

P.- 19.874

H 6324 O/15246
Cas 65 JRE/PC

259644



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

a e

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

formulada el 14 de Julio de 1.960, con el Núm. 259.644

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HOUILLERES DU BASSIN DU NORD ET DU PAS-DE-CALAIS Y COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidades francesas, establecidas en 16, Place St. Amé-Douai (Nord), la 1ª y la 2ª en 69 Rue de Varenne, Paris, ambas en Francia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE IMPUREZAS DE GASES".

=====

Se ha puesto de manifiesto constantemente en el curso de las investigaciones desarrolladas en los últimos años, que en la mayoría de las técnicas que hacen intervenir reactivos gaseosos, ya estén en forma de cuerpos simples o compuestos o de mezclas o más o menos complejas, era ventajoso,

259644



si no indispensable, que estos reactivos estuvieran exentos al máximo de constituyentes extraños o de impurezas.

Así, para la síntesis del amoníaco, es muy ventajoso purificar muy cuidadosamente la mezcla nitrógeno-hidrógeno, porque las impurezas que contiene tienen por efecto disminuir la duración de la vida del catalizador de síntesis. Las impurezas consideradas en este caso son esencialmente el oxígeno, el óxido de carbono, el anhídrido carbónico y el agua.

Igualmente, para la polimerización del etileno por vía radical a alta presión, es igualmente indispensable eliminar el etileno toda traza de gas extraño, porque las menores trazas de oxígeno y de óxido de carbono tienen por consecuencia profundas modificaciones de la calidad del polietileno obtenido; además, la presencia de oxígeno en un grado notable amenaza igualmente con conferir a esta polimerización bajo presión un carácter explosivo.

Para apartar algunos de estos inconvenientes, se ha tratado ya de utilizar, por ejemplo, procedimientos de eliminación del oxígeno de mezclas gaseosas que implican, o bien una reacción catalítica con hidrógeno, con formación de agua eliminada por paso sobre una sustancia adsorbente tal como un silicoaluminato de sodio, o bien una reacción química con CaH_2 . Sin embargo, tales procedimientos no son satisfactorios, ya sea a causa de que no permiten realizar la eliminación simultánea de todas las impurezas, ya sea que amenacen con alcanzar al mismo tiempo un constituyente útil. Así, la formación de agua es perjudicial en el caso de la purificación de gases destinados a participar en ciertas reacciones catalíticas que tienen lugar en medio anhi-

259644



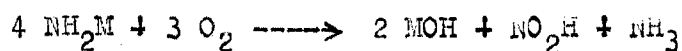
dro, siendo el catalizador sensible al agua; inversamente, el empleo de CaH_2 tiene por consecuencia la eliminación del nitrógeno del gas tratado.

5 Se encuentran inconvenientes del mismo orden con los procedimientos conocidos para la eliminación de los otros tipos de impurezas.

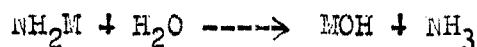
El presente invento permite evitar todos estos inconvenientes, y eliminar simultáneamente en condiciones económicas interesantes y con una eficacia notable, todas las impurezas molestas citadas de un gas o mezcla gaseosa.

Este procedimiento consiste, en su aspecto más general, en poner el gas o mezcla gaseosa a purificar en contacto de por lo menos un amiduro de metal alcalino en medio amoniaco líquido.

Las impurezas citadas reaccionan entonces según esquemas tales como:



20 para el oxígeno;



para el agua; y análogos para CO y CO_2 . (representando M un átomo de metal alcalino)

25 Los amiduros de metal alcalino utilizables según el invento son esencialmente el amiduro de sodio y el amiduro de potasio, cuya eficacia respectiva es bastante poco diferente. En cambio, para ciertas aplicaciones, el amiduro de sodio puede dar lugar a ciertos problemas, a causa de que no es utilizable más que parcialmente en solu-

30

259644



dón y parcialmente en suspensión en el amoniaco líquido, mientras que el amiduro de potasio es disuelto totalmente en el amoniaco líquido, a las concentraciones eficaces utilizadas según el invento. Es posible sin embargo hacer
5 el amiduro de sodio más soluble por adición de una sal, por ejemplo el cloruro de sodio.

Estas concentraciones eficaces son relativamente débiles, ya esté el amiduro en solución y/o en suspensión en el amoniaco. Prácticamente, para una depuración satisfactoria, es decir, que asegure una eliminación de las impurezas hasta un contenido inferior a la precisión de los
10 métodos de análisis empleados, no se debe descender por debajo de aproximadamente 0,2% en peso de amiduro con relación al amoniaco líquido. Por otra parte, concentraciones superior al 4% no aseguran ventajas notables con relación
15 al aumento de gasto correspondiente.

Por lo demás, es evidente que el empleo de una solución del amiduro en el amoniaco líquido impone operar a pares temperaturas/presión que aseguran el mantenimiento de este estado líquido. Sin embargo, la influencia relativa de la temperatura sola es relativamente pequeña, variando la eficacia de depuración aproximadamente 15% solamente entre - 50 grados C. y + 20 grados C. Prácticamente, se podrá operar en el intervalo de - 70 a + 100
20 grados C., y de preferencia de - 50 a + 50 grados C. Naturalmente, se estará limitado hacia abajo por la temperatura de solidificación del amoniaco, o sea - 78 grados C., y hacia arriba por la temperatura crítica, o sea + 124 grados C. En cambio, la influencia de la presión es
25 muy sensible, creciendo la eficacia con ésta desde una eficacia nula a la presión atmosférica hasta 80 % a 100
30



250344

atm. y 100 % a 500 atm. Prácticamente pues, se operará a una presión que varíe en el intervalo 50-500 atm. y de preferencia hacia 100 atm.

5 Finalmente, la eficacia del procedimiento de depuración según el invento está afectada por el modo de puesta en contacto de la mezcla gaseosa a depurar y de la solución amoniacal de amiduro. Prácticamente, está puesta en contacto resultará de una dispersión de dicha mezcla gaseosa en la solución amoniacal, y la experiencia ha demostrado que cuanto más a fondo es la dispersión más elevada será la eficacia. Se podrá emplear a este efecto una placa porosa de metal fritado y cualquier otro sistema de
10 puesta en contacto íntimo de un gas y de un líquido.

15 El invento recae igualmente sobre una instalación para la puesta en práctica de este procedimiento, instalación que comprende una torre de depuración por el vértice de la cual es introducida la solución y/o suspensión de amiduro alcalino en el amoniaco líquido, y en la base de la cual está dispuesto un sistema dispersor de introducción del gas a depurar, estando unida una salida del
20 gas en el vértice de esta torre a un dispositivo condensador destinado a recuperar el amoniaco eventualmente arrastrado por el gas para devolverlo a la torre antes de la evacuación del gas purificado.

25 Ventajosamente, la torre es mantenida a su vez a una temperatura que asegure el mantenimiento del amoniaco líquido a la temperatura necesaria, sufriendo a su vez la mezcla gaseosa antes de la introducción por la base de la torre, ventajosamente, un enfriamiento previo en el mismo
30 baño.

2596440



Se observará que para recuperar eficazmente el amoníaco contenido por la mezcla gaseosa depurada, el sistema condensador debe presentar una temperatura de aproximadamente - 70 grados C.

5 Este dispositivo se ilustra en la figura única del dibujo anejo.

En este dibujo, se ha designado con 1 la torre de depuración a alta presión, en el vértice de la cual es introducida, por una conducción 2, la solución y/o suspensión de amiduro alcalino. Esta torre está colocada en un baño 10 3 mantenido a una temperatura que asegura a la mezcla depuradora la temperatura deseada.

Un sistema dispersante 4 está colocado en la base de la torre para la introducción de la mezcla gaseosa a depurar, la cual efectúa previamente en un circuito 5 una detención en el baño 3 para ser llevada a la temperatura de depuración. El gas depurado sale por el vértice de la torre por una conducción 6 y atraviesa un baño 7 enfriado a aproximadamente - 70 grados C. para la recuperación del amoníaco eventualmente arrastrado, el cual es devuelto a 20 la torre 1 por una conducción 8, mientras que la mezcla gaseosa depurada y desembarazada de amoníaco es recogida por una conducción 9. finalmente, una conducción 10 permite extraer en la base de la torre el amoníaco cargado de depurador eventualmente gastado, así como los productos que resultan de la reacción de depuración.

25 Como se verá por los ejemplos que siguen, este procedimiento y este aparato permiten eliminar de un gas o mezcla gaseosa todas las impurezas perjudiciales y mas especialmente el oxígeno, el óxido de carbono, el anhídrido 30

259644



5 carbónico y el agua. El control de esta depuración des-
cansa sobre la dosificación del oxígeno por el aparato
de Hersch (precisiones 0,5 ppm), la dosificación del óxi-
do de carbono y del anhídrido carbónico por el aparato de
Woesthoff (precisión: 1 ppm), la determinación del agua por
el aumento de peso de un tubo de perclorato de potasio.

10 Ejemplo 1: Eliminación del oxígeno y del óxido de
carbono, de etileno destinado a la síntesis del polietil-
leno.

Se comprime a 500 kg/cm². etileno procedente de la
licuación de gas de horno de coque y que contiene como im-
purezas:

15 O₂ 18 ppm.
CO 40 ppm.

20 Se introduce este gas comprimido por una placa me-
talica perforada con agujeros de un diámetro de 4 mm. en la
base de un reactor tubular del tipo representado en el di-
bujo y que contiene una solución con 3% en peso de amido
de potasio en amoniaco líquido y mantenido a - 20 grados
C. La altura de la capa líquida por encima de la placa dis-
persante es de 1 m. y el contacto entre el gas y el liqui-
do es mejorado todavía por la rotación a velocidad eleva-
da (1.500 rpm) de un agitador de hélice dispuesto a 50 mm.
25 de la placa perforada.

Después del paso de 60 m³. de gas a través de la so-
lución de depuración, con un gasto de 20 m³/h. o sea duran-
te 3 h., el contenido en impurezas del gas se ha converti-
do a la salida en:

30



259644

O_2 ... < 0,5 ppm. (inferior al límite de sensibilidad)
 CO < 1 ppm. (id. id.)
 NH_3 ... 0,4 %

5 Siendo indeseable para la reacción de polimerización la presencia de amoniaco arrastrado, se desembaraza del mismo al etileno haciendo pasar el gas a través del potasio fundido a 150 grados C., lo que provoca la transformación del amoniaco en amiduro de potasio que puede entonces ser utilizado de nuevo en la solución de purificación.

10 Ejemplo 2: Eliminación del oxígeno, del óxido de carbono, de anhídrido carbónico y del agua de una mezcla ($N_2 + 3 H_2$) destinada a la síntesis del amoniaco.

Se trata un gas de síntesis de amoniaco que contiene como impurezas:

15

O_2	17 ppm.
$CO + CO_2$	12 ppm.
H_2O	5 mg/M3

20 Este gas, comprimido a 500 kg/cm², es introducido a una temperatura de - 20 grados C. en la base de un reactor tubular de 40 mm. de diámetro interior y dispersado por una placa de hierro fritado (agujeros de 40 micras) de un diámetro de 35 mm., el volumen de solución de depuración, que consiste en 1% en peso de amiduro de potasio en el amoniaco, es de 600 cm³. El gasto del gas es de 25 m³/h.

25 Después del paso de 50 m³., o sea 2 h. los contenidos del gas en impurezas se han convertido, a la salida, en:

30



259644

O ₂	<	1 ppm
CO + CO ₂	<	1 ppm.
H ₂ O	<	0,5 m/m ³ .

5 Los ejemplos que siguen ilustran la efizacia del procedimiento para la eliminación de las diversas impurezas consideradas en función de las diversas condiciones variables halladas. Todos estos ensayos se han llevado a cabo sobre un gas de síntesis de amoniaco impuro.

Ejemplo 3: Eliminación del oxígeno.

10 A - Influencia de la presión:

Las condiciones del ensayo son: Gasto 25 m³/h; temperatura - 40 grados C; dispersión por una placa fritada con agujeros de 40 micras en 700 cm³. de la solución a 1% de NH₂K en el amoniaco. Los resultados son los siguientes:

15

Presión (Kg/cm ² .)	Contenido en O ₂ (ppm)		Eficacia %
	Entrada	Salida	
20	16 ± 0,5	15 ± 0,5	≠ 0
	50	6,4 ± 0,5	60 ± 4
	100	3,1 ± 0,5	80 ± 4
	500	1 ± 0,5	94 ± 4

25

Esto ilustra el intervalo útil citado para la presión.

B - Influencia de la temperatura:

Las condiciones del ensayo son: Gasto 3 m³/h, presión 500 kg/cm²; dispersión por una placa perforada con agujeros de 1 mm. en una solución a 1% de NH₂K en NH₃. Los resultados son los siguientes:

30

259644



	Temperatura (grados C.)	Contenido en O_2 (ppm)		Eficacia %
		Entrada	Salida	
5	- 50	11,2	1,7	85 ± 5
	- 20	17,0	2,8	$83,5 \pm 4$
	+ 20	18	1,0	50 ± 4

10 Esto muestra que la eficacia varía relativamente poco con la temperatura C) Influencia de la concentración en catalizador; las condiciones del ensayo son: gasto $50 \text{ m}^3/\text{h}$, presión $500 \text{ kg}/\text{cm}^2$; temperatura - 50 grados C.; dispersión por placa perforada con agujeros de 1 mm. en una solución de NH_2K en el amoniaco. Los resultados son:

15

	Contenido en NH_2K (% en peso)	Contenido en O_2 (ppm)		Eficacia %
		Entrada	Salida	
20	$3,66 \pm 0,05$	$18 \pm 0,5$	$3,15 \pm 0,5$	82 ± 4
	2,1	$18 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,5$	82 ± 4
	0,81	18,5	3,6	$80,5 \pm 4$
	0,44	18	3,15	$82,5 \pm 4$
	0,2	20	6,4	69 ± 5
25	0,1	18,5	17	0

Esto demuestra que la eficacia varía con la concentración, siempre que ésta permanezca superior a 0,2 %.

30

D - Influencia del grado de dispersión:

Las condiciones del ensayo son: Gasto $25 \text{ m}^3/\text{h}$; pre-



259644

sión 500 kg/cm²; temperatura - 50 grados C.; solución depuradora a 4 % de NH₂K. Los resultados son:

5	Naturaleza de La placa dis- persante.	Contenido en O ₂ (ppm)		Eficacia %
		Entrada	salida	
	Placa fritada agujeros de 40 micras.	7	0,5 ± 0,5	93 ± 7
10	Placa perforada agujeros de 1 mm.	16 ± 0,5	3,1 ± 0,5	80,5 ± 3
	Agujeros de 2 mm.	13,5	5	63 ± 4

15 Esto demuestra la eficacia creciente con la finura de la distancia del gas en la solución.

F - Influencia de la naturaleza del agente de depuración:

20 Las condiciones del ensayo son: Gasto 50,25 y 3 m³/h.; temperatura - 50 grados C.; dispersión por placa con agentes de 1 mm. Los resultados son los siguientes:

25	Gasto m ³ /h	Naturaleza del metal del amiduro	Concen- tración %	Contenido en O ₂		Eficacia (%)
				entrada	salida	
	50	K	1	9,7	2,1	78 ± 6
		Na	1	19,7	7,9	60 ± 4
	25	K	1	18,7	5,6	71 ± 3
		Na	1	14,5	7	52 ± 5
	3	K	1	11,2	1,7	85 ± 5
		Na	2	16	4,6	71 ± 4
30	25	Na + ClNa	1 1	14,5	5,6	62 ± 4



259544

5 Esto muestra que el amiduro de potasio es ligeramente más activo que el amiduro de sodio. Sin embargo, la diferencia de actividad es reducida si se añade un solubilizante al amiduro de sodio, por ejemplo el cloruro de sodio.

Ejemplo 4: Eliminación del agua

10 Ensayos similares a los del ejemplo 3 demuestran que el agua es eliminada con cien por cien de eficacia, a cualquier presión y a cualquier temperatura y para cualquier dispersión, incluso con una placa perforada con agujeros de 4 mm., para un gasto de 50 m³/h en un volumen de 600 cm³. de solución a por lo menos 0,2 % de uno u otro amiduro en el amoniaco.

Ejemplo 5: Eliminación del óxido de carbono.

15 Ensayos similares a los del ejemplo 3 muestran que un contenido en CO del orden de 8 ppm. es eliminado con una eficacia satisfactoria y practicamente total (95 %) para una regulación de las variables a los valores óptimos ya citados, a saber, presión del orden de 500 kg/cm²., concentración de por lo menos 0,2 % en amiduro y placa fritada.

20 Resulta de todo lo que precede que un gas cargado con las impurezas enumeradas y sometido al proceso de depuración según el invento es desembarazado simultáneamente de la totalidad de estas impurezas a un grado tal que estas últimas no están ya presentes en un contenido apreciable por los métodos de determinación usuales.

25
30 Conviene señalar que por "p.p.m." se han designado las "partes por millón", es decir, cm³. por m³.; por "eficacia" se ha expresado la proporción en % entre el número de ppm. desaparecidas y el número de ppm. en el gas de en-



259644

trada referido a 100; finalmente, el contenido en tanto por ciento del catalizador expresa el número de gramos de amiduro contenidos en los 100 cc. de amoniaco líquido referido a - 60 grados C. (densidad = 0,7).

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 18 de Julio de 1.959, bajo el número PV. -- 800.476, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

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

12. - Procedimiento para la eliminación de las impurezas tales como el oxígeno, el óxido de carbono, el anhídrido carbónico y el agua de las mezclas gaseosas que las contienen, caracterizado porque consiste en llevar la mezcla gaseosa a contacto de por lo menos un amiduro de metal alcalino en medio amoniaco líquido.

22. - Procedimiento según el punto 12, caracterizado porque el amiduro alcalino es el amiduro de potasio y está en solución en el amoniaco líquido.

32. - Procedimiento según el punto 12, caracterizado porque el amiduro alcalino es el amiduro de sodio y está a la vez parcialmente en solución y parcialmente en suspensión en el amoniaco líquido.

30 42. - Procedimiento según los puntos 22 y 32, carac-



259644

terizado porque la concentración del amiduro alcalino en el amoniaco líquido es de 0,2 a 4%.

5 5º. - Procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la temperatura de tratamiento es del orden de - 70 a + 100º C y de preferencia de -50 a + 50º C.

10 6º. - Procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la presión de tratamiento es del orden de 50 a 500 kg/cm².

15 7º. - Procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 6º, caracterizado porque la mezcla gaseosa es llevada al amoniaco líquido que contiene el amiduro alcalino en estado tan disperso como sea posible, por medio de una placa perforada o de una placa fritada o de cualquier otro sistema de dispersión.

8º. - Procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 7º, caracterizado porque se recupera el amoniaco arrastrado por la mezcla gaseosa enfriando esta a -70º C.

20 9º. - Procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 8º, caracterizado porque la mezcla gaseosa es una mezcla de hidrógeno y de nitrógeno destinada a la síntesis del amoniaco.

25 10º. - Procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 8º, caracterizado porque la mezcla gaseosa es etileno impuro destinado a la polimerización en polietileno.

11º. - Procedimiento para la eliminación de impurezas de gases.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

259644



Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 22 SET. 1908

P. A.

Alonso de Ercilla

1910 ...

