

AÑO 1958

Expediente núm. _____



244874

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INTRODUCCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCIÓN por 20 años, en España

a favor de

Gesellschaft für Linde's Gasmaschinen
Aktiengesellschaft Zweigniederlassung Hüllriegel, de nacionalidad
Akreuth

alemana domiciliado en Hüllriegelakreuth bei München

(Alemania)
calle de (sin más señas) núm. -

por:

Procedimiento para separar de gases impuros, especialmente
de acetileno impuro, las impurezas mediante lavado.

Nº 9598

Bat.

Agente Sr. Roeb (D. Guillermo).

- 1,



244674

Memoria Descriptiva

para

una patente de INTRODUCCION, por 10 años,

a favor de

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen
Aktiengesellschaft Zweigniederlassung
Höllriegelskreuth,

-sociedad alemana-

residente en

Höllriegelskreuth bei München (Alemania)

-sin más señas-

por:

-Procedimiento para separar de gases impuros,
especialmente de acetileno impuro, las impu-
rezas mediante lavado-

-Sobre la base de la patente alemana N° 906.005.-

Bat.



244674

El invento se refiere a un procedimiento para separar de gases impuros, especialmente del acetileno impuro, las impurezas mediante lavado.

Es sabido que el agua, los hidrocarburos no saturados, más elevados, las combinaciones orgánicas de azufre y los ácidos fosfóricos que por ejemplo pueden estar contenidos como impurezas en el acetileno de sus generadores, en el gas de los hornos de coque, en el gas de agua, en el ácido carbónico de fermentaciones act., se eliminan por lavado con ácido sulfúrico concentrado en reposo o en circulación.

Ciertamente que el ácido sulfúrico concentrado se ha dado a conocer como medio secador y absorbedor de los hidrocarburos no saturados más altos, pero su poder de absorción y purificación no se aprovecha de modo racional en los procedimientos hasta ahora conocidos, en los que el gas se conduce a través de dispositivos lavadores con ácido sulfúrico en reposo o en circulación. Para eliminar de los gases los ácidos fosfóricos se ha realizado el lavado con disoluciones de medios oxidantes, por ejemplo con ácido nítrico acuoso diluido o con disoluciones diluidas sulfúricas de ácido crómico. Un método de separación por lavado del ácido fosfórico con ácido sulfúrico concentrado se ha dado a conocer en la patente alemana 715.678. En este caso el ácido sulfúrico se conduce en circulación y se regenera constantemente por fuera de la torre de lavado mediante adición de medios oxidantes en cantidad este -



244674

quiométrica. Otro procedimiento (patente suiza 148.755) propone la regeneración del ácido sulfúrico concentrado mediante limpieza con un gas inerte o mediante evacuación.

5 También se ha propuesto eliminar los elementos gaseosos mediante líquidos de lavado, no circulando el líquido de lavado, sino atravesando sólo una vez por la torre de lavado y separándose luego del proceso lavador. En el método propuesto se trata de líquidos lavadores que fijan químicamente el elemento gaseoso que se ha de separar consumiéndose el mismo medio lavador. Se trata por ejemplo de separar del 10 aire el anhídrido carbónico mediante el lavado con lejía de sosa cáustica o de separar de los gases el amoníaco mediante lavado con ácido sulfúrico. El líquido lavador se pone en este procedimiento propuesto en cantidad estequiométrica, se reparte como película delgada sobre cuerpos de relleno y se elimina de la torre lavadora en estado consumido, esto es, saturado del elemento gaseoso que se ha de eliminar.

15 Según el invento los ácidos fosfóricos, los hidrocarburos no saturados más elevados, las combinaciones orgánicas de azufre y el agua se eliminan conjunta o individualmente del gas que se ha de purificar, especialmente del 20 acetileno, por lavado con ácido sulfúrico concentrado, gracias a que el gas se conduce a través de un dispositivo lavador cargado con una pequeña cantidad de sulfúrico concentrado por el lado de salida del gas, mientras que por el lado de entrada 25



244674

del gas se extrae una cantidad correspondiente de ácido sulfúrico. El lavado, por consiguiente, se realiza con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico que se separa del proceso lavador después de atravesar una sola vez. En la separación de ácidos fosfóricos, hidrocarburos no saturados más elevados y combinaciones orgánicas de azufre, el ácido sulfúrico concentrado ejerce principalmente una acción catalítica, mientras que para separar el agua se presta particularmente el ácido sulfúrico concentrado a causa de su elevada capacidad para fijar el agua. Aquí no se presenta ninguna saturación en el sentido físico usual, consistente en la consecución de un equilibrio de la disolución, ni tampoco en el sentido químico que consiste en el consumo del medio lavador.

Se ha descubierto que las citadas impurezas pueden también eliminarse por lavado con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y de ácido fosfórico de diversos grados de oxidación. Al eliminar el ácido fosfórico por lavado con ácido sulfúrico concentrado se origina del modo conocido por reducción del sulfúrico ácido sulfuroso, formándose simultáneamente diversos ácidos fosfóricos altamente oxidados, de modo que en este procedimiento participan en el proceso de purificación los mismos productos originados en la reacción.

La separación de los ácidos fosfóricos por lavado según la Nota 1, puede realizarse según el invento con ácido sulfúrico o con mezclas de ácido sulfúrico y fosfórico



244674

con un contenido ácido de más del 80 %, mientras que para eliminar los hidrocarburos y el agua puede también emplearse ácido sulfúrico de menor concentración. Para el lavado racional basta con uno de por lo menos el 40 %.

5 En la separación de los fosfídricos con ácido sulfúrico concentrado, el gas puro está impurificado, como arriba se ha dicho, con un poco de ácido sulfuroso. Pero el ácido sulfuroso puede según el invento eliminarse fácilmente por un lavado alcalino posterior o/y mediante masas secadoras, como
10 Hopkalith, o/y mediante medios de adsorción.

 Al utilizar ácido sulfúrico concentrado o mezclas de ácido sulfúrico y fosfórico con un contenido ácido superior a 80 % para eliminar el ácido fosfídrico, el ácido lavador actúa como medio de disolución y de oxidación. Según otra
15 idea del invento estos ácidos lavadores pueden también utilizarse únicamente como disolventes y realizar la oxidación del ácido fosfídrico en diversas ácidos fosfóricos altamente oxidados, gracias a agregar un oxidante, por ejemplo ácido nítrico, agua oxigenada, ácido crómico.

20 Por lo que respecta a la agregación adecuada de los oxidantes/^{se} han adquirido nuevos conocimientos relativos a la clase y aplicación de los mismos, conocimientos cuyo efecto práctico consiste en que no se pueden entregar en el extremo superior del purificador oxidantes no volátiles o que
25 no reaccionen con el gas soporte, mientras que en los puntos



242874

de la capa humedecida de los cuerpos de relleno en que tiene lugar la transformación principal se deben agregar oxidantes volátiles o que ataquen al gas soporte.

5 Como medio oxidante se presta bien el ácido nítrico concentrado pues contiene una elevada cantidad porcentual de oxígeno activo (el ácido nítrico se reduce principalmente en nitrógeno por el ácido fosfórico), es económico y solo forma cantidades insignificantes de agua. Pero con su empleo llegan trazas de gases nitrosos al gas purificado, las cuales
10 pueden mantenerse más bajas, según el invento cuando el ácido nítrico se agrega en los puntos de la transformación principal. Los gases nitrosos pueden eliminarse según el invento, siempre que resulten inconvenientes, a continuación del lavado con ácido sulfúrico, mediante posterior purificación, con medios lavadores alcalinos o/y con masas de purificación en seco, como
15 sulfuro férrico, masa de purificación gaseosa o/y con medios de adsorción.

En este sentido deben señalarse como muy adecuadas a base de resultados obtenidos en los ensayos, las nitro-
20 combinaciones orgánicas que no ceden gases nitrosos ni tampoco forman agua.

La capacidad fijadora del ácido sulfúrico o de las mezclas de ácido sulfúrico y fosfórico para hidrocarburos no saturados o combinaciones orgánicas de azufre, puede elevarse
25 según el invento agregando combinaciones orgánicas, por ejem-



244674

5 plo nitrocombinaciones. Estos medios pueden agregarse al ácido lavador o al gas. También estas sustancias pueden según el invento agregarse en los puntos de la columna de los cuerpos de relleno o en los fondos de la columna del fondo de la campana, en los que tiene lugar la fijación principal de estas impurezas.

10 Las ventajas del procedimiento de lavado según el invento se hallan en que la capacidad de fijación del ácido sulfúrico concentrado para las impurezas antes indicadas puede aprovecharse en alto grado y a pesar de ello se obtiene una purificación rigurosa de estas impurezas, pues el gas, antes de abandonar la torre de lavado, se pone siempre en contacto con nuevo ácido sulfúrico no cargado. Otra ventaja importante se halla en que las citadas impurezas se eliminan por lavado simultáneamente en una sola torre lavadora, eliminándose en 15 la parte inferior de la torre la cantidad principal de agua, en la parte media la cantidad principal de los hidrocarburos por el ácido sulfúrico allí existente poco diluido y en la parte superior los ácidos fosfóricos por el ácido sulfúrico, con contenido ácido superior al 80 %. Otra ventaja es la pequeña caída de presión de una columna con solo cuerpos de relleno humedecidos. Al emplear una columna con fondos de campana bastan en este procedimiento relativamente pocos fondos de suerte que también aquí solo hay que vencer una caída de presión relativamente pequeña. Otra ventaja es la supresión de toda bomba de circulación para el medio lavador. 25



244674

Al estar presente simultáneamente ácidos fosfóricos, agua, hidrocarburos no saturados más elevados y combinaciones orgánicas de azufre, la purificación del gas puede realizarse según el invento también en dos etapas. Por consiguiente, según el invento puede realizarse un lavado previo del gas a purificar para eliminar el agua o/y los hidrocarburos no saturados más elevados y las combinaciones orgánicas de azufre con ácido sulfúrico o mezclas de sulfúrico y fosfórico con un contenido ácido inferior al 80 % y efectuar después el lavado con ácido con un contenido ácido superior al 80 % para eliminar el resto de las impurezas antes indicadas y para eliminar ante todo el ácido fosfórico. Esto tiene la ventaja de que el lavado del ácido fosfórico puede realizarse con una cantidad muy pequeña de ácido lavador concentrado, mientras que para eliminar el agua, los hidrocarburos no saturados más elevados y las combinaciones orgánicas de azufre puede aprovecharse ácido con contenido ácido de menos del 80 % procedente de otros procesos. Naturalmente que en lugar de ácido sulfúrico para el lavado previo podrán también emplearse otros medios que absorban el agua o/y los hidrocarburos no saturados y las combinaciones orgánicas de azufre, después de lo cual la eliminación del fosfórico se realiza con ácido sulfúrico de más del 80 %.

Al purificar el gas en dos etapas puede por otro lado realizarse el lavado del fosfórico, en lugar de con solo una cantidad pequeña de ácido lavador que atravesase una



244674

sola vez, con ácido lavador en circulación, pudiéndose realizar el segundo proceso lavador con o sin oxidantes agregados.

Los productos de reacción, por ejemplo, gases nitrosos o ácidos sulfurosos, originados en el lavado del fósforo con ácido sulfúrico circulante con o sin oxidantes agregados, se eliminan según el invento mediante lavado posterior alcalino o/y masas secadoras, como Hopkalith, sulfuro férrico, masa su-
frada para purificar gases o/y medios de adsorción.

Las impurezas ácidas que por el lavado del fósforo llegan al gas, como el ácido sulfuroso o los gases nitrosos, pueden eliminarse según el invento con una pequeña cantidad de agua que se hace pasar solo una vez a través de una torre lavadora que como cuerpos de relleno contiene trozos de carbonato potásico, o haciendo pasar solo una vez una pequeña cantidad aproximadamente estequiométrica del líquido lavador alcalino a través de una torre de lavado con algunos fondos en campana o del modo ya propuesto mediante una pequeña cantidad de líquido alcalino calculada aproximadamente estequiométrica que pase una sola vez sobre cuerpos cerámicos de relleno.

La separación de las impurezas por lavado se realiza según el invento en dispositivos lavadores a través de los cuales se hacen pasar solo pequeñísimas cantidades de ácido lavador. Se presta por ejemplo columnas con fondos en campana. El líquido lavador se entrega en el fondo más alto mediante goteo o en chorro delgado. Las columnas de cuerpos de relle-



244674

no tienen la ventaja de una menor caída de presión, particularmente cuando el líquido lavador humedece solo como una película los cuerpos de relleno, como ocurre en el procedimiento del invento.

5 Al emplear columnas con cuerpos de relleno la distribución uniforme de pequeñísimas cantidades de medio lavador en una gran sección transversal, resulta muy difícil, pero al mismo tiempo es muy importante, se ha propuesto ya agregar el líquido lavador periódicamente, esto es, repartirlo
10 periódicamente sobre el material de relleno desde un depósito que continuamente se vuelve a llenar.

Mediante un artificio se logra según el invento que dicha distribución se realice muy uniformemente, haciendo que el líquido lavador entregado mediante un sifón penetre en
15 un tubo constantemente rotatorio o movido periódicamente. La operación se realiza por ejemplo a intervalos de algunos minutos, al momento que el líquido acumulado en el sifón ha alcanzado el rebosamiento. El líquido saliente desemboca en un tubo de regadera, cuyo volumen recibe el líquido del sifón y que se
20 encuentra en movimiento rotatorio.

Esta rotación puede efectuarse continua o periódicamente (por golpes o por oscilaciones). Pueden también utilizarse oscilaciones radiales del tubo de regadera. La tubería sobre la regadera se calculara preferentemente de modo que
25 pueda recibir toda la cantidad de líquido periódicamente entre-



44674

gada. La salida del líquido lavador debe efectuarse a través de la regadera más lentamente en comparación con la entrada. Por su parte la regadera solo posee salidas laterales para que el líquido salga en dirección horizontal o un poco inclinada.

5

Después de la salida del sifón al líquido se proyecta primeramente en el borde más exterior de la superficie que se ha de bañar. Al decrecer la presión de la cantidad de líquido introducida periódica y bruscamente, los chorros de líquido se trasladan hacia dentro. Entonces la superficie circular todavía no bañada se reduce, aunque también se reduce al mismo tiempo la velocidad del líquido saliente. Gracias a esto se logra que en todos los puntos de la superficie circular sea aproximadamente igual la densidad del riego de la superficie bañada.

10

15

Según el invento puede también lograrse la distribución uniforme de una pequeña cantidad del medio lavador mediante una boquilla. El líquido arrastrado se separa según el invento mediante una segunda capa filtrante en la misma torre de lavado por encima de la boquilla.

.



244674

N O T A

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5 1^a.- Procedimiento para separar de gases impuros, especialmente de acetileno impuro, las impurezas mediante lavado en un dispositivo lavador con líquido lavador no circulante, sino que sólo atraviesa una sola vez, caracterizado porque de los gases impuros, especialmente del acetileno impuro, se eliminan los ácidos fosfóricos, los hidrocarburos no saturados más elevados, las combinaciones orgánicas de azufre y el agua conjunta o individualmente con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico concentrado.

10 2^a.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1^a, caracterizado porque como medio lavador se emplea una mezcla de ácido sulfúrico y ácidos fosfóricos.

15 3^a.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1^a y 2^a, caracterizado porque para eliminar con lavado los ácidos fosfóricos se emplea ácido sulfúrico o mezclas de ácido sulfúrico y fosfórico con un contenido ácido superior a 80 %.

20 4^a. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1^a á 3^a, caracterizado porque para el secado o/y para la eliminación de los hidrocarburos se emplea ácido sulfúrico con un contenido ácido de más del 40 %.



244674

5 5^a. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1^a á 4^a, caracterizado porque el ácido sulfuroso que por la reacción de ácido fosfórico con ácido sulfúrico concentrado llega al gas puro, se elimina por lavado posterior alcalino o/y por masas secadoras, como Hopkalith, o/y por medios de adsorción.

10 6^a. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1^a a 4^a, caracterizado porque el ácido fosfórico fijado por ácido sulfúrico concentrado se oxida por adición de un oxidante.

15 7^a. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 6^a, caracterizado porque para la oxidación de los ácidos fosfóricos disueltos en ácido sulfúrico concentrado se agregan en el extremo superior de la torre de lavado oxidantes no volátiles y que no reaccionan con el gas y en los puntos de una capa de los cuerpos de relleno de la torre lavadora o en aquellos fondos de la misma torre en que tiene lugar la transformación principal, se agregan oxidantes volátiles o que atacan al gas soporte.

20 8^a. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 6^a y 7^a, caracterizado porque los posibles productos de reacción de las impurezas, por ejemplo gases nitrosos, que se arrastran por el gas, se eliminan mediante lavado posterior alcalino o mediante masas secas, (sulfuro férrico, masa sulfurada para purificación gaseosa) o/y físicamente por

25



244674

medios de adsorción.

9^a.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 6^a a 8^a, caracterizado porque como medios oxidantes se emplean nitrocombinaciones orgánicas.

5
10
10^a. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 9^a, caracterizado porque las nitrocombinaciones para fijar los hidrocarburos no saturados más elevados o las combinaciones orgánicas de azufre se incorporan en aquellos puntos de la capa de cuerpos de relleno de la torre lavadora o en aquellos fondos de esta torre en que tiene lugar la fijación principal de los hidrocarburos.

15
20
11^a.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1^a a 10^a, caracterizado porque al estar presentes simultáneamente ácidos fosfóricos y agua o/y hidrocarburos y combinaciones orgánicas de azufre, se elimina una parte del agua o/y de los hidrocarburos y de las combinaciones orgánicas de azufre en una primera torre de lavado, con ácido sulfúrico o mezclas de sulfúrico y fosfórico con un contenido ácido inferior al 80 % o con otros medios absorbedores del agua o/y de los hidrocarburos, y luego los ácidos fosfóricos se eliminan en una segunda torre de lavado con ácido sulfúrico o mezclas de sulfúrico y fosfórico con un contenido ácido superior al 80 %.

25
12^a. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1^a a 10^a, caracterizado porque al estar presentes



244674

5 simultáneamente ácidos fosfóricos y agua o/y hidrocarburos y combinaciones orgánicas de azufre, se elimina una parte del agua o/y de los hidrocarburos y combinaciones orgánicas de azufre en una primera torre de lavado con ácido sulfúrico o mezclas de sulfúrico y fosfórico con un contenido ácido inferior al 80 % y la eliminación de los fosfóricos se realiza en una segunda torre de lavado con ácido sulfúrico o mezclas de sulfúrico y fosfórico en circulación, pudiéndose realizar el segundo proceso de lavado con o sin oxidantes agregados.

10 13ª.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 11ª y 12ª, caracterizado porque los productos de reacción de las impurezas, por ejemplo gases nitrosos o ácido sulfuroso, se eliminan por lavado posterior alcalino o/y masas secadas, como Hopkalith, sulfuro férrico, masa azufrada para purificación de gases o/y medios de adsorción.

15 14ª.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 5ª, 8ª y 13ª, caracterizado porque las impurezas ácidas que llegan al gas puro, se eliminan por lavado mediante una pequeña cantidad de agua que pasa una sola vez a través de una torre adicional de lavado que como cuerpos de relleno
20 contiene trozos de carbonato potásico, o mediante una pequeña cantidad de líquido alcalino calculado aproximadamente estequiométricamente con un solo paso a través de una columna adicional con fondos en campana, o del modo ya propuesto mediante
25 una pequeña cantidad aproximadamente estequiométrica de líqui-



244674

do alcalino en un solo paso, distribuida sobre cuerpos cerámicos de relleno.

5 15^a. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1^a a 14^a, caracterizado porque para la entrada y distribución uniforme del ácido lavador en una torre de cuerpos de relleno el ácido lavador entregado periódicamente mediante un sifón se introduce en un tubo de regadera constantemente rotatorio o que se desplaza periódicamente.

10 16^a. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1^a a 14^a, caracterizado porque para la introducción y distribución uniforme del ácido lavador en una torre de cuerpos de relleno, el ácido lavador se pulveriza mediante una boquilla y se entrega sobre la capa que se ha de humedecer, mientras que el líquido pulverizado arrastrado por el gas se
15 separa mediante una pieza filtrante sobre la boquilla.

17^a. - Procedimiento para separar de gases impuros, especialmente de acetileno impuro, las impurezas mediante lavado.

20 Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

La cual consta de 16 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

74 OCT 1958

Madrid, a