



226699

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE LOS OXIDOS DE NITROGENO DE LAS MEZCLAS GASEOSAS QUE LOS CONTIENEN", a favor de S.p.A. VETROCOKE, de nacionalidad italiana, domiciliada en TURIN, (Italia), Corso Vittorio Emanuele, 8.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de los óxidos de nitrógeno de las mezclas gaseosas que los contienen.

- Es sabido que en la utilización de algunas mezclas gaseosas industriales, como gas de cokería y similares, se presenta inconvenientes a causa de la presencia en las mismas de óxido de nitrógeno, aunque sea en cantidad mínima, por el hecho de que éstos pueden reaccionar, dando lugar a productos de condensación y de polimerización, con hidrocarburos no saturados capaces de condensarse y polimerizarse , conocidos
- 5.
- 10.



14 f

226699

por este motivo con la denominación de formadores de goma, en particular del tipo de los dienos, como ciclopentadieno, butadieno, indeno, etc.

5. Además es sabido que dichos compuestos de condensación y polimerización, además de producir variados inconvenientes, tales como el bloqueo de los aparatos de medida, obstrucción de las tuberías, etc., también son explosivos.

10. En el caso en que las mezclas gaseosas, como el gas de cokería y similares, es trabajado en aparatos de fraccionamiento a baja temperatura para extraer hidrógeno, tal como es usual en la industria del amoníaco, de los carburantes sintéticos, etc., en estos aparatos los productos de condensación y polimerización se depositan sobre todo en la zona de condensación del etileno, en la cual los hidrocarburos no saturados formadores de gomas son absorbidos y contenidos en concentraciones relativamente elevadas, las cuales favorecen su reacción con el bióxido de nitrógeno, el cual, según es sabido, se forma por oxidación del NO, con mayor rapidez a causa de la baja temperatura.

15. 20. La formación de gomas explosivas ha sido y es muy perjudicial para la instalación de los aparatos de fraccionamiento a baja temperatura a causa de las explosiones que se han producido y siguen produciéndose en ellos, por cuyo motivo se está constreñido a limitar la duración de marcha para poder, previo recalentamiento, eliminar dichas gomas mediante lavado con disolventes adecuados, tales como lejías alcalinas, acetona, piridina, etc.

25. 30. Se ha estudiado muchos procedimientos para eliminar los óxidos de nitrógeno, a fin de evitar los inconvenientes citados. Entre ellos han alcanzado importancia industrial el

220699



de fijación mediante sulfuro de hierro, el de adsorción sobre carbón activo, el de oxidación en caliente bajo presión y el de oxidación por medio de descargas eléctricas.

Estos presentan varios inconvenientes, entre los cuales son fundamentales los de no ser aptos para eliminar los óxidos de nitrógeno hasta aquellas trazas mínimas requeridas para evitar la formación de gomas explosivas, tal como por ejemplo, es necesario para obtener una duración de marcha larga e ilimitada de los aparatos de fraccionamiento del gas.

10. El procedimiento objeto de la presente invención permite absorber los óxidos de nitrógeno hasta las trazas mínimas; el mismo consiste en tratar la mezcla gaseosa que contiene óxido de nitrógeno con hidrocarburos no saturados del tipo formadores de gomas y particularmente de la clase de los dienos.

15. La solicitante de hecho ha encontrado que la reacción entre los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos no saturados del tipo definido anteriormente puede ser utilizada para absorber y eliminar los óxidos de nitrógeno en un aparato a propósito, en el cual la mezcla gaseosa que los contiene es puesta en contacto con dichos hidrocarburos no saturados a concentración y temperatura oportunas.

25. Por otra parte la solicitante ha encontrado que no es oportuno efectuar dicha reacción en fase gaseosa por la dificultad que se encuentra en la retención de los productos de reacción (se forman de modo preferente gomas en fase vapor) y porque de todos modos el depósito de dichos productos de condensación constituye siempre un peligro de explosión en la zona de reacción.

30. La solicitante prefiere efectuar la reacción mediante contacto de la mezcla gaseosa a purificar con líquidos en los



14 FEB 1937

226699

cuales están contenidos los hidrocarburos no saturados formadores de gomas, en concentraciones suficientes para la eliminación total, o de todos modos en el límite requerido, de los óxidos de nitrógeno.

5. Por otra parte el empleo de dichos hidrocarburos no saturados formadores de gomas en solución en un líquido disolvente apropiado permite reducir su grado de volatilidad, ya que los más activos de éstos son los que tienen un bajo punto de ebullición, tal como por ejemplo el ciclopentadieno que hierve a 42.5°C.

10. Por otra parte la solicitante ha observado que la eliminación de los óxidos de nitrógeno con el método indicado, es facilitada operando a baja temperatura. A tal efecto se prefiere adoptar líquidos disolventes de bajo punto de congelación y particularmente aquellos que tienen baja volatilidad para evitar pérdidas de disolvente por saturación de la mezcla gaseosa. Entre éstos se cita por ejemplo la bencina, el petróleo, la tetralina, la nafta disolvente, los hidrocarburos varios, y entre estos últimos los hidrocarburos clorados, etc.

15. Para evitar que los productos de reacción entre los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos no saturados formadores de gomas se condensen y polimericen formando depósitos sólidos en el seno del líquido, se añade a éste productos antipolimerizantes, como la hidroquinona.

20. En el caso de que los óxidos de nitrógeno contenidos en mezclas gaseosas, como por ejemplo gas de cokería, en el cual se presenta la simultánea presencia de hidrocarburos no saturados formadores de gomas del tipo definido, estos últimos pueden ser empleados para la absorción de los óxidos de

30.



226699

carbono tal como sigue.

5. La mezcla gaseosa a purificar es lavada con un líquido disolvente en el que dichos hidrocarburos no saturados sean absorbidos y retenidos hasta alcanzar la concentración adecuada para la eliminación total (o de todos modos hasta el grado deseado) de los óxidos de nitrógeno.

10. Los líquidos utilizados para este lavado pueden ser aquellos del tipo indicado, esto es bencina, petróleo, tetralina, nafta disolvente, hidrocarburos varios, y entre éstos los clorados y similares.

15. Se ha constatado, no obstante, que durante el lavado se absorbe de la mezcla gaseosa otras impurezas eventuales contenidas en la misma, como por ejemplo benzol, toluol, etc., los cuales son eliminados oportunamente retirando una parte alícuota del líquido de lavado y destilándola en caliente según uno de los métodos conocidos. En esta destilación se tendrá cuidado de separar diversas fracciones, entre ellas las que contienen las impurezas a eliminar, del tipo del benzol, toluol, etc. Estas son separadas, mientras que la fracción  
20. que contiene hidrocarburos no saturados formadores de gomas, fracción que, por regla general, está comprendida entre las temperaturas de ebullición de 35-45°C, es recuperada total o parcialmente y utilizada al objeto de alcanzar y mantener, en  
25. el líquido con que se lava la mezcla gaseosa, la concentración requerida en hidrocarburos no saturados del tipo definido anteriormente.

Este modo de operar está descrito e ilustrado particularmente a continuación en el Ejemplo 2.

30. La solicitante ha realizado experiencias particulares al objeto de determinar con exactitud lo que se ha expuesto.

226699 14



5. En una instalación experimental se ha lavado un gas que contiene 2 cc/mc. de óxido de nitrógeno en una torre de absorción a la presión de 12 at. y a la temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  con petróleo de lámpara (caracterizado por el intervalo de ebullición de  $150-250^{\circ}\text{C}$ ). A la salida de la torre se encontraba analíticamente que el contenido de óxidos de nitrógeno en el gas permanecía inalterado para demostrar el hecho que en el lavado no se producía ninguna eliminación de los mismos por solubilidad física.

10. Sucesivamente se ha efectuado dicho lavado con el citado petróleo de lámpara al cual, no obstante, se le ha añadido 4-5% de hidrocarburos no saturados formadores de gomas, caracterizados por el hecho de que su punto de ebullición está comprendido en el intervalo de  $35-45^{\circ}\text{C}$ , y se ha observado que la eliminación de los óxidos de nitrógeno era completa.

15. La solicitante ha utilizado los resultados descritos anteriormente para la realización de diversas instalaciones industriales, cuya descripción vale como ejemplos del presente procedimiento.

20. E J E M P L O 1.

25. Una mezcla gaseosa, derivada de la evaporación de la fracción etileno obtenida de los aparatos de fraccionamiento de gas a baja temperatura, que contiene 7-8 cc/mc. de óxidos de nitrógeno, es lavada a la temperatura de aproximadamente  $-50^{\circ}\text{C}$  y a presión atmosférica en una torre irrigada con bencina pesada en la que se mantiene una concentración del 10-15% de hidrocarburos no saturados formadores de gomas, caracterizados por el intervalo de ebullición de  $35-45^{\circ}\text{C}$ .

30. Dicha concentración de hidrocarburos no saturados es obtenida y mantenida mediante oportunas adiciones del mismo



280009

14

mediante fuentes externas.

5. La mezcla gaseosa que a la salida del lavado contiene sólo trazas de óxidos de nitrógeno es reciclada para enriquecer el contenido de etileno en el gas destinado al fraccionamiento, según lo que se encuentra expuesto en la patente italiana N° 496.594 del 10 de Enero de 1954.

E J E M P L O 2.

10. En una gran instalación industrial para la producción de amoníaco sintético, el gas, antes de ser enviado a los aparatos de fraccionamiento a baja temperatura, es depurado de su contenido de óxidos de nitrógeno a la presión de 12 at. y a la temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$ , mediante lavado con petróleo de lámpara que contiene el 2.5 a 3.5% de hidrocarburos no saturados formadores de gomas, caracterizados por el intervalo de ebullición de  $35-45^{\circ}\text{C}$ .

15. El procedimiento de elaboración está ilustrado en el esquema adjunto.

20. El gas de cokería pre-enfriado a  $-40^{\circ}\text{C}$ , entra en la parte inferior de la torre 1 y sale por parte superior de ésta. En ella el gas es tratado con una lluvia de petróleo de lámpara que contiene 2.5 a 3.5% de hidrocarburos no saturados del tipo ya definido, efectuada mediante la bomba 2 que trabaja en corto circuito, tomando dicho petróleo del fondo y rebombeándolo a la parte superior de la torre. En este lavado
25. el petróleo absorbe muchas impurezas contenidas en el gas de cokería y entre éstas incluso los hidrocarburos no saturados formadores de gomas.

30. Las sucesivas operaciones son tales que se mantiene en el petróleo circulante la concentración del 2.5-3.5% de dichos hidrocarburos no saturados. A tal objeto una parte del



220000

petróleo que se recoge en el fondo de la torre 1 es enviada, después de haber cedido su frío en el intercambiador 3 al líquido regenerado, a la torre de destilación 5, calentada en 6 mediante vapor indirecto y que tiene en su cabeza un deflegmador 7 enfriado con agua. El líquido regenerado, que sale de la torre 5, previamente enfriado en el refrigerante de agua 10 es enfriado ulteriormente en 3 y se recoge en el depósito 11. De éste es aspirado por la bomba 12 y enviado a la cabeza de la torre de lavado 1, previo enfriamiento a  $-40^{\circ}\text{C}$  en el refrigerante 13 mediante amoníaco bajo vacío.

La temperatura en la parte alta de la torre de regeneración 5 se regula de modo que el petróleo sea liberado de los hidrocarburos del tipo benzol, toluol, y además de todos aquellos que hierven por debajo de  $80-120^{\circ}\text{C}$ . Por la parte superior de la columna de destilación se desprenden dichos vapores, de los cuales la parte más pesada (benzol, toluol, homólogos, etc.) se condensa en el refrigerante 8 mientras que en el 9 se recoge la parte más ligera que comprende aquella comprendida entre los puntos de ebullición de  $35-45^{\circ}\text{C}$ , que es evidentemente la más rica en hidrocarburos no saturados formadores de gomas. Dicha fracción es utilizada añadiéndola al petróleo de circulación a fin de mantener en éste constantemente igual al 2.5-3.5% el valor de la concentración de los hidrocarburos no saturados del tipo anteriormente definido.

En el caso en que el gas de cokería contuviese una cantidad exigua de hidrocarburos no saturados formadores de gomas, se utiliza la pequeña columna (14) irrigada, mediante la bomba 15, con una parte del petróleo contenido en el depósito 11 el cual de esta manera absorbe con más eficacia los hidrocarburos no saturados formadores de gomas, que fluyen al



14 F  
226699

estado de vapor del condensador 8, a fin de devolver al petróleo circulante la cantidad necesaria de hidrocarburos.

El gas de cokería que a la entrada del lavaje descrito contiene un promedio de 0.5 cc/mc. de óxidos de nitrógeno, es depurado hasta un contenido de trazas mínimas. La instalación descrita trata 24.000 mc/h de gas de cokería. El líquido de lavado puesto en circulación en circuito cerrado es de aproximadamente 20 mc/h y la parte de dicho líquido que se envía a la destilación oscila entre 2 y 4 mc/h.

10. EJEMPLO 3.

En una instalación del todo análoga a la del Ejemplo 2 y con gas que contiene un promedio de 2 a 3 cc/mc de óxidos de nitrógeno, el lavado es efectuado a la temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  con tetralina. En este caso el gas después del tratamiento contiene 0.3-0.5 cc/mc. de óxidos de nitrógeno. La concentración en el líquido de lavado de la fracción rica en hidrocarburos no saturados formadores de gomas es mantenida alrededor de 4%.

Un aparato de fraccionamiento de gas alimentado con gas de cokería purificado de su contenido en óxidos de nitrógeno según el Ejemplo 3 y sucesivamente según el Ejemplo 2, ha demostrado después de 2 años de funcionamiento continuo e ininterrumpido, no tener ni siquiera la más mínima traza de goma.

Se ha constatado que la cantidad de óxidos de nitrógeno contenida en el gas depurado era reducida a una cantidad tan exigua que el contenido en óxidos de nitrógeno de la fracción llamada etilénica, producida por el mismo aparato, resultaba, según análisis, de apenas 0.5 a 1.5 cc/mc.

La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización, que difieran en detalle



226699

14

de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

5.

- - -

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana n<sup>o</sup> 528.932 del 15 de Febrero de 1955.

10. 1. Procedimiento para la eliminación de los óxidos de nitrógeno de las mezclas gaseosas que los contienen, caracterizado porque se hace reaccionar dichos óxidos de nitrógeno con hidrocarburos no saturados formadores de gomas, particularmente con aquellos que pertenecen a la clase de los dienos que se encuentran en estado líquido.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los hidrocarburos no saturados formadores de gomas intervienen en la reacción disueltos a concentraciones oportunas en líquidos disolventes.
20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las mezclas gaseosas que contienen óxidos de nitrógeno e hidrocarburos no saturados formadores de gomas, son lavadas con disolventes líquidos en los que dichos hidrocarburos son absorbidos y mantenidos en concentración suficiente para la eliminación de los óxidos de nitrógeno.
25. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,



226699

14 F

caracterizado porque la reacción entre los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos no saturados formadores de gomas, es efectuada a temperaturas inferiores a 0°C.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los líquidos disolventes empleados para lavar la mezcla gaseosa que contiene óxidos de nitrógeno e hidrocarburos no saturados formadores de gomas, se les incorpora sustancias antipolimerizantes, como hidroquinona.

10. 6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la mezcla gaseosa que contiene óxidos de nitrógeno e hidrocarburos no saturados formadores de gomas, es lavada con líquido disolvente en circuito cerrado, del que es retirada una parte alícuota y enviada a la fase de destilación a fin de separar de ella una fracción rica de hidrocarburos no saturados formadores de gomas, la cual es incorporada al líquido empleado en circuito cerrado para el lavado de la mezcla.

20. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los hidrocarburos no saturados formadores de gomas, contenidos en la parte alícuota de disolvente enviado a la destilación, son recuperados y devueltos a los líquidos disolventes empleados para el lavado de la mezcla, mediante absorción de los vapores procedentes de la destilación, con una parte del mismo líquido disolvente.

25. 8. Procedimiento para la eliminación de los óxidos de nitrógeno de las mezclas gaseosas que los contienen.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de una lámina de dibujos.

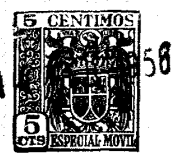
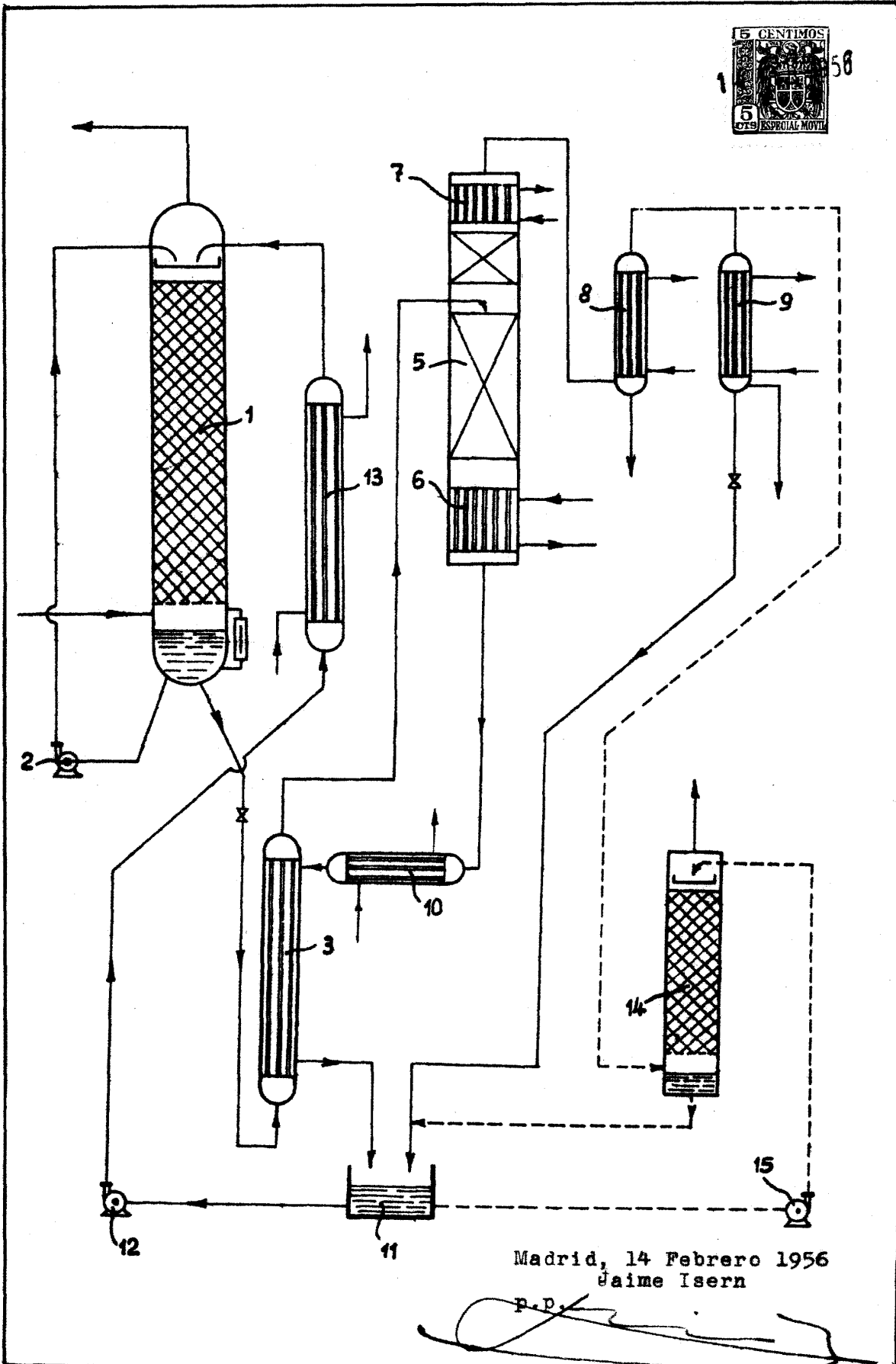
Madrid, a 14 de Febrero de 1956.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P.P.

tr:mor  
mp.



Madrid, 14 Febrero 1956  
Jaime Isern

P.P.