfurosas, es regenerado primero de un modo incompleto, es decir, que se relaja sólo su presión, en su caso con aumento de la temperatura y entra en el paso de lavado precedente con el agente lavador que, por liberación de ácido carbónico, se ha hecho receptivo para éste. La relajación de la presión y la nueva carga del agente lavador puede repetirse reiteradamente.

Como agente lavador para la separación de combinaciones sulfurosas, formadores de resinas y ácido carbónico pueden considerarse las sustancias líquidas, preferentemente orgánicas, predominantemente las de carácter polar, cuyo punto de congelación quede por debajo de la temperatura de lavado, especialmente aquéllas que son receptivas para el agua, por ejemplo, combinaciones orgánicas oxigenadas, como alcoholes inferiores, éteres, ésteres, cetonas, ácidos o combinaciones nitrogenadas, como amoníaco, aminas, bases piridínicas y similares. Las citadas sustancias pueden utilizarse aisladamente o en mezclas apropiadas, por ejemplo, también las de combinaciones oxigenadas con combinaciones nitrogenadas, como líquido de lavado. Se puede añadir agua al agente lavador orgánico para aumentar su acción. Además de esto, pueden añadirse al agente lavador o a su mezcla con agua, también sales como sales metálicas que forman complejos, por ejemplo, sales de cobre monovalentes, que aumenten la solubilidad de todos los componentes o de un componente determinado a separar por lavado. Esto es ventajoso, por ejemplo, cuando se preten-



194577

de separar óxido de carbono u olefinas, por ejemplo, etileno.

El procedimiento es especialmente adecuado para la depuración del gas en cuanto se refiere a combinaciones sulfurosas junto con otras impurezas. Pero también se puede emplear ventajosamente para la depuración de gases exentos de combinaciones sulfurosas, por ejemplo, para la depuración del gas residual que abandona el proceso de Fischer-Tropsch, por ejemplo, para aumentar el valor calorífico por separación del CO_2 que se haya formado de nuevo durante el proceso de Fischer-Tropsch.

Para la separación de sustancias de carácter no polar, por ejemplo, de metano, los líquidos de lavado polares son menos adecuados, prefiriéndose en este caso líquidos de lavado no polares, por ejemplo, propano o butano.

La regeneración del agente lavador se realiza con preferencia por destilación y rectificación, sacándose provecho en cuanto se refiere a la economía térmica o, respectivamente, a la técnica frigorífica, de los diversos pasos del proceso.

Si el punto de ebullición del agente lavador queda entre los puntos de ebullición de las impurezas, entonces las sustancias disueltas de punto de ebullición más ligero pueden separarse por destilación, pero la separación del agente lavador de las impurezas con punto de ebullición superior precisa una sobredestilación del agen-



194577

te de lavado mismo. Si se depura en una sola fase en el lavador a baja temperatura y se efectúa la regeneración del agente lavador por destilación de las impurezas de punto de ebullición más ligero, entonces las impurezas de punto de ebullición más bajo se enriquecen en agente lavador.

El enriquecimiento tiene un límite, no obstante, porque la presión de vapor de las impurezas subsistentes en el agente lavador debe ser tan pequeño que el gas purificado pueda ser libertado todavía suficientemente de las impurezas. Una presión de vapor suficientemente pequeña de las impurezas en el agente lavador puede lograrse, por ejemplo, por el hecho de que es derivada una corriente parcial del líquido de lavado y porque de esta corriente parcial, por ejemplo, por destilación, se separan las combinaciones de punto de ebullición más alto. A continuación, la corriente parcial puede devolverse al ciclo de lavado.

Con ventaja especial pueden separarse también las impurezas de un punto de ebullición elevado mediante un lavado preliminar. Este lavado preliminar puede utilizarse, eventualmente, también a temperaturas superiores a -30°C , por ejemplo, durante el enfriamiento de los gases. Si, por ejemplo, el gas entra en el lavador de baja temperatura a -45°C , entonces el lavado preliminar se realiza durante el enfriamiento del gas desde su temperatura inicial a la temperatura de trabajo del lavador a baja temperatura de -45°C .

A causa de la baja presión de vapor de los



194577

componentes de elevado punto de ebullición del gas, por ejemplo, trefeno, butil-mercaptano, sulfuro dietílico, sulfuro de etilo y similares, sólo precisa emplearse en este lavado preliminar una cantidad relativamente muy reducida de agente lavador. Por consiguiente, la destilación de estas cantidades de agente lavador de las impurezas absorbidas de elevado punto de ebullición es menos importante y menos costosa.

Para el lavado preliminar puede utilizarse también otro agente lavador que para el lavado a baja temperatura.

El trabajo a presión ofrece, para la regeneración del líquido lavador, la ventaja de que ya por una simple relajación de la presión se separa del agente lavador una parte de las sustancias absorbidas y el calor de evaporación para ello necesario se retira en puntos apropiados del gas a depurar. Si, por ejemplo, han de retirarse cantidades relativamente grandes de dióxido de carbono, entonces el dióxido de carbono absorbido por el agente lavador en el lavador de baja temperatura, puede ponerse en libertad de nuevo, en su mayor parte, por relajación de la presión y contribuir a la generación de frío por el calor de evaporación para ello necesario.

El frío adicionalmente necesario para mantener el proceso de depuración es producido por máquinas frigoríficas de uno o más pasos. Con preferencia, se utilizan para ello máquinas frigoríficas de absorción.



104577

Las mismas ofrecen especiales ventajas económicas en la depuración de gases para la síntesis según Fischer-Tropsch, porque se puede utilizar entonces el calor de reacción que queda libre en el proceso de síntesis, para la generación de frío. Las máquinas frigoríficas de absorción, en su realización en varios pasos, pueden funcionar en el primer paso frigorífico, como es sabido, con agua amoniacal. A temperatura más baja, las máquinas frigoríficas de absorción funcionan adecuadamente con mezclas anhidras, por ejemplo, con amoníaco-metanol o amoníaco-acetona o con propano-heptano.

El invento se explicará con más detalle a base de algunos ejemplos. Las figuras 1 a 4 reproducen representaciones esquemáticas de estos ejemplos del procedimiento.

En la figura 1 se representa una forma de realización del invento, tal como puede emplearse para la depuración de gases producidos por gasificación de carbón o coque por medio de oxígeno y vapor de agua a presión y que deben emplearse para la síntesis según Fischer-Tropsch. Por ejemplo, el gas bruto está a presión de 20 atm. y tiene la composición siguiente:

	CO ₂	31%
	H ₂ S. y combinaciones orgánicas de azufre	0,5%
25	CH ₄	8%
	C ₂ H ₆	2%
	C _n H _m	0,5%
	CO	15%



104577

H₂. 41%
N₂. 2%

Por el tratamiento según el invento se separan el ácido carbónico, las combinaciones sulfurosas, los hidrocarburos superiores, especialmente los formadores de resina y una pequeña parte del metano, de modo que la cantidad del gas depurado es aproximadamente 2/3 de la cantidad del gas bruto.

En la torre lavadora a baja temperatura, 1, se realiza la separación por lavado de las impurezas de punto de ebullición bajo y el ácido carbónico. El gas bruto enfriado a unos -45°C entra en 2 por debajo en la torre de lavado, es enfriado a unos -65°C por la máquina frigorífica 3 y por el sistema enfriador 4, y, como gas depurado, abandona el lavador por 5 con esta temperatura. El agente lavador nuevo, por ejemplo, metanol, entra a unos -65°C por 6 en el lavador a baja temperatura, absorbe los componentes a separar por lavado y abandona la torre de lavado por debajo en 7. Por medio de las válvulas de estrangulación 8 y 9 su presión es relajada entonces a la atmosférica. Con ello tiene lugar una nueva evaporación de la mayor parte de las cantidades absorbidas de dióxido de carbono. La cantidad de calor necesaria para ello, es retirada del sistema enfriador 4 por el cual es enviada la mayor parte del agente lavador distendido, o del enfriador 10 que sirve para refrigerar el metanol puro. La relajación de la presión del ácido carbónico consume por consiguiente la mayor



194577

parte del calor que queda libre en la absorción del dióxido de carbono. La producción principal de frío se realiza por tanto en el proceso del ciclo. Solamente las cantidades de frío adicionalmente necesarias, por ejemplo, para el enfriamiento de los gases, el enfriamiento posterior del líquido de lavado, son suministradas desde fuentes extrañas, por ejemplo, por la máquina frigorífica 3. También puede utilizarse el frío de la relajación de la presión solamente en el sistema enfriador 4 y producirse adicionalmente las cantidades de frío relativamente pequeñas para el enfriador 10. La torre lavadora a baja temperatura puede mantenerse llena en el líquido de lavado, burbujeando el gas a través de él, o también puede estar llena del gas, en contra-corriente con el cual se rocía el líquido de lavado. La disposición escogida tiene como consecuencia una excelente transmisión del calor porque a ambos lados del sistema enfriador se consigue un elevado coeficiente de transmisión del calor por la condensación o la evaporación y porque en el lado exterior el gas está en contacto directo con el líquido que transmite el frío y que fluye en contra-corriente.

La regeneración del agente lavador se realiza de tal modo que en el separador 11 sean separados del agente lavador frío, que viene del sistema enfriador 4 y 10, los gases que han quedado libres por la relajación de la presión. El gas separado, principalmente dióxido de carbono, abandona el separador en 12 y es derivado por



4577

la tubería 13. El agente lavador abandona el separador en 14 y recorre el permutador térmico 15 en contra-corriente con el agente lavador regenerado a enfriar. Entra, por ejemplo, con -60°C por 16 en el permutador térmico y lo abandona por 17 con unos -40°C . En este calentamiento del agente lavador se evapora CO_2 que está todavía absorbido en el agente lavador. De este modo se produce frío adicional. El agente lavador regenerado entra en 18 con unos -7°C en el permutador térmico y sale de nuevo por 19 con unos -53°C . Por el enfriamiento posterior en el sistema refrigerador 10 es enfriado de nuevo a -65°C y llega en 6 a la torre lavadora. El agente lavador a regenerar, junto con los gases que han quedado libres por el calentamiento en el permutador térmico 15, es enviado en 20 al permutador térmico 21 en el cual es calentado todavía desde -40°C a unos $+10^{\circ}\text{C}$ y lo abandona en 22. Los gases que quedan libres de este modo, suben por el permutador térmico 21 dispuesto verticalmente y lo abandonan con los gases que han entrado por 20, con una temperatura de unos -40°C , por 23. Por el hecho de que los gases fluyen desde el permutador térmico 21 en el punto de temperatura más baja, se evitan pérdidas de agente lavador. El agente lavador a regenerar, caliente a unos 10°C , fluye a través del precalentador 24 calentado, en 26, a la columna de rectificación 25. Una parte del agente lavador es conducido desde la parte más baja de la columna de rectificación 25 al alambique calentado 27, cuyos vapores son introducidos en la columna



13

184577

de rectificación 25. El agente lavador, libertado de los componentes de punto de ebullición ligero, abandona la columna de rectificación 25 en 26 con unos + 65°C. El agente lavador regenerado de este modo es introducido entonces, por medio de la bomba 29, en el permutador térmico 21 por 30 y se enfría en él a unos -7°C. Lo abandona por 31 y fluye en la forma ya descrita por los permutadores térmicos 15 y 10 de nuevo al lavador 1 a baja temperatura. Los componentes de alto punto de ebullición que quedan libres en la columna de rectificación 25 la abandonan por 32 en estado de vapor y son licuados parcialmente en el condensador 33. En el separador 34 son recogidos los componentes licuados y separados de los gases no condensados. Estos últimos fluyen por el tubo 35 en el condensador posterior 36 que es enfriado a baja temperatura por los gases fríos que salen del permutador térmico 21 en 23. El gas residual es derivado por la tubería 37. El líquido acumulado en el separador 34 es devuelto parcialmente como reflujo por la tubería 38 a la columna de rectificación 25, y la otra parte es retirada como destilado por la tubería 39.

Los gases depurados fríos que abandonan por 5 el lavador 1 a baja temperatura se utilizan para el enfriamiento del gas bruto. Esto puede realizarse en forma conocida por un enfriador de gas en contra-corriente. Es especialmente ventajoso combinar con este enfriamiento previo un lavado preliminar para la separación de las impurezas de elevado punto de ebullición. Una forma de eje-



184577

ucción que sirve para este propósito se representa en el lado de la izquierda de la figura 1.

El gas bruto que llega por la tubería 41 en la torre lavadora 42 en la cual es tratado con una pequeña cantidad de agua, en contra-corriente, para separar los componentes acuosolubles, como ácido cianhídrico y amoníaco. El agua es llevada por medio de la bomba 43 y la tubería 44 a la parte superior de la torre lavadora 42 y la abandona por abajo por la tubería 45. El gas bruto abandona la torre de lavado 42 por 46 y entra por 47 en el enfriador de contra-corriente 48 que actúa como lavador preliminar. En éste, es enfriado a unos -45°C por los sistemas refrigeradores 49 y 50. El sistema enfriador 49 es recorrido por gas puro frío que sale por 5 de la torre de lavado 1 a baja temperatura. El sistema enfriador 50 es recorrido por el gas frío distendido que sale del separador 11. En el enfriador de contra-corriente 48 el gas bruto es puesto en contacto con un líquido lavador que separa por lavado los componentes de punto de ebullición elevado en cuanto no hayan sido ya separados en la torre lavadora 42. La cantidad de agente lavador utilizada para ello es pequeña en comparación con la cantidad de agente lavador que circula en el lavador 1 de baja temperatura. El agente lavador entra por 51 con una temperatura de unos -30°C en el enfriador de contra-corriente 48 y lo abandona por 52. Entonces, con fines de regeneración, es calentado en el permutador térmico 53 desde unos -40°C a unos $+20^{\circ}\text{C}$ a unos $+20^{\circ}\text{C}$ y con esta temperatura, después



184577

de distensión en la válvula 54, entra en el precalentador calentado 55. Desde éste llega por la tubería 56 a la columna de destilación 57. Esta es calentada por vapores que le son enviados desde el alambique 58. En éste es introducida una parte del líquido procedente de la evacuación de la columna de destilación 57, para su evaporación. En la columna de destilación 57 el agente lavador es sobredestilado y después de licuación en el condensador 59 es devuelto de nuevo en parte como reflujo por la tubería 60 a la columna 57 y otra parte es llevado de nuevo al ciclo por la bomba 61 y el permutador térmico 53 y la tubería 62, en 51, al enfriador en contra-corriente 48. En el sumidero de la columna de destilación 57 se acumulan las impurezas, cuyo punto de ebullición es más alto que el del agente lavador. Son retiradas por la tubería 63.

En el caso de que en el gas a depurar existan, y lleguen al agente lavador en el enfriador en contra-corriente 48, sustancias que tengan el mismo punto de ebullición que el agente lavador o que se sobredestilan azeotrópicamente en la columna 57, pueden emplearse otros pasos de procedimiento, en sí conocidos, para separar dichas sustancias del agente de lavado. Si, hexano, por ejemplo, cuyo punto de ebullición queda muy cerca del del metanol, está contenido en el gas a depurar, es retirado del gas en el enfriador 48 de contra-corriente. Pasa ahora de nuevo a la columna 57 con el agente lavador, ya que, como mezcla azeotrópica con la humedad asimismo recogida en el enfriador de



14577

contra-corriente, hierve a un punto más bajo que el agente lavador.

Su separación del metanol puede determinarse, por ejemplo, por ulterior adición de agua, por formación de capas.

Si, por ejemplo, por falsa maniobra, han llegado al lavador 1 de baja temperatura impurezas de elevado punto de ebullición y, con ello, a su ciclo de agente lavador, entonces, caso de que en ambos ciclos se emplee el mismo agente lavador, se puede derivar una corriente parcial del agente lavador utilizado para el lavado a baja temperatura, por ejemplo, por la tubería 64 y esta corriente parcial puede combinarse con el agente lavador, procedente de la válvula 54 de relajación de la presión, del ciclo de lavado preliminar e introducirse en la columna 57 por el precalentador 55 y la tubería 56. Una cantidad equivalente de agente de lavado es devuelta entonces, después de su salida de la bomba 61, por la tubería 65, en 66, al ciclo principal.

Para la depuración del gas descrito al principio a 20 atm. de presión, se precisan, por ejemplo, unos 500 Kgs. de metanol por 1000 m³ de gas depurado en el lavador 1 de baja temperatura y aproximadamente 1 kg. de metanol por 1000 m³ n. para el lavado preliminar en el enfriador 48 en contra-corriente.

Una vez que el citado gas producido por gasificación a presión se trató en la instalación de la



184577

figura 1, tenía la composición siguiente:

	CO ₂	1 vol.
	CH ₄	11 %
	C ₂ H ₆	0,1%
5	CO	23%
	H ₂	62%
	N ₂	3 vol %
	CaHm.	-
10	H ₂ S y combinaciones sulfurosas orgánicas . .	0,08 grs/100 m ³ n.

Partiendo de 1000 m³ n de gas bruto se obtuvieron 670 m³ n de gas depurado. Las corrientes de gas que salen de la tubería 13 y del serpentín refrigerador del enfriador 36, consisten en esencia en CO₂ y contienen además CH₄, C₂H₆ y H₂S. El gas residual que queda libre por el calentamiento en la columna de destilación 25 y que abandona el enfriador 36 de baja temperatura por la tubería 37, consiste en hidrocarburos de punto de ebullición ligero, H₂S y CO₂. El destilado líquido que es retirado del separador 34 por la tubería 39, contiene combinaciones sulfurosas orgánicas de elevado punto de ebullición, como COS, CH₃SH, CS₂ y similares, así como hidrocarburos licuables. Por la tubería 63 se retiran de la instalación las combinaciones sulfurosas de punto de ebullición superior, como tiofeno, así como hidrocarburos bencínicos que durante la separación del gas del agente lavador fueron retiradas del gas en el enfriador 48 prácticamente por completo y que



194577

fueron separados del agente lavador en la columna 57.

Los resultados que con estos gases análogos se consiguieron en las instalaciones según las figuras 2, 3 y 4, fueron análogos.

5 En las figuras 2 y 3 se representan ulte-
riores ejemplos de realización que se diferencian del
ejemplo representado en la figura 1 en la forma de apor-
tar el calor.

10 En la figura 2, 1 es la torre de lavado a
baja temperatura con los sistemas enfriadores 3 y 4. 10
es un enfriador previo para el agente lavador depurado,
11 es un separador para la separación del gas distendido,
15 y 21 son permutadores térmicos para el ciclo grande
del agente lavador, 25 es la columna de destilación, en
la cual las combinaciones de punto de ebullición ligero
son separadas del agente lavador por destilación, 42 es
un lavador de agua, 68 es una torre enfriadora que actúa
como lavador previo, 57 la instalación de destilación,
20 en la cual es regenerado el agente lavador empleado en
el ciclo de lavado previo. En la forma de realización re-
presentada en la figura 2 del procedimiento según el in-
vento, el gas bruto entra asimismo por la tubería 40 en 41
en el lavador con agua 42 y la abandona por 46, para ser
aportado por abajo en 67 a la torre lavadora 68. Esta es
25 regada en forma de lluvia por un líquido enfriador que
entra por 69 y que sirve simultáneamente como agente la-
vador para el lavado preliminar. De este modo el enfria-



4577

miento del gas se realiza de forma especialmente intensiva y se evitan grandes superficies de transmisión del calor que eran necesarias para la transmisión del calor de gas a gas. Otro líquido de lavado entra en la cabeza de la

5 torre enfriadora 68 por 70, fluye en contra-corriente al gas del enfriador 68, hacia abajo, y se mezcla con el líquido de enfriamiento introducido por 69. Los dos juntos abandonan la torre enfriadora una vez que se han calentado aproximadamente a la temperatura del gas bruto entrante y, por la tubería 71, van al permutador térmico 74.

10 Por la tubería 72 se deriva una corriente parcial y se lleva a la columna de destilación 57 en la cual, como en la figura 1, se describió, el líquido de lavado es separado por destilación de los compuestos de punto de ebullición

15 elevado y, con ello, purificado. El líquido de lavado purificado es devuelto ahora en parte después de enfriamiento de nuevo por 70 a la torre de enfriamiento 68, en parte por la tubería 73 al ciclo que sirve para la refrigeración de la torre 68. La cantidad que circula en el ciclo de re-

20 frigeración es enfriada indirectamente en el permutador térmico 74 por medio de otro líquido más frío, por ejemplo, desde +20 a -50°C. Abandona el permutador térmico en 75 y entra en 69 de nuevo en la torre de enfriamiento 68. La

25 torre de refrigeración 68 experimenta un enfriamiento adicional por medio de una máquina frigorífica 77 que puede estar dispuesta en cualquier parte, por ejemplo, en su parte superior. El gas bruto enfriado abandona el lavador 68 en 78 y



194577

entra por 2 en el lavador 1 a baja temperatura. Este trabajo del mismo modo que se describió en el ejemplo de ejecución de la figura 1. El gas depurado frío sale por 5 con unos -65°C del lavador a baja temperatura y llega por la tubería 79 en 80 a otra torre de enfriamiento 81. En esta es puesto en contacto en contracorriente directamente con un líquido que fluye por la tubería 82 con, por ejemplo, $+5^{\circ}\text{C}$, se enfria a unos -65°C en la torre de enfriamiento 81 y la abandona por 83. Es llevada luego por 84 al permutador térmico 74 y enfria allí - como ya se describió - el líquido de enfriamiento del enfriador preliminar 68. Luego sale por 85 del permutador térmico 74 con unos $+5^{\circ}\text{C}$ y es enviado por la bomba 86 y de nuevo por la tubería 82 a la torre refrigeradora 81. Mediante esta disposición tiene lugar una permutación térmica indirecta sólo entre líquido y líquido, la cual, como es sabido, es mucho mejor que una permutación térmica indirecta entre gas y gas. El gas depurado abandona la torre de enfriamiento 81 por 87 con unos $+5^{\circ}\text{C}$. Para evitar que el gas puro arrastre consigo cantidades perceptibles de líquido de enfriamiento por vaporización, se elige para el líquido de enfriamiento utilizado en la torre 81 una sustancia de punto de ebullición relativamente alto, por ejemplo, octano. De modo análogo es enfriado el líquido que, con una temperatura de, por ejemplo, -45°C , es entregado en 70 a la torre de enfriamiento 68. Procedente de la columna de destilación 57 entra en una torre de refrigeración 88 por la tubería 89 y



194577

desciende en la misma en contra-corriente con el gas distendido frio procedente del separador 11. Este gas llega por la tubería 90 a la parte inferior del enfriador 88 y sale de él por la tubería 91 después de ceder su frio.

5

En la figura 3 se representa otro ejemplo de realización del invento. Este se diferencia del anteriormente descrito, en esencia, por la clase de utilización del frio contenido en el líquido de lavado frio y en el gas depurado frio. La instalación consiste principalmente de nuevo en los aparatos esenciales: el lavador con agua, 42, la torre lavadora 1 a baja temperatura y la columna de destilación 25. El gas bruto fluye primero por el lavador con agua, 42, luego por la tubería 46 al lavador preliminar 95. En 2 entra en la torre lavadora 1 a baja temperatura, que contiene los sistemas enfriadores 3 y 4, sale de ella por 5 y llega por la tubería 96 en 97 a la torre enfriadora 98. En ésta se calienta y sale por 99. El medio lavador utilizado en la torre de lavado a baja temperatura, por ejemplo, metanol, es distendido - como en las figuras 1 y 2 - por las válvulas 8 y 9 y transportado en parte por el sistema enfriador 4 y en parte por el sistema enfriador del refrigerador 10. Las dos corrientes parciales llegan de nuevo al separador 11, en el cual los gases libertados son separados del líquido de lavado. Este último sale del separador 11 por 14, a fin de ser utilizado para el enfriamiento del gas bruto en el enfriador preliminar 95. Fluye por la tubería 100 y el serpentín refrigerador

10

15

20

25



194577

101 y luego por la tubería 102 y por el precalentador 24
en 26 a la columna de destilación 25. Abandona ésta como
metanol puro en estado caliente por la tubería 28 y con
la bomba 103 es llevado, para su enfriamiento, al serpen-
tín 104 de la torre de enfriamiento 98. De ésta sale
5 enfriado por la tubería 105. En el permutador térmico 106
es enfriado de nuevo por el gas distendido frío proceden-
te del separador 11 y lo es todavía en el enfriador 10 a
baja temperatura por el frío de la relajación de la presión.
10 llega luego en 6 a la torre lavadora 1 de baja temperatura,
para comenzar de nuevo el ciclo descrito.

En su camino por el pre-lavador 95 experi-
menta un enfriamiento adicional gracias a la máquina fri-
gerífica 107. El agente lavador que debe servir para re-
15 cibir los componentes del gas de elevado punto de ebulli-
ción, entra por 108 una vez que en la forma descrita fué
regenerado en una columna de destilación (57 en la figura
1). Abandona el pre-lavador por la tubería 109, para ser
llevado de nuevo a la regeneración (columna 57 de la fi-
20 gura 1).

La transmisión de frío desde el serpentín
enfriador 101 al gas bruto a enfriar puede mejorarse aumen-
tando la cantidad del líquido de rociado. A fin de no
aumentar innecesariamente la cantidad de agente lavador
25 que entra por 108 y que, para una separación lo más com-
pleta posible de las combinaciones de elevado punto de
ebullición es alimentado en estado regenerado, se deriva



104577

para ello de la tubería 109 una corriente parcial 110 del líquido de lavado cargado retirado por abajo del lavado preliminar 95 y es entregada de nuevo a una distancia apropiada en 112 desde el extremo superior del lavador. Como
5 en 112 la temperatura debe ser más baja que en la extremidad inferior de la torre de lavado, esta corriente parcial es enfriada. Esto puede tener lugar - como se ha representado en la figura 3 - por el hecho de que es dirigida a través del serpentín refrigerador 111.

10 Se puede también retirar los serpentines refrigeradores 101 y 111 del lavador preliminar 95 y transmitir el frío, en un permutador térmico separado, desde el líquido que llega por la tubería 100 a la corriente parcial del líquido de lavado que entra en el lavador preliminar
15 por 112 antes de que la corriente parcial llegue al lavador preliminar 95. En este lavador preliminar 95 es cedido al gas bruto el frío de la corriente parcial por contacto directo.

20 Para la recuperación del frío contenido en el gas puro, el líquido de lavado regenerado en la columna de destilación 25 es enfriado en el sistema de tubos 104. También aquí la transmisión del calor al lado del gas puede mejorarse introduciendo un líquido refrigerante por la tubería 113 en la torre refrigeradora fluyendo en ésta por el
25 sistema enfriador 104 y saliendo de nuevo por la tubería 114. La bomba 115 determina la ejecución del ciclo de este líquido de lavado. También aquí eventualmente el sistema enfriador



194577

104 puede sacarse de la torre 98. Entonces el frío del líquido refrigerador introducido por 113 es absorbido solo y transmitido desde éste en un permutador térmico (no representado) a un agente lavador a enfriar que llega desde la bomba 103.

5

En cada uno de los ejemplos de realización arriba descritos la cantidad del líquido de lavado necesario en la torre de lavado a baja temperatura se ajusta a la temperatura y a la presión dadas según el grado de pureza exigido al gas depurado. Si, por ejemplo, para la obtención del gas de síntesis, es necesaria la separación completa de todas las combinaciones sulfurosas, entonces la cantidad de agente lavador se calcula por la combinación sulfurosa de punto de ebullición más alto. En la composición del gas citada en el ejemplo de ejecución según la figura 1 ésta es el hidrógeno sulfurado. Por la cantidad de agente lavador, por ejemplo, por la cantidad de metanol que es necesaria para la separación completa del hidrógeno sulfurado, es separado todavía del gas por lavado, además de las combinaciones sulfurosas, cierto porcentaje del dióxido de carbono contenido en el gas, en el ejemplo citado, el 25% del dióxido de carbono contenido en el gas. Si el contenido residual remanente en dióxido de carbono es perjudicial para el empleo ulterior del gas depurado, entonces se toman medidas adicionales. Estas pueden consistir en que a la misma temperatura y a igual presión se emplea una cantidad mayor de agente lavador en la torre

10

15

20

25



18 SEP 1934

184577

de lavado l a baja temperatura, o en que se mantiene la cantidad de agente lavador y se reduce la temperatura de lavado o se combinan ambas medidas. También se puede separar el dióxido de carbono después de la salida del gas
5 de la torre lavadora l a baja temperatura en un paso posterior de lavado intercalado en serie, en su caso con otro agente lavador.

Para descargar la torre de lavado l a baja temperatura, cuya misión principal es la extracción completa de las combinaciones sulfurosas, se puede, sin tener
10 que aumentar la cantidad circulante de agente lavador, intercalar pasos de lavado preliminar con lo cual se consigue la ventaja ulterior de que se separan cantidades mayores de dióxido de carbono y, a pesar de la cantidad relativamente
15 pequeña de agente lavador, se evita una carga del mismo demasiado fuerte en dióxido de carbono, que podría dar lugar a la separación de nieve carbónica. Los tratamientos de lavado preliminares pueden realizarse con el líquido de lavado cargado en combinaciones sulfurosas, que
20 sale de la torre de lavado l de baja temperatura, si el agente de lavado, por relajación intermedia de su presión, es regenerado parcialmente y con él se obtiene de nuevo su receptividad para gases, especialmente, para el dióxido de carbono. Pueden separarse cantidades ulteriores de
25 dióxido de carbono por calentamiento desde el agente de lavado distendido, de modo que, después de nuevo enfriamiento, pueda absorber todavía más dióxido de carbono.



154577

El frío producido por la relajación de la presión puede utilizarse en cualquier forma, por ejemplo, como se describió para la torre de lavado 1 a baja temperatura en los ejemplos de realización. Los citados pasos de lavado preliminar pueden intercalarse en serie o en paralelo. Por la separación previa de cantidades considerables de dióxido de carbono, se obtiene la ventaja ulterior de que la cantidad de gas bruto que entra en la torre de lavado 1 a baja temperatura es considerablemente menor, de modo que la misma puede tener dimensiones menores. Además se consigue que sea menor la cantidad de dióxido de carbono en el gas depurado.

En la figura 4 se representa esquemáticamente la utilización repetida del agente lavador con distensión intermedia de la presión. El agente de lavado completamente regenerado en la destilación es enfriado, como antes se describió, en el refrigerador 10 a la baja temperatura deseada para la separación final, por ejemplo, a -65°C , y entra en 6 en la torre de lavado 1 de baja temperatura. En contra-corriente con él el gas depurado abandona la torre 1 por 5. El agente lavador es derivado de nuevo en 7 y su presión es relajada a un valor inferior en las válvulas 8 y 9. El frío de evaporación es utilizado en el serpentín refrigerador 4 y en el enfriador 10 para la producción de frío. En el separador 11 los gases libertados, especialmente el dióxido de carbono, son separados del líquido de lavado y salen por la tubería 12. Por el dispositivos 120 de

13



4577

permutación térmica el agente lavador puede ser calentado con lo cual quedan libres otras cantidades de gases. El agente lavador, entonces, eventualmente después de nuevo enfriamiento, es enviado a bomba al siguiente paso de lavado 5 121. En éste es cargado de nuevo con componentes gaseosos de punto de ebullición alto, especialmente con dióxido de carbono, procedentes del gas a depurar. Después de salir del paso es distendido de nuevo en la válvula 123 de relajación de la presión, produce frío en el serpentín enfriador 124 10 y llega entonces al separador 125. Los gases separados salen por 126. El líquido de lavado es enviado desde el separador 125 por la tubería 127 y la bomba 133 al siguiente paso de lavado. Los restantes pasos de lavado 128, 129 y 130 que, en su caso, pueden ser aumentados o, también, 15 disminuídos, trabajan análogamente. Por la tubería 132 fluye el líquido de lavado para su regeneración. En el paso lavador 130 entra el gas bruto por la tubería 131, una vez que ha sido enfriado y lavado previamente, por ejemplo, como se describió en los ejemplos 1 a 3.

20 En la figura 4 se representa el caso en el cual el gas fluye desde un paso al siguiente. Los pasos 122, 128, 129 y 130 y otros pasos eventuales pueden también montarse, sin embargo, en paralelo, parcialmente o por completo, de modo que el gas a depurar sea distribuído 25 en varias corrientes parciales. Cada una de las corrientes parciales es tratada por sí misma en uno de los pasos preliminares correspondientes a los pasos 122, 128, 129 o 130.



194577

Luego las corrientes parciales se reúnen de nuevo y se introducen en la torre de lavado 1 a baja temperatura.

5 Los pasos de lavado pueden estar dispuestos en una sola torre, en su caso junto con el último paso lavador 1 a baja temperatura, destinado a la depuración fina de las combinaciones sulfurosas.

10 En los separados 11 y 125, el eventual calentamiento se lleva a cabo adecuadamente sólo en tal medida por el permutador térmico 120 que en los gases distendidos que se extraen por las tuberías 12 y 126 no se produzcan pérdidas demasiado grandes en agente lavador. El líquido de lavado utilizado en cada uno de los separadores puede ponerse en permutación térmica con el líquido de lavado que abandona el separador correspondiente.

15 Es especialmente ventajoso hacer funcionar los distintos pasos de lavado con un gradiente de temperatura, por ejemplo, de modo que en la extremidad superior de la torre de lavado 1 existan, por ejemplo, -65°C y en la extremidad inferior del paso de lavado 130, por ejemplo, -40°C . Por correlación de las temperaturas en 20 los pasos de lavado y en los separadores se tiene a mano la regulación adecuada de la cantidad absorbida en los distintos pasos de componentes de bajo punto de ebullición, especialmente de dióxido de carbono. Adecuadamente, 25 las mayores cantidades de dióxido de carbono son separadas por lavado en los pasos en los cuales las temperaturas de funcionamiento quedan por encima del punto de congelación



194577

5 del dióxido de carbono (-56°C), a fin de que en los pasos que trabajan con temperaturas más bajas, la presión parcial del dióxido de carbono en el gas haya bajado ya tanto que se evite una carga demasiado fuerte del agente lavador que podría conducir a la separación de nieve carbónica.

Para la regulación de la temperatura en los distintos pasos puede utilizarse el enfriamiento adicional por las máquinas frigoríficas 3.

10 Si el gas depurado a presión debe emplearse bajo una presión que es menor que la que existe en el aparato depurador, entonces, por la relajación de la presión del gas depurado a la presión de empleo puede utilizarse en el proceso de depuración el frío producido adicionalmente.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 15 de Septiembre de 1949, bajo el número 55.046 IVb/26 d., se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Un procedimiento para la depuración



104577

de gases, por ejemplo, de gases de síntesis, por enfriamiento y lavado, caracterizado porque en el curso del mismo proceso de lavado y enfriamiento a baja temperatura son extraídos componentes indeseados, preferentemente las combinaciones sulfurosas y otros componentes de punto de ebullición bajo, como CO_2 .

2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque los gases, a temperaturas de enfriamiento profundo que con máquinas frigoríficas normales no pueden conseguirse o sólo pueden serlo con dificultad, preferentemente por debajo de unos -30°C , especialmente cerca del o por debajo del punto de ebullición del componente de punto de ebullición más bajo a separar completamente por lavado, bajo presión, se tratan con un líquido de lavado o, eventualmente, con varios líquidos de lavado, en uno o varios pasos.

3º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 y 2, caracterizado porque como agente de lavado se emplean sustancias líquidas, con preferencia orgánicas, predominantemente las de carácter polar, cuyo punto de congelación queda por debajo de la temperatura de lavado, especial aquellas que son receptoras para el agua, por ejemplo, combinaciones orgánicas oxigenadas, como alcoholes inferiores, éteres, ésteres, cetonas, ácidos orgánicos o combinaciones nitrogenadas como amoníaco, aminas, bases piridínicas y similares, aisladamente o en mezclas adecuadas.



1830

4577

4º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 3, caracterizado porque al agente lavador se le añade agua para aumentar su acción.

5
5º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 4, caracterizado porque al agente lavador o a su mezcla con agua, se le añaden sales, como sales metálicas formadoras de complejos, por ejemplo, sal de cobre monovalente, que aumentan la solubilidad de todos o de una parte determinada de los componentes a separar por lavado.

10
6º. - Un procedimiento según se reivindican en los puntos 1 a 5, caracterizado porque para la separación de sustancias de carácter no polar, como metano, etano o similares, se emplean líquidos de lavado no polares, por ejemplo, hidrocarburos bencínicos, como propano o butano.

15
7º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 6, caracterizado porque aquellos componentes cuyo punto de ebullición es más alto que el del agente de lavado, se separan por lavado en un paso preliminar con un ciclo separado de agente lavador, en su caso a temperaturas mayores de -30°C .

20
8º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 7, caracterizado porque el agente lavador cargado o una parte del mismo, antes de su regeneración propiamente dicha, es regenerado parcialmente por relajación única o repetida de la presión, en su caso, con aportación de calor, que puede estar combinada con aumento de

25



1850

194577

la temperatura y utilizado para el lavado parcial del gas
bruto.

5 9^a. - Un procedimiento según se reivindica
en el punto 8, caracterizado porque los distintos pasos
de lavado parcial, en los cuales el agente de lavado es
utilizado repetidamente después de relajación de la presión,
trabajan con distintas temperaturas.

10 10^a. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 8 y 9, caracterizado porque el lavado parcial
se realiza en pasos de lavado montados en paralelo o en
serie.

15 11^a. - Un procedimiento según se reivindi-
ca en los puntos 1 a 10, caracterizado porque el frío pro-
ducido en la relajación de la presión del agente lavador
se utiliza directa o indirectamente para el enfriamiento
del gas o del agente lavador.

20 12^a. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 1 a 11, caracterizado porque el enfriamiento
adicionalmente necesario es producido por máquinas frige-
ríficas de absorción que se hacen funcionar a las bajas
temperaturas necesarias para el proceso, adecuadamente
con mezclas de sustancias anhidras, como amoníaco-metanol,
amoníaco-acetona o propano-heptano.

25 13^a. - Un procedimiento según se reivindica
en los puntos 1 a 12, caracterizado porque para facilitar
la transmisión del calor al lado del gas se realiza un ro-
ciado en forma de lluvia del sistema refrigerador que, en



su caso, puede combinarse con un lavado.

4577

14^o. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 13, caracterizado porque en la separación de dos o más sustancias del gas, la regeneración del agente lavador se realiza de tal modo por etapas, que las sustancias separadas se retiran por separado en forma concentrada.

15^o. - Un dispositivo para la realización del procedimiento según se reivindica en los puntos 1 a 14, caracterizado por una torre de lavado a baja temperatura, una instalación que sirve para la regeneración del agente lavador, consistente preferentemente en separadores de relajación de la presión, permutadores térmicos y una columna de destilación, así como una o más máquinas frigoríficas y, en su caso, lavadores y enfriadores previos.

16^o. - Un procedimiento para el funcionamiento del dispositivo reivindicado en el punto 15, caracterizado porque el frío contenido en el gas depurado se utiliza para el enfriamiento del agente lavador regenerado, y el frío contenido en el agente lavador cargado se utiliza para el enfriamiento del gas bruto en el paso de lavado previo y/o para el enfriamiento del agente lavador regenerado.

17^o. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 15, caracterizado porque el frío contenido en el gas depurado es recibido desde el mismo por riego con un líquido de enfriamiento, transmitido por un permutador térmico a otro líquido de enfriamiento, por ejemplo, el



194577

líquido de lavado, y desde éste al gas bruto por riego directo.

18ª. - Un procedimiento y dispositivo para el la depuración de gases.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas escritas por una sola cara.

13 SEP. 1950.

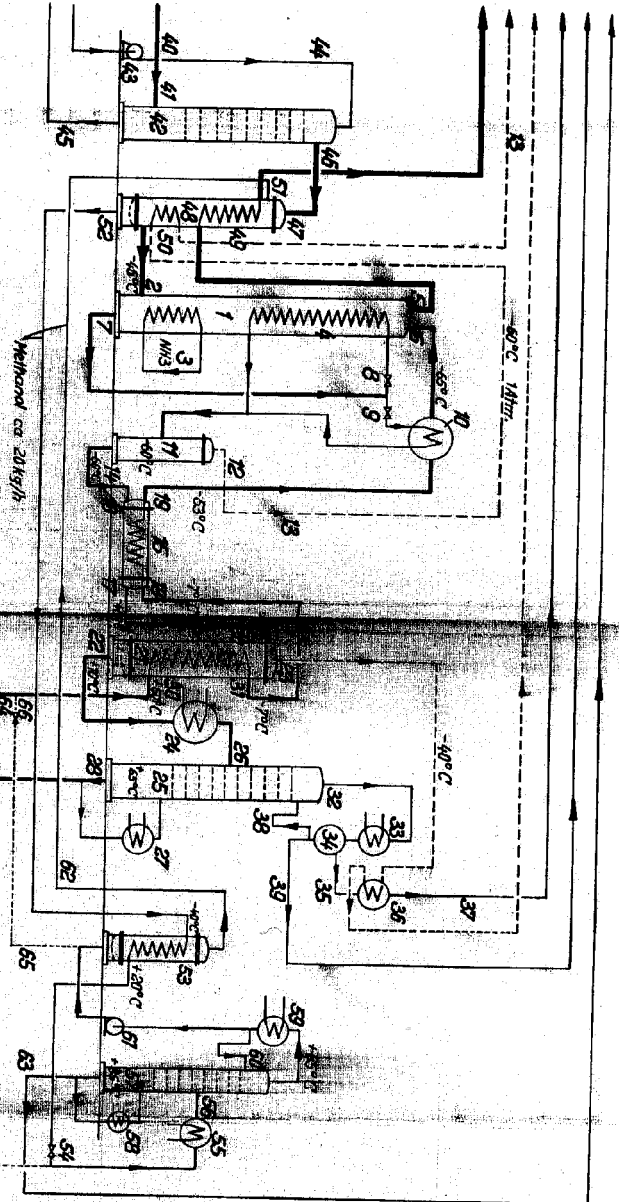
Madrid,

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



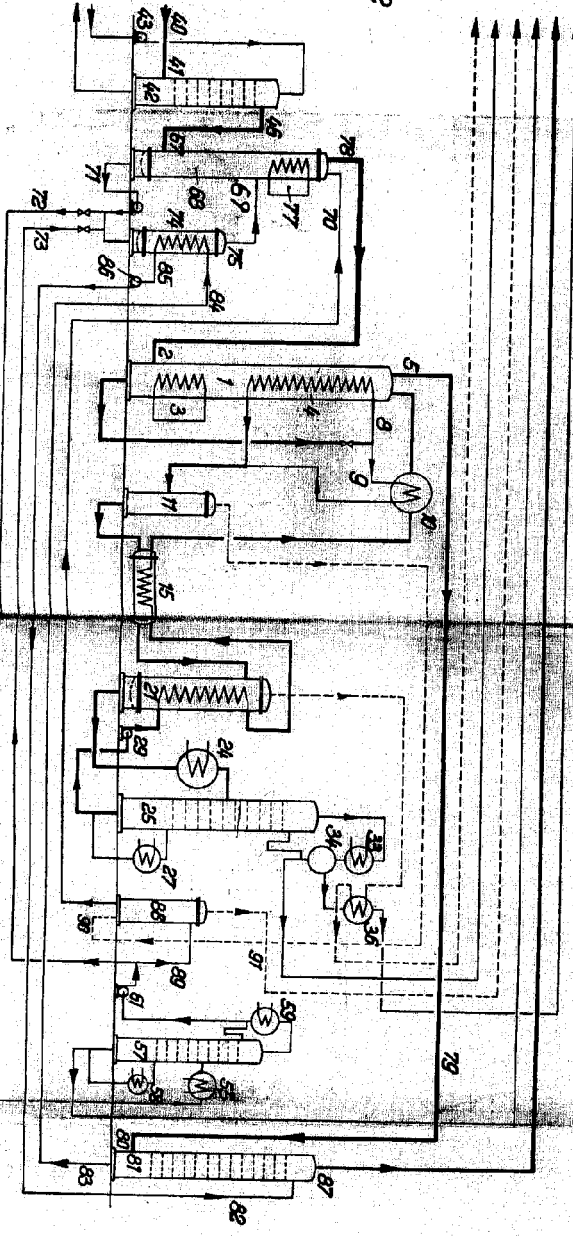
Fig. 1



194572

ESCALA VARIABLE
LINDE'S EISMASCHINEN A.G. Y LUICI GESELLSCHAFT
FÜR WÄRMETECHNIK m.b.H.
1/11

Fig. 2



P. A. +
Alberto de Erasmberg
Por Poder

Fig. 4

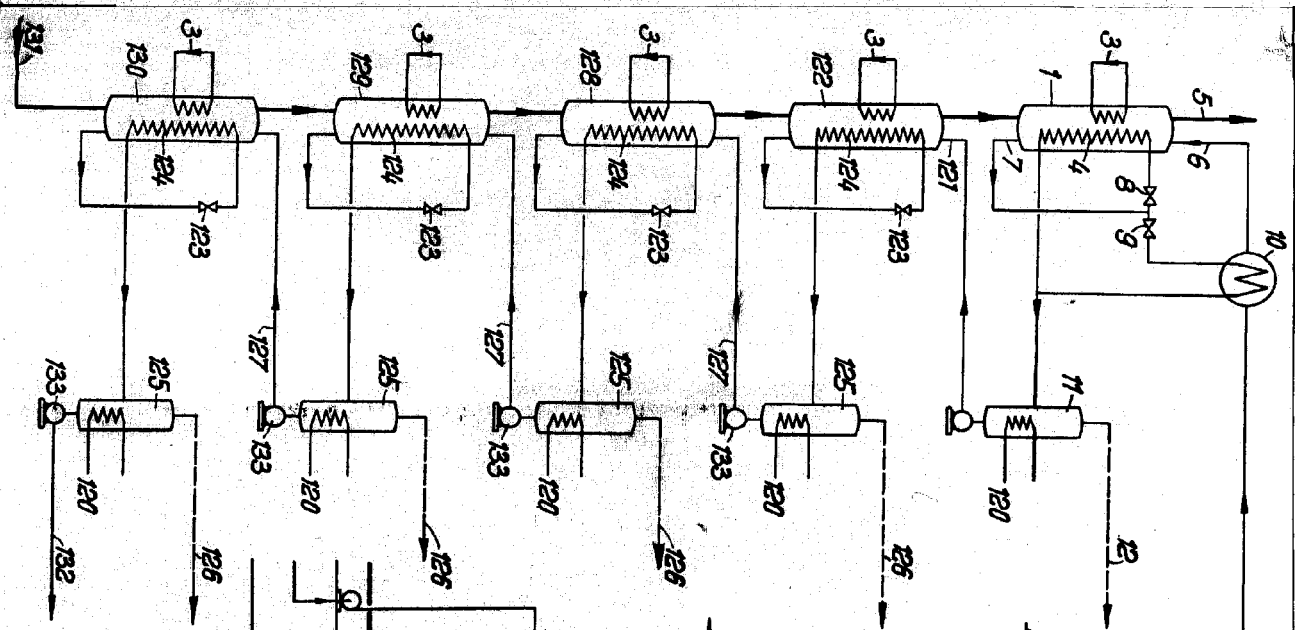
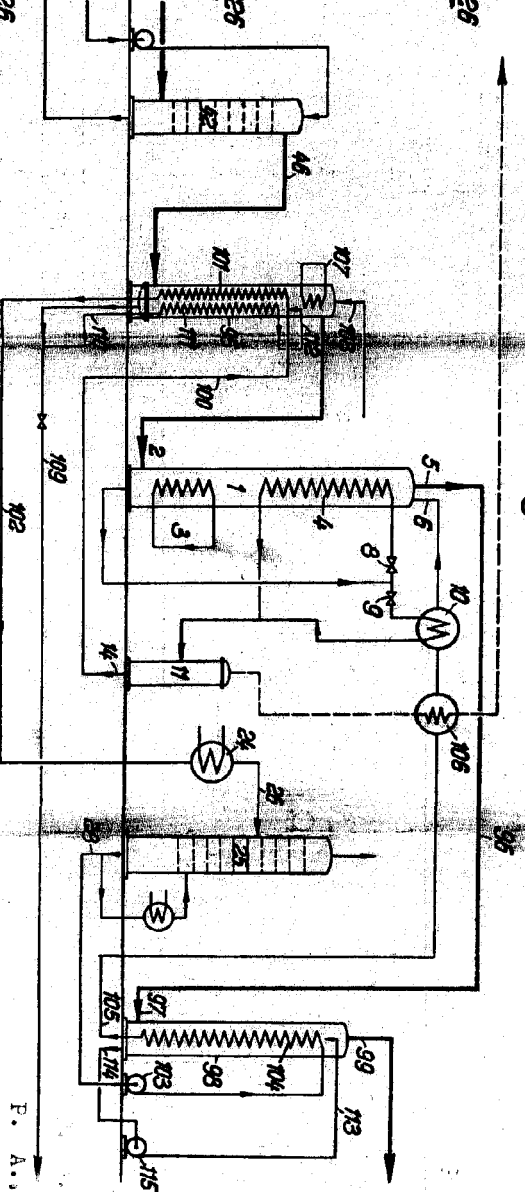


Fig. 3



Albert ...
E. A. ...

