

222582

P - 13.381. .

Serie 676.

23 JUN. 1955

222582



1955

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE  
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, entidad  
francesa, establecida en 75, Quai d'Orsay, Paris, Fran-  
cia, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE UNA MEZCLA  
GASEOSA QUE TIENE AL MENOS TRES CONSTITUYENTES".

-----

Este invento tiene por objeto un procedimiento  
de separación por rectificación de una mezcla gaseosa



222582

que contiene al menos tres constituyentes en puntos de ebullición diferentes especialmente aire considerado como una mezcla de oxígeno, nitrógeno y argón, ejemplo al cual se limitarán las siguientes explicaciones, para más claridad.

5

Tiene por objeto obtener de forma económica y con una instalación relativamente simple, estos tres constituyentes en un estado de pureza elevado, y también aumentar, con relación a los procedimientos conocidos, el rendimiento de extracción del constituyente de punto de ebullición intermedia, es decir, el argón en el caso del aire.

10

Es bien sabido separar el aire por rectificación en nitrógeno y oxígeno de un grado conveniente de pureza en un aparato que tiene dos columnas de rectificación que funcionan a diferentes presiones y en unión mutua por un órgano de permutación térmica, que forma condensador en la cima de la columna que está a la más alta presión y vaporizador en la base de la columna que está a la presión más baja. Es sabido igualmente obtener de esta última columna una mezcla que comprende la mayor parte del argón contenido en el aire que se separa, así como una porción de al menos uno de los componentes principales, oxígeno y nitrógeno y rectificar esta mezcla en una columna auxiliar que funciona a una presión inmediata a la de la columna que está a la presión más baja del conjunto principal. La rectificación

15

20

25



JUN 19

222582

operada en la columna auxiliar provee una fracción concentrada en argón, que puede ser purificada a continuación por procedimientos químicos o físicos.

Es generalmente una mezcla esencialmente compuesta de oxígeno y de argón figurando este último en la mezcla en aproximadamente 10% la que alimenta la columna auxiliar. Dada la proximidad de los puntos de ebullición del oxígeno y del argón, o sea respectivamente  $-185,95^{\circ}$  y  $-185,265^{\circ}$ , la separación de dos componentes presenta notables dificultades y queda siempre imperfecta en la práctica. La dificultad esencial residen en la obtención en la cima de la columna auxiliar de un reflujo suficiente para que el argón, apenas más volátil que el oxígeno, salga relativamente exento de este último. Para obtener este reflujo se han propuesto diversas soluciones como el empleo de un ciclo frigorífico auxiliar alimentado bien con argón bien con nitrógeno. Otra solución más simple pero que conduce a rendimientos inferiores, consiste en obtener en estado gaseoso una parte del nitrógeno producido por la columna principal que está a la presión más alta, en licuar este nitrógeno en un permutador colocado en la base de la columna auxiliar, y en vaporizarlo, después de expansión, en un permutador colocado en la cima de la columna auxiliar. La cantidad de nitrógeno así tomada de la columna principal faltará evidentemente la cima de la columna de baja presión, donde el reflujo indispensable está



222582

constituido por el nitrógeno obtenido en estado líquido de la columna de alta presión y luego expandido. Se puede pues disponer solamente de una cantidad limitada de este nitrógeno para asegurar el funcionamiento de  
5 la columna auxiliar, si no se quiere perturbar el funcionamiento de la columna principal. El rendimiento en argón es por consecuencia mediocre, y la concentración de la fracción argón obtenida es poco elevada.

El presente invento permite al contrario obtener, sin ciclo auxiliar y con una instalación relativamente simple, la casi totalidad del argón en forma concentrada, y simultáneamente el oxígeno y el nitrógeno en un alto grado de pureza.  
10

Utiliza el esquema general conocido que tiene, por una parte dos columnas que funcionan a presión diferente, y en unión mutua por un dispositivo de permutación térmica que forma condensador en la cima de la columna a la presión más alta, y vaporizador en la base de la columna a la presión más baja, y por otra  
15 parte una columna auxiliar alimentada por una fracción intermedia obtenida de la columna a la presión más baja y que contiene todo o parte del argón del aire a separar.  
20

Estas tres columnas se denominarán respectivamente a continuación, columna de alta presión, columna de baja presión y columna auxiliar.  
25

El invento está caracterizado esencialmente por



222582

los siguientes puntos:

El aire a separar, comprimido previamente en totalidad a una presión superior a la de la columna de alta presión, y enfriado por cambio con los productos de su separación, hasta una temperatura sensiblemente superior a su temperatura de licuación bajo la presión considerada, es dividido en dos partes. Una de estas partes es introducida en la columna de alta presión después de una expansión, preferentemente efectuada con trabajo exterior, hasta la presión de esta columna. La otra parte es enfriada hasta su temperatura de licuación, y parcialmente licuada, por cambio de calor con los productos de la separación. Su licuación es terminada a continuación en un serpentín alojado en la base de la columna de alta presión. El líquido así obtenido es utilizado, después de la expansión, para provocar por su vaporización el enfriamiento por contacto indirecto de la parte superior de la columna auxiliar. El gas que resulta de esta vaporización es introducido en la columna de baja presión.

Se extraen pues del aparato, por una parte el argón en la cima de la columna auxiliar, por otra el nitrógeno y el oxígeno respectivamente en la cima y en la base de la columna de baja presión.

El ejemplo siguiente, no limitativo, ilustrado por la figura adjunta, hará comprender mejor el principio del invento.



222582

El aire que se separa en oxígeno, nitrógeno y argón previamente desembarazado por los medios conocidos de la humedad y del anhídrido carbónico que contiene, y comprimido a aproximadamente 15 atmosferas, penetra en la temperatura ambiente en un primer permutador de calor 2 enfriado por los gases separados que salen en la inmediación de la presión atmosférica. Así enfriado hacia  $-140^{\circ}$  en el permutador 2, el aire es dividido en dos porciones. Una primera porción que representa aproximadamente 70% del aire que se separa es expandida por la turbina 4 hasta una presión de aproximadamente 5 atmosferas y penetra a esta presión, por el tubo 5 en la columna de alta presión 10 algunos platos encima de la base. La segunda porción del aire prosigue su enfriamiento en el permutador 3 hasta una temperatura de  $-158^{\circ}$  aproximadamente y penetra por el tubo 6 en un serpentín 7 alojado en la parte inferior de la columna 10.

La columna 10 según la disposición habitual, esta coronada por una columna 11 que funciona en las inmediaciones de la presión atmosférica. Las dos columnas están térmicamente en unión por el condensador-vaporizador 9, que forma condensador en la cima de la columna 10 y vaporizador en la base de la columna 11.

La porción del aire que se separa introducida en la columna 10 y que forma como se ha dicho, aproximadamente 70% de la totalidad de este aire, es recti-



222582

ficada en esta columna dando por una parte nitrógeno sensiblemente puro que es condensado en su totalidad al estado líquido en la cima de la columna en el condensador 9 y por otra parte un líquido que contiene todo el oxígeno y el argón del aire, y de una riqueza de oxígeno de aproximadamente 50%. Una parte del nitrógeno condensado y la totalidad el líquido rico en oxígeno salen de la columna 10, respectivamente por los tubos 12 y 6 para penetrar en la columna de baja presión 11. El nitrógeno condensado es sub-enfriado en el permutador 13 después expandido por la corredera 14 y penetra en la cima de la columna 11 donde es utilizado como líquido lavador. El líquido rico en oxígeno es sub-enfriado en el permutador 15, expandido por la corredera 16 y penetra en la columna 11, a media altura de esta.

La columna 11 recibe igualmente, como se precisara más adelante, la fracción de aire que se separa no introducida en la columna de alta presión y que es licuada en el serpentín 7. Esta fracción, o sea 30% aproximadamente de la totalidad del aire, penetra en la columna 11 en estado gaseoso por el tubo 17.

Los siguientes productos son extraídos de la columna 11:

- a) en la cima, por el tubo 18, el nitrógeno gaseoso,
- b) en la base, por el tubo 19, el oxígeno gaseoso,
- c) lateralmente por el tubo 20, una fracción gaseosa formada por aproximadamente 10% de argón y 90% de



222582

oxígeno, con solamente, vestigios de nitrógeno.

Esta última fracción es introducida hacia la base de la columna auxiliar 21 que funciona a la misma presión que la columna 11. La columna 21 es calentada en la base, por una parte, por la condensación de la fracción gaseosa que procede de la columna 11, por otra parte, facultativamente, por un serpentín 22 en el cual pasa el aire licuado precedentemente, en el serpentín 7 y que ha sufrido un sub-enfriamiento de algunos grados en el permutador 26, enfriado por el oxígeno obtenido de la columna 11. Después de su paso en el serpentín 22, este aire es expandido por la corredera 23 hasta la presión de la columna 11. Es vaporizado en el serpentín 24 alojado en la cima de la columna, provocando por esta vaporización la formación del reflujo indispensable, después es introducido por el tubo 17 en la columna 11, sensiblemente a la misma altura que el líquido rico en oxígeno que llega por el tubo 8.

De la columna auxiliar 21, se saca en la cima una fracción gaseosa que contiene aproximadamente 90% del argón inicial del aire que se separa, y que presenta solamente como impurezas aproximadamente 3% de oxígeno y 0,5% de nitrógeno, De la base de la columna auxiliar 21 se escapa un líquido formado de oxígeno y de argón que vuelve por el tubo 25 a la columna 11.

El oxígeno obtenido en estado gaseoso de la columna 11 enfría en el permutador 26 el aire a presión



2225<sup>92</sup>

de aproximadamente 15 atmosferas que ha sido licuado en el perpentín 7, después sale por el tubo 32 después de haberse recalentado en los permutadores 3 y 2 en contra-corriente con el aire que entra. El nitrógeno gaseoso que sale en la cima de la columna 11 enfría sucesivamente en los permutadores 13 y 15 el nitrógeno líquido y el líquido rico en oxígeno, procediendo los dos de la columna 10, después sale por el tubo 31 después de haberse recalentado como el oxígeno en los permutadores 3 y 2. El argón que sale en la cima de la columna 21 por el tubo 27 se recalienta igualmente en estos mismos permutadores y sale por el tubo 33.

La comparación del aparato descrito más arriba con los aparatos conocidos hace resaltar los siguientes puntos de donde resultan la mejora del rendimiento en argón separado, la concentración, inmediata a la pureza absoluta, de la fracción argón extraída del aparato y la alta pureza del oxígeno obtenido.

En las soluciones habituales, se introduce en general la mayor parte del aire, si no la totalidad, en estado gaseoso en la base de la columna de alta presión. Esta por consiguiente, provee el oxígeno en forma de un líquido cuya riqueza en oxígeno es como máximo, la riqueza concomitante del líquido en equilibrio con el aire atmosférico en 21% de oxígeno, riqueza que es, para fijar las ideas, de 40% a una presión de 5 atmosferas. En el aparato descrito más arriba, la por-

23 JUN



222582

ción del aire que se separa que entra en la columna de  
alta presión penetra en esta varios platos encima de la  
base, estando calentada esta base en contacto indirecto  
por la condensación en el serpentín 7 de la otra por-  
5 ción del aire. El líquido que sale de la columna 10 por  
el tubo 8 puede ser pues de una riqueza en oxígeno supe-  
rior a la riqueza concomitante, bien por ejemplo a 50%.  
Conteniendo todavía más oxígeno, este líquido contiene  
menos nitrógeno. Este último sale pues en la cima de la  
10 columna de alta presión en mayor cantidad relativa. Por  
consiguiente, es posible, aunque una parte solamente  
del aire sea separada en la columna de alta presión, sa-  
lir en la cima de esta sensiblemente la misma cantidad  
de nitrógeno líquido que en la solución clásica donde  
15 la totalidad del aire entra en la columna de alta pre-  
sión. La parte superior de la columna de baja presión  
que recibe pues la misma cantidad de líquido lavador a  
la misma pureza, funciona exactamente en las condiciones  
normales y provee pues el nitrógeno gaseoso a la pureza  
20 habitual. Por otra parte estando calentada la parte in-  
ferior de la columna de baja presión por la condensación  
de la misma cantidad de nitrógeno, la rectificación en  
la base de esta columna es igualmente satisfactoria. El  
oxígeno obtenido será tanto más puro cuanto que la ca-  
25 si totalidad del argón abandona la columna 11 por el tu-  
bo 20, retrocediendo el oxígeno arrastrado con el argón  
a la columna 11 por el tubo 25.



222582

Dado que una porción elevada (aproximadamente 30%) del aire que se separa no pasa por la turbina de expansión 4, la baja de producción frigorífica que resulta de ello debe ser compensada por un aumento de la presión inicial del aire, presión que es de 15 atmosferas aproximadamente al paso que 12 atmosferas son suficientes para un aparato clásico.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 29 de Junio de 1954, bajo el número PV 671.961 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

-----  
----- N O T A -----  
-----

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

12. - Un procedimiento de separación de una mez-



222582

ola gaseosa de tres constituyentes principales, por licuación y rectificación, utilizando por una parte una columna principal que tiene dos zonas de rectificación en permutación mutua de calor y a presiones diferentes, y por otra parte una columna auxiliar que recibe una fracción que procede de la zona de rectificación a la presión más baja antes mencionada, y en el cual una parte de la mezcla gaseosa que se separa, previamente comprimida a una presión superior a la de la zona de rectificación en la presión más alta, es expandida a esta última presión e introducida en dicha zona, caracterizado porque una parte de la mezcla gaseosa comprimida, independiente de la primera, es licuada por cambio indirecto de calor con un líquido de la zona de rectificación a la presión más alta, después utilizada para el enfriamiento por contacto indirecto de la columna auxiliar, e introducida en la zona de rectificación a la presión más baja de la columna principal.

20                    2º. - Un procedimiento según 1, caracterizado porque la parte de la mezcla gaseosa a presión que ha sido licuada por permutación con un líquido de la zona de rectificación a la presión más alta, es utilizada para el calentamiento por contacto indirecto de la parte inferior de la columna auxiliar antes de servir al enfriamiento de la parte superior de esta misma columna.



23 JUN

222582

3º. - Un procedimiento de separación de una mezcla gaseosa que tiene al menos tres constituyentes.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines especificados.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

23 JUN. 1955

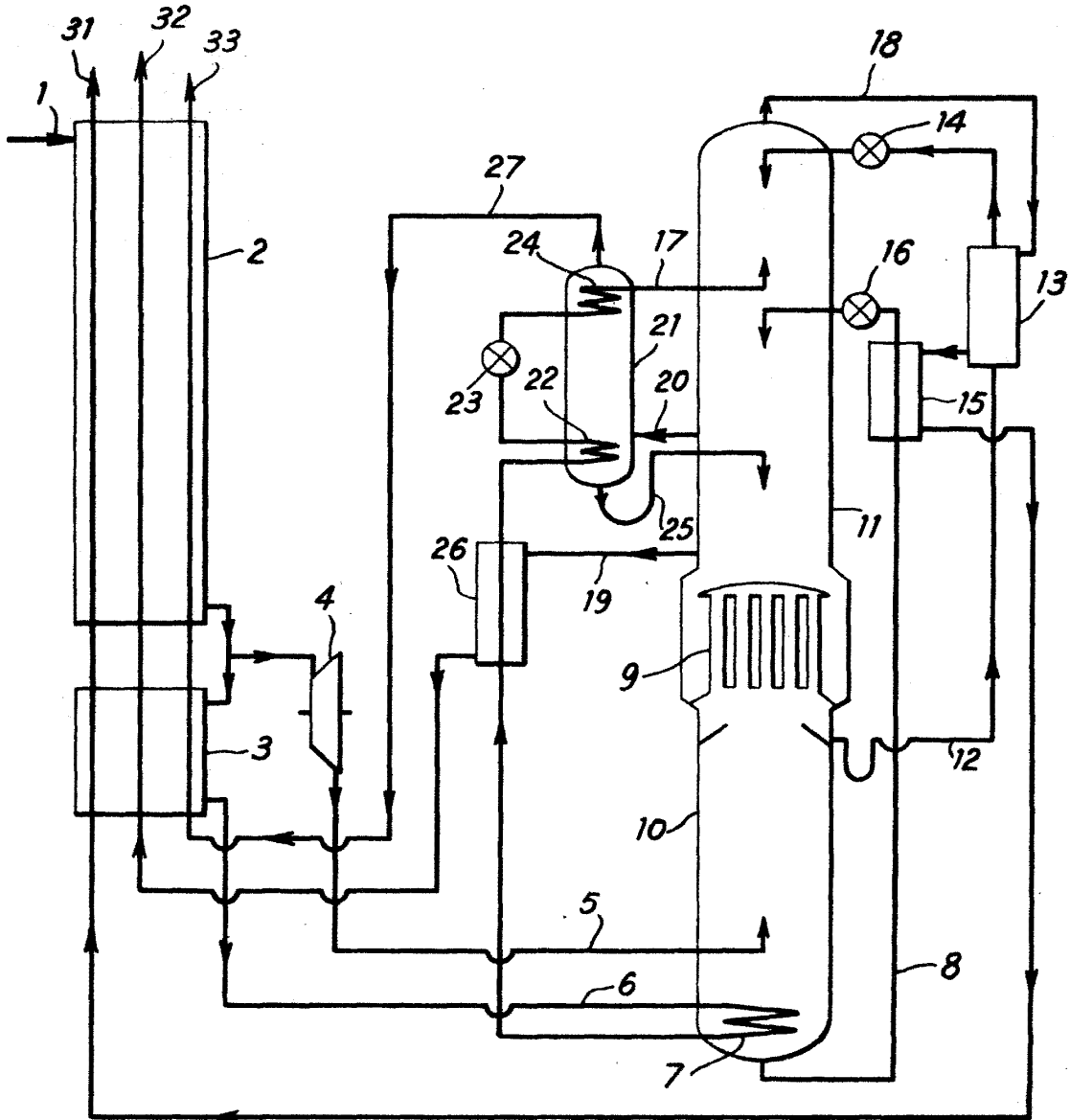
P. A.

Alberto de Ezaburo  
Por Poder.

AR/.

222582

23 JUN 1938



Alberto de Euzenat  
*de Euzenat*