



251391

251391

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

a favor de:

FRIEDRICH UHDE GIBH, de nacionalidad alemana, residente en Dortmund (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGUA O HIDROGENO ENRIQUECIDOS CON DEUTERIO DURANTE LA SINTESIS DEL AMONIACO"

- - - - -

Memoria descriptiva

5 Para la obtención industrial de "agua pesada" o "hidrógeno pesado" enriquecidos con deuterio en el transcurso de una síntesis de amoníaco se empezaba en un principio sometiendo el hidrógeno necesario para la producción sintética de amoníaco a intercambio de isótopos con agua antes de su entrada en la síntesis e independientemente de ella, enriqueciendo constantemente el agua de hidróxido de deuterio. Sin embargo, debido al desplazamiento isotópico, relativamente pequeño, en el equilibrio de intercambio entre hidrógeno gaseoso y agua líquida, una parte
10 aun considerable de deuterio llegaba sin utilizar a la síntesis con el gas de salida.

25 1391



15

En consideración de la reacción de intercambio, considera
blemente más favorable, entre hidrógeno y amoníaco, nuevas pro
posiciones que se hicieron se proponían alcanzar el fin de un
más alto grado de enriquecimiento y respectivamente, en interés
de una reducción de los aparatos, la forma y la viabilidad de
tales procedimientos de enriquecimiento. Entre otras cosas,
análogamente a la reacción química entre hidrógeno y agua, se
propuso derivar nuevamente del sistema el hidrógeno empobreci
do de deuterio con amoníaco gaseoso o fluído en el intercambio
catalítico de isótopos, aprovechándolo en un ulterior proceso
para la producción sintética de amoníaco, metanol y similares.

20

25

El empleo de este sistema para la producción de agua enri
quecida con deuterio constituye también, en unión de la sínte
sis del amoníaco, la base de una proposición de procedimiento
más económico, según la cual el hidrógeno que sale de la insta
lación de producción de hidrógeno tiene que ser llevado a inter
cambio de isótopos con una parte del amoníaco producido sinté
ticamente con él. El amoníaco derivado de la síntesis se enri
quece así cuantitativamente de compuestos de deuterio y es que
mado catalíticamente, en el ulterior transcurso del procedimien
to, obteniéndose óxido de nitrógeno y agua enriquecida. El agua
que se forma durante la combustión tiene que ser empobrecida
a continuación en una etapa de concentración y ser devuelta a
la instalación para la producción de hidrógeno de salida. El
rendimiento económico de este procedimiento va ligado a la can
tidad tratada y depende en gran medida de la magnitud de la
corriente parcial de amoníaco derivada de la síntesis para el
proceso de intercambio. La necesidad de tenerse que apartar a
veces -de acuerdo con condiciones técnicas del procedimiento-

30

35

40

25 1391



de las condiciones previstas de corriente parcial tiene forzo
samente, como consecuencia, una considerable limitación del
rendimiento. Visto desde un punto extremo, pueden resultar por
ejemplo inevitables el volver a hacer pasar a través de la co
45 luma de intercambio de isótopos la cantidad total del amoníaco
producido en la síntesis y el devolver a la instalación de
producción de hidrógeno el agua que se obtiene en estado enri
quecido durante su combustión. En estas condiciones, no se lle
va agua al sistema, por lo cual no puede tampoco derivarse de
50 él deuterio, en funcionamiento estacionario, aun cuando el ren
dimiento en materia sea del 100%.

Otro inconveniente del procedimiento anteriormente descri
to es el llevar al intercambio de isótopos el amoníaco conduci
do desde la síntesis al proceso de enriquecimiento con una con
55 centración de deuterio que corresponde forzosamente al grado
de concentración del hidrógeno empleado para su producción, y
precisamente empobrecido anteriormente en su contenido de deu
terio en el mismo proceso. De este modo, se necesita una parte
considerable del volumen de la columna necesario para el inter
60 cambio de isótopos, y respectivamente a disposición, para enri
quecer primero el amoníaco hasta la concentración natural de
deuterio, mientras que solamente el resto del volumen de la
columna puede actuar en el sentido de un enriquecimiento propia
mente dicho. Esta forma de procedimiento se traduce en un mayor
65 volumen de columna y respectivamente, en el caso de dimensiones
corrientes, en un rendimiento correspondientemente inferior.

Aquí interviene la invención y modifica el procedimiento
anteriormente indicado para la obtención de agua o hidrógeno
enriquecidos con deuterio en el transcurso de una síntesis de
70 amoníaco con empleo de intercambio de isótopos entre el hidró

25 1391



75 geno base y una parte del amoníaco con él producido gracias a la medida, que constituye un progreso, de prever para ambos participantes en la reacción -conducidos para la multiplicación del efecto elemental en contracorriente por la columna de intercambio de isótopos- concentraciones de deuterio distintas en la cabeza de la columna. Mientras que la concentración del amoníaco alimentado a la columna de intercambio correspondía inicialmente a la del hidrógeno empleado para su producción sintética y derivado de la columna en estado empobrecido, la concentración del amoníaco para enriquecer en el proceso activo de 80 contracorriente tiene que encontrarse según la invención, ya al entrar por el extremo superior de la columna de intercambio, aproximadamente al nivel de la concentración natural de deuterio, distinguiéndose así del grado de concentración del hidrógeno que sale de la cabeza de la columna en estado cuando menos 85 fuertemente empobrecido.

Según la invención, esto se consigue por la fase del procedimiento durante la cual el amoníaco producido con el hidrógeno de salida empobrecido en deuterio es sometido a un intercambio de isótopos con agua de concentración natural de deuterio. 90 Como la constante de equilibrio de la reacción química



referida a la concentración de deuterio del hidrógeno, tiene casi el valor 1, el amoníaco que se ha puesto en contacto con el agua se encuentra después, antes aún del nuevo intercambio de isótopos 95 con su hidrógeno de salida cuando menos aproximadamente en concentración natural, si no incluso en estado ligeramente enriquecido.

251391



100 En este intercambio, el amoníaco está ventajosamente
disociado en agua, de modo que puede renunciarse a agentes
catalíticos para la ejecución de la reacción. A consecuencia
de ello, puede realizarse el enriquecimiento, por ejemplo,
en una columna normal de destilación de amoníaco, en la cual,
debajo de la conducción de alimentación de agua, no hay más
que disponer fondos adicionales en los cuales se verifica la
105 reacción de intercambio.

La ventaja esencial del procedimiento según la invención
sobre el procedimiento conocido se basa en que el amoníaco
que llega al intercambio de isótopos con su hidrógeno base
se ofrece desde un principio con una concentración natural,
110 pudiendo ser enriquecido ulteriormente en el entero campo de
la columna. A consecuencia de ello, es posible bien reducir
el volumen de la columna o, en igualdad de volumen de la co
lumna, aumentar considerablemente el rendimiento del procedi
miento debido a una mayor capacidad de intercambio de la co
115 lumna misma. Además, el rendimiento es ya independiente, den
tro de amplios límites, de la magnitud de la corriente de ma
terial derivada de la síntesis del amoníaco y conducida al sis
tema, y por tanto independiente también de la proporción de
material tratado en la columna de intercambio de isótopos.

120 Para la ejecución de la reacción, el amoníaco que sale de
la síntesis en estado líquido tiene que ser transformado en su
forma gaseosa y ser mezclado con el agua empleada. Esta mezcla
es alimentada luego a la columna de destilación, en la cual
el amoníaco se separa de manera corriente. El amoníaco que
125 sale gaseoso de la cabeza de la columna tiene sin embargo que
ser licuado antes de ser alimentado, en contracorriente con

25 1391



el hidrógeno, a la columna contigua de intercambio de isótopos. La licuación puede conseguirse por ejemplo por refrigeración o por compresión. Para ello se utilizará convenientemente una parte de la energía frigorífica producida con anterioridad en la evaporación del amoníaco líquido, para refrigerar el amoníaco durante su devolución sucesiva a la forma líquida.

En el procedimiento conocido, el amoníaco derivado en estado enriquecido del intercambio con hidrógeno es sometido a una combustión catalítica, transformándose óxido de nitrógeno y en agua enriquecida con deuterio. Como el condensado que sale de la etapa de combustión contiene ácido nítrico cuya concentración depende de la magnitud del exceso de aire alimentado durante la combustión, el agua de combustión que se forma tiene que ser purificada de él. Para que en este punto no se produzcan pérdidas de deuterio, se neutralizará convenientemente el ácido nítrico con un óxido metálico, por ejemplo mediante cal viva, y se separará la sal que se forma libre de agua de cristalización. A continuación se conduce a una elevada concentración toda la cantidad de agua que se forma durante la oxidación del amoníaco. En contraposición a ello, según una ventajosa forma de realización del procedimiento de la invención, sólo una parte del agua que se ha formado durante la oxidación del amoníaco es conducida a la elevada concentración, empobrecida hasta cierto grado de deuterio y devuelta, con la otra parte conducida directamente del agua formada durante la oxidación del amoníaco, a la instalación para la producción del hidrógeno de salida. Por otra parte, en vista del empobrecimiento del lado del gas que se tratará más adelante, una forma particularmente eficaz de este procedimiento según la invención consiste en descomponer

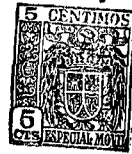
25 1391



160 el amoníaco derivado del proceso de intercambio enriquecido con
compuestos de deuterio -mediante una instalación de disociación-
en nitrógeno e hidrógeno enriquecido con deuterio, conduciéndose
por una parte a la elevada concentración y por otra parte vol-
viéndose a alimentar al proceso de intercambio de isótopos, di-
rectamente, con el hidrógeno de salida y el hidrógeno empobreci-
do en deuterio procedente de la elevada concentración. La diso-
ciación del amoníaco en nitrógeno e hidrógeno ofrece sobre la
oxidación del amoníaco la ventaja de excluir la mencionada forma-
ción de ácido nítrico y de permitir una devolución del gas enri-
quecido a la conducción de hidrógeno de la instalación de produc-
ción. Mediante esta ramificación se consigue en ambos casos poder
165 variar dentro de amplios límites el factor de enriquecimiento me-
diante una variación de la proporción de extracción. Esto es es-
pecialmente ventajoso cuando los gastos de la etapa de alta con-
centración se encuentran en una relación desfavorable con respec-
to al enriquecimiento preliminar. En tal caso, se tratará de al-
canzar ya en el enriquecimiento preliminar los resultados más fa-
vorables posibles.

175 De acuerdo con un ulterior perfeccionamiento de la invención,
el gas de hidrógeno -enriquecido con deuterio por devolución a la
instalación de producción de hidrógeno de una cantidad parcial del
agua formada durante la oxidación del amoníaco, y respectivamente
de una cantidad parcial del hidrógeno formado durante la disocia-
ción del amoníaco- es también disociado parcialmente antes de su
180 introducción en el proceso de intercambio de isótopos, conducido
a una etapa de elevada concentración y desde ésta, empobrecido en
deuterio y con la corriente parcial de hidrógeno conducida direc-

25 1391



185 tamente, devuelto al proceso de intercambio. Gracias a este acoplamiento del lado del gas de la elevada concentración - de esta prevista, por ejemplo, a modo de sistema caliente y frío- se ahorra una parte considerable del volumen de la columna para la alta concentración y se consigue una reducción de los gastos de energía. Además, es ventajosa la posibilidad de suprimir procedimientos especiales de depuración del agua que sale de la combustión del amoníaco. Como es sabido, se ponen muy rigurosos requisitos de pureza al agua que atraviesa la etapa de alta concentración, mientras que, con acoplamiento del lado del gas, pueden emplearse las instalaciones de purificación que siguen normalmente la instalación de producción de hidrógeno. Esta ventaja es especialmente importante cuando se quema la entera cantidad de amoníaco de la síntesis y cuando la instalación de producción de hidrógeno, por ejemplo en forma de electrólisis, trabaja con una completa inversión de fases, ya que entonces no entra en la instalación de producción de hidrógeno agua adicional y el hidrógeno que sale de ella tiene la misma concentración que el agua procedente de la combustión de amoníaco. De esta manera no se producen efectos de mezcla.

205 Si, de manera corriente, se refiere el rendimiento del sistema, a la producción de hidrógeno, el mismo puede ser considerablemente aumentado en este caso porque, por el intercambio de isótopos entre amoníaco y agua, es introducido deuterio adicional en el sistema.

210 Cuando la instalación se basa en dos síntesis de amoníaco que trabajan en paralelo, es posible hacer que el hidrógeno de salida de una síntesis -en lugar de con el amoníaco con él producido, y renunciando a su enriquecimiento previo en contacto con agua- se ponga en contacto para el intercambio de isótopos con

251391



amoníaco tomado en concentración natural de la segunda síntesis.
215 Si la instalación de producción de hidrógeno es una electrólisis,
esta también puede ser transformada, mediante una sencilla cone
cción, en dos partes que trabajen en paralelo. En igualdad de ca
pacidad de ambas síntesis, se puede por ejemplo, después de obte
220 ner ácido nítrico de los óxidos nítricos obtenidos de la combus
ción del amoníaco de la segunda síntesis, seguir transformando
en nitrato de amonio con éste ácido el amoníaco empobrecido en
deuterio de la primera síntesis. Las ventajas de este procedi
miento se basan en la reducción, en la medida de la energía ne
cesaria para el enriquecimiento preliminar del amoníaco en el
225 intercambio con agua natural, conservándose sin embargo todas
las ventajas de un tal método. Como una parte solamente de todo
el hidrógeno producido llega al intercambio de isótopos, la car
ga de gas de la columna es inferior y su rendimiento específico
es más favorable, de modo que esta columna puede ser prevista
230 considerablemente más pequeña. Por lo demás, puede prescindirse
de toda purificación especial del hidrógeno producido para la
segunda síntesis, ya que éste no entra directamente en la colum
na de intercambio.

Como en la conocida reacción de intercambio entre hidrógeno
235 y agua, también para el sistema en que se basa la invención re
sulta ventajoso el empleo de capas de contacto en la columna o
de una substancia de contacto suspendida en amoníaco líquido y
que atraviesa con éste de manera continua la columna. Para el
intercambio de isótopos entre hidrógeno gaseoso y amoníaco lí
quido son especialmente adecuados, como substancias catalítica
240 mente activas, los metales de platino y las amidas alcalinas.

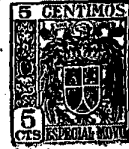
251391



En el dibujo está representado, como especial ejemplo de realización de la invención descrita anteriormente, la estructura es quematizada de una instalación para la aplicación del procedimiento.

245 Los aparatos - incluso cuando se componen de una pluralidad de elementos individuales, ejerciendo sin embargo una función en sí conocida - están representados únicamente como símbolos en forma de bloques, dentro del desarrollo de tuberías provistas de cifras correlativas, e indicados con letras mayúsculas. Por lo demás, se ha
250 renunciado a la representación de todos los elementos no directamente necesarios para la comprensión de la invención.

El funcionamiento de la entera instalación parte del hecho de que, a una fuente industrial de hidrógeno A prevista como se quiera, se conduce por la tubería 1 el agua empleada. El hidrógeno producido en esta instalación llega por la tubería 2 a una columna de intercambio de isótopos B, en la cual se verifica un empobrecimiento de deuterio. El hidrógeno empobrecido es conducido, por la tubería 3, desde la columna a una instalación de síntesis de amoníaco C. El amoníaco producido en la síntesis llega, por una tubería 5 que se
255 deriva de la tubería 4 que conduce para la ulterior elaboración a la red de consumo 5, por una parte a la ulterior columna D de intercambio de isótopos, en la cual se verifica un intercambio de deuterio entre agua y amoníaco. El agua necesaria para ello es alimentada con concentración natural de deuterio, por la tubería 6, a la
265 columna de intercambio y - empobrecida en deuterio - vuelve a salir por la tubería 7. El amoníaco que sale por la cabeza de la columna, enriquecido a una concentración aproximadamente natural, encuentra en la tubería 8 un compresor E. En este compresor vuelve eventualmente a ser licuado, empleándose convenientemente una parte del calor de evaporación, obtenido previamente en una eventual transformación del amoníaco en su fase gaseosa, para el enfriamiento del amoníaco. Des



251391

de el compresor, el amoníaco vuelve a la columna B de intercambio
de isótopos y se enriquece allí en intercambio con el hidrógeno
de partida empleado para su obtención sintética y conducido en
275 contracorriente por la columna, superando la concentración de deu-
terio que ya ha recibido en la columna D.

El amoníaco que sale así enriquecido de la columna llega lue-
go por la tubería 9 y una instalación filtradora F, que se explica-
rá a continuación, por ejemplo a un dispositivo G de combustión
280 y de disociación, donde es quemado, bien con alimentación de aire
en óxido nítrico (10) y agua enriquecida con deuterio, o es diso-
ciado en hidrógeno enriquecido y nitrógeno. El agua enriquecida es
devuelta desde el dispositivo de combustión G, por la tubería 11,
a la instalación A de producción de hidrógeno. Una parte del agua
285 enriquecida es extraída por una bifurcación, de la tubería 11 y
conducida por la tubería 12 a una instalación H de alta concentra-
ción, de la cual puede ser derivada por la tubería 14 en un adecua-
do grado de concentración. El agua empobrecida en la instalación
de alta concentración es devuelta convenientemente por la tubería
290 13 a la tubería 11 y en ésta es conducida a la instalación de pro-
ducción de hidrógeno con la parte del agua no derivada a través
de la instalación de alta concentración que sale del dispositivo
de combustión. Sin embargo, puede omitirse a veces la devolución
del agua empobrecida procedente de la instalación de alta concen-
295 tración, y por tanto la tubería 13. Si el dispositivo G es una ins-
talación de disociación, el gas hidrógeno enriquecido es vuelto a
alimentar análogamente, por la tubería 11 y su conexión indicada
con líneas de guiones, a la tubería 2 que conduce de la instalación
de producción de hidrógeno A a la columna B de intercambio de isó-
300 topos.

251391



305 Cuando la cantidad del agua empleada que llega por la tubería 1 es pequeña en comparación con la cantidad del agua que vuelve, por la tubería 11, del dispositivo de combustión G a la instalación A de producción de hidrógeno, o cuando-evitándose la instalación A de producción de hidrógeno en la tubería 11 - se trata de una devolución del gas hidrógeno enriquecido producido en la instalación de disociación G a la tubería 2 que conduce a la columna B de intercambio de isótopos, es conveniente tomar por la tubería 15 hidrógeno enriquecido de la tubería 2 y conducirlo a una instalación de alta concentración no representada. Según la magnitud del rendimiento de esta alta concentración, se devolverá por el conducto 16 al conducto 2 el hidrógeno empobrecido en ella producido, o bien se llevará éste a la columna B de intercambio de isótopos en un punto correspondiente a su concentración.

315 Cuando se emplea una suspensión de contacto que atraviesa con el amoníaco líquido la columna B de intercambio de isótopos, está previsto en la tubería 9 en la salida de amoníaco de la columna un dispositivo a modo de filtro o similares separador de la sustancia de contacto F. Desde este dispositivo, la sustancia de contacto separada del amoníaco enriquecido es devuelta en constante circulación, por la tubería 17 indicada con líneas de guiones, a la tubería 8.

320 Sin embargo, la invención no se limita de modo alguno al ejemplo de ejecución descrito, representado y explicado como particularmente ventajoso, sino que concierne más bien, con las mismas ventajas, una pluralidad de procesos similares de la técnica de procedimientos químicos con los cuales puede emplearse el principio de la invención para llegar a los resultados anteriormente expuestos.

25 1391



330

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 13 de Agosto de 1.958, bajo el número U 5540 IVa/12i, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

335

REIVINDICACIONES
=====

340

1). Procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio durante una síntesis de amoníaco, con empleo de intercambio de isótopos entre el hidrógeno inicial y una parte del amoníaco con él producido, caracterizado por comunicárseles a los participantes en la reacción, conducidos en contracorriente a través de la columna (B) de intercambio de isótopos, en la cabeza de la columna, distintas concentraciones de deuterio.

345

2). Procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio durante una síntesis de amoníaco, según la reivindicación 1), caracterizado por someterse el amoníaco producido con el hidrógeno inicial empobrecido en deuterio, antes de su devolución a la columna de intercambio (B), a un intercambio de isótopos con agua de concentración natural de deuterio.

350

3). Procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio durante una síntesis de amoníaco, según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por verificarse en la tubería (8) entre la columna de intercambio (D) que sigue la síntesis del amoníaco (C) y la columna de intercambio (B) que precede los dispositivos de toma (G,H,15) una licuación del amoníaco (previamente) enriquecido en deuterio.

355

25 1391



360

4). Procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio durante una síntesis de amoníaco, según las reivindicaciones 1) y 3), caracterizado por el hecho de que el amoníaco tomado de la columna de intercambio (B) enriquecido con deuterio es quemado catalíticamente transformándose en óxido nítrico y agua enriquecida en deuterio que en parte es conducida a una etapa de alta concentración (H) y en parte es devuelta a la instalación (A) para la producción del hidrógeno inicial.

365

370

5). Procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio durante una síntesis de amoníaco, según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de que el agua enriquecida en deuterio la etapa (H) de alta concentración es devuelta a la instalación (A) para la producción del hidrógeno inicial.

375

6). Procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio durante una síntesis de amoníaco según las reivindicaciones 1) y 3), caracterizado por el hecho de que el amoníaco enriquecido con deuterio derivado de la columna de intercambio (B) es descompuesto en una instalación de disociación en nitrógeno e hidrógeno enriquecido con deuterio que es conducido en parte a una etapa de alta concentración y en parte, juntamente con el hidrógeno inicial, a la columna (B) de intercambio de isótopos.

380

385

7). Procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio durante una síntesis de amoníaco, según la reivindicación 6), caracterizado por el hecho de que el hidrógeno empobrecido en deuterio en la etapa de alta concentración es devuelto a la columna (B) de intercambio de isótopos juntamente con el hidrógeno inicial.

25 1391



390 8). Procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio durante una síntesis de amoníaco, según las reivindicaciones 4) a 7), caracterizado por el hecho de que el hidrógeno enriquecido con deuterio, antes de su introducción en la columna (B) de intercambio de isótopos para la extracción del deuterio, es derivado en parte, conducido a una elevada concentración y devuelto, empobrecido en deuterio, a la columna
395 (B) de intercambio de isótopos.

9). Procedimiento para la obtención de agua o de hidrógeno enriquecidos en deuterio durante una síntesis de amoníaco, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el amoníaco sometido con el hidrógeno inicial a una síntesis de amoníaco
400 (C) para el aislamiento de isótopos, es derivado, en concentración natural de deuterio, de otra síntesis de amoníaco.

10). Procedimiento para la obtención de agua o de hidrógeno enriquecidos con deuterio durante una síntesis de amoníaco, según las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado por el hecho de
405 que una substancia de contacto que influye en el intercambio de isótopos, especialmente a base de platino o de amida de potasio, es conducida con el amoníaco para enriquecer en deuterio a través de la columna de intercambio de isótopos, luego es separada y es vuelta a añadir el amoníaco antes de su entrada en la
410 columna de intercambio.

11). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGUA O HIDROGENO ENRIQUECIDOS CON DEUTERIO DURANTE LA SINTESIS DEL AMONIACO.

Esta Memoria consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 11 de Agosto de 1.959