

7 NOV 1954

272023



272023

PATENTE DE INVENCION

CASE N° 494-Spain.

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la recuperación de nitró-
" genó sustancialmente puro de una mezcla gaseo
" sa que contenga nitrógeno y dióxido de carbono".

=====

Solicitante:

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC., entidad norteamericana, residente en:
2 Park Avenue, Nueva York 16, Nueva York, EE. UU.
de A.

=====

Esta solicitud es una continuación en parte de la solicitud con número seriado 727.162, depositada el 8 de abril de 1.958.

Esta solicitud se relaciona con la recuperación de los valores de oxígeno y nitrógeno



272023

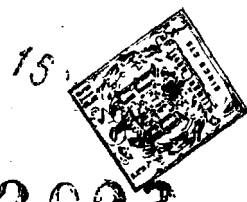
- presentes en el aire, más particularmente con un proceso para la recuperación de una parte del valor en oxígeno mediante la preparación de un compuesto orgánico oxigenado, y el resto del mismo
5. en la producción de energía mediante la total conversión de combustible hidrocarburo en óxidos de carbono y agua, y la recuperación del nitrógeno en forma sustancialmente pura.
10. Este último puede reaccionarse químicamente con hidrógeno para producir amoníaco, que a su vez puede reaccionarse con oxígeno adicional para producir ácido nítrico. Como variante, el amoníaco puede reaccionarse con dióxido de carbono (que puede obtenerse como producto lateral de
15. la oxidación del combustible hidrocarburo) para producir urea. En una versión preferida, la cantidad de energía producida por el proceso de oxidación total se contrarresta con la requerida en un proceso de producción de óxido etilénico con
20. vistas a obtener una máxima economía en el sistema total.

En las Patentes estadounidenses Nos. 2.693.474; 2.752.362; 2.785.186; 2.777.862; 2.766.261 y 2.814.628 se describen detalladamente procesos

25. para la producción de compuestos orgánicos oxigenados a partir del oxígeno presente en el aire, concretamente la producción de óxido de etileno.

Tal proceso puede incluir el paso de una mezcla reactiva gaseosa conteniendo del 0,5 al

30. 10 % en volumen de etileno y del 3 al 20 % de oxí-



272023

- geno, junto con materiales inertes en contacto con un catalizador que contenga plata dispuesto en una zona de reacción alargada a una temperatura del orden de 150 a 400° C, comprendiendo el catalizador esencialmente una mezcla íntima del 3 al 30 % en peso de plata finamente dividida y un promotor sobre un material inorgánico de apoyo. La zona de reacción puede ser tubular y de 0,5 a 2 pulgadas aproximadamente de diámetro y de una longitud del orden de 10 a 30 pies aproximadamente. Las partículas del catalizador pueden ser de un diámetro medio de 0,2 pulgada aproximadamente, por lo menos, y no superior al 50 % del diámetro de la zona de reacción. La mezcla gaseosa puede ser pasada por aquélla a una presión del orden de 15 a 500 libras por pulgada cuadrada a una velocidad de corriente gaseosa del orden de 5 a 60 pies por segundo, el tiempo de permanencia de la mezcla en la zona puede ser del orden de 0,1 a 6 segundos aproximadamente, y la caída de presión entre ambos extremos de la zona de reacción puede ser del orden de 6 a 50 libras por pulgada cuadrada. De la resultante mezcla en reacción se recupera óxido de etileno.
5. También se conocen procesos para la producción de nitrógeno relativamente puro por medios físicos. Sin embargo, tales procesos requieren elevadas inversiones de capital y consumen energía. Una gran cantidad de nitrógeno se produce en forma relativamente impura como subproducto o resi-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



duo de procesos parciales de oxidación. Este nitrógeno contiene oxígeno como impureza. El arte se enfrenta con el problema de producir óxido de etileno y análogos productos de oxidación parcial a partir del aire de una manera más económica aún, y también más económicamente utilizando el nitrógeno producido como subproducto o residuo en tales procesos.

10. Los descubrimientos asociados a la invención, relacionados con la solución de los problemas antes citados, y los objetos conseguidos de acuerdo con la invención tal como aquí se describe, incluyen la provisión de:

15. a) Un proceso para la recuperación de nitrógeno sustancialmente puro a partir de una mezcla gaseosa que contenga nitrógeno y dióxido de carbono junto con oxígeno y material carbonoso, hallándose estos dos últimos en proporción estequiométrica para su conversión en dióxido de carbono, cuyo proceso comprende la reacción catalítica de esta mezcla en fase vaporosa y a elevadas temperaturas de unos 600° F por lo menos, para producir dióxido de carbono, un incremento de temperatura y consumir sustancialmente el oxígeno gaseoso, y la separación del dióxido de carbono y cualquier agua presente, con lo que se obtiene nitrógeno sustancialmente puro como residuo.

20. b) Tales procesos, en los que la mezcla gaseosa es precalentada a 600 - 800° F aproximadamente, catalíticamente reaccionada de manera que se ele-

25.

30.



- ve su temperatura aproximadamente a 1100 - 1500° F, dilatada y enfriada a una temperatura de 700 a 1000° F aproximadamente, mientras realiza trabajo y se utiliza el calor residual para precalentar la mezcla gaseosa inicial de entrada.
5. c) Tales procesos, en los que la mezcla gaseosa inicial contiene un exceso estequiométrico de oxígeno y se añade la cantidad requerida de hidrocarburo gaseoso adicional o de otro combustible, antes de la operación de precalentamiento.
10. d) Tales procesos, en los que se recupera dióxido de carbono sustancialmente puro.
- e) Tales procesos, en los que se obtienen la mezcla gaseosa inicial sin ningún costo adicional como efluente de la reacción del etileno con aire para producir óxido de etileno.
15. f) Tales procesos, en los que se reacciona el nitrógeno con hidrógeno para producir amoníaco.
- g) Tales procesos, seguidos de oxidación del amoníaco para producir ácido nítrico.
20. h) Tales procesos, seguidos de reacción del amoníaco con dióxido de carbono para producir urea.
- i) Y otros objetos que resultarán evidentes al exponerse seguidamente detalles o versiones de la invención.
- 25.

El adjunto dibujo es un esquema de sucesivas operaciones que ilustran una versión de la presente invención.

30. A fin de indicar más detalladamente aún la naturaleza de esta invención, se ofrecen



272023

los siguientes ejemplos de procedimientos típicos, en los que partes y porcentajes significan partes y porcentajes en peso, respectivamente, salvo indicación en contrario, entendiéndose que estos ejemplos se presentan sólo como ilustrativos y no se pretende limitar con ellos el ámbito de la invención.

EJEMPLO I.

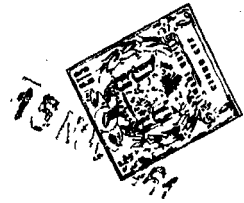
10. Con referencia a la figura 1, una mezcla gaseosa de alimentación resultante de la oxidación catalítica de etileno y que comprende óxido de etileno, dióxido de carbono, nitrógeno y otros materiales inertes, así como etileno sin convertir (y etano e impurezas análogas del material etilénico de alimentación), se introduce en la entrada de alimentación 10 de un depurador principal 12 que comprende una o más columnas depuradoras (describiéndose y mostrándose aquí una sola columna depuradora). El óxido de etileno y una porción de los materiales inertes gaseosos son absorbidos en un disolvente, preferiblemente agua, que es introducido en el extremo superior de un depurador principal 12 a través del conducto 14 de alimentación de agua. El resultante efluente líquido, que comprende agua, óxido de etileno (aproximadamente un 1 % en peso) y algunos materiales inertes, es conducido desde el fondo del depurador principal 12 a través de una tubería de conexión 16 a un sistema de recuperación de óxido de etileno. El gas desprendido o efluente ga-

15 NOV



272023

- seoso del depurador principal 12 contiene nitrógeno, dióxido de carbono, etileno sin reaccionar (y etano e impurezas similares) y oxígeno, saliendo del depurador principal a través del conducto 20. Este gas puede obtenerse de uno o más reactores de etileno (no mostrados).
- El gas desprendido o efluente, que contiene nitrógeno, dióxido de carbono, etileno y oxígeno, es pasado a través del conducto 20 al cambiador de calor 22, donde los gases son precalentados y pasados luego a través del conducto 23 al convertidor catalítico 24. Ordinariamente, el gas contiene un exceso estequiométrico de oxígeno y se introduce combustible adicional tal como gas hidrocarburo (metano, etano, propano, etc.,) líquido (petróleo) o carbón finamente dividido, a través del conducto 25, de manera que la mezcla contenga una proporción estequiométrica o aproximadamente estequiométrica de material carbonoso y oxígeno para convertir el material carbonoso en dióxido de carbono. En el convertidor 24 se produce una oxidación o combustión catalítica que aumenta la temperatura del gas de salida, cuyo gas es pasado a través del conducto 26 al dilatador o turbina 27 (para la realización de trabajo). Los gases del escape del dilatador pueden pasarse a través del conducto 28 a un segundo convertidor catalítico 29 donde puede añadirse combustible adicional a través del conducto 29 (a) si se necesita para la completa separación de oxí-



272023

- geno, repitiéndose el proceso elevando la temperatura del gas de salida, cuyo gas puede pasarse desde el convertidor (donde es recalentado de nuevo) a través del conducto 30 al segundo dilatador 31 (para la realización de trabajo adicional).
5. El gas de escape de la última turbina o dilatador usado es pasado a través del conducto 32 al cambiador de calor 22 para precalentar la mezcla gaseosa entrante, saliendo los gases de escape enfriados del cambiador a través del conducto 33.
10. Si se emplea un solo convertidor, el gas es pasado a través del conducto 28a al conducto 32.
- Si se desea, podrían incluirse fases adicionales de conversión catalítica y recuperación de energía en un dilatador de gas.
15. Esta mezcla gaseosa pasa a través del conducto 33 a un absorbedor 40 de dióxido de carbono, en el que la mezcla es puesta en contacto con un absorbente (tal como una solución acuosa caliente de carbonato potásico) introducido a través del conducto 41. El absorbente (rico en dióxido de carbono) es retirado a través del conducto 42 y pasado a un separador 54 de dióxido de carbono donde se calienta el absorbente y se separa el dióxido de carbono, enviándose de nuevo absorbente purificado al absorbedor 40 a través del conducto 41. El dióxido de carbono que puede retirarse a través del conducto 55a. El gas efluente del absorbedor 40 es nitrógeno que se halla sustancialmente exento de oxígeno (conteniendo menos
- 20.
- 25.
- 30.



272023

del 0,5 % gramomolecular de oxígeno) y es adecuado para uso como gas inerte o como reactivo químico. Puede pasarse para su almacenamiento a través de los conductos 43 y 52.

5. El nitrógeno (una parte en volumen) puede introducirse en un convertidor catalítico 50 a través del conducto 43 junto con tres partes de hidrógeno introducidas a través del conducto 51, y reaccionarse sobre un catalizador de hierro a elevada temperatura (por ejemplo 400 a 650° C) y presión (por ejemplo 200 a 1000 atmósferas), convirtiéndose en amoníaco. Este producto es retirado a través del conducto 53 y puede pasarse a almacenamiento.
- 10.
15. Como variante, este amoníaco puede pasarse a través del conducto 60 a un sistema 61 de conversión en ácido nítrico, donde es oxidado por medio de oxígeno gaseoso (introducido a través del conducto 62) para producir ácido nítrico en forma conocida. El ácido es retirado por el conducto 63. En otra variante, el amoníaco puede pasarse por el conducto 57 a un sistema de conversión en urea, tal como el reactor 56, donde se ponen en reacción 2 partes de amoníaco con una parte de dióxido de carbono (suministrado desde el sistema de recuperación antes descrito a través del conducto 55) a elevadas temperaturas (180 a 210° C) y presión (1500 a 4000 libras por pulgada cuadrada) para formar urea, en forma conocida.
- 20.
- 25.
30. Esta última es retirada por el conducto

75 NOV 1957



58.

EJEMPLO 2.

=====

- Se repite el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que la mezcla gaseosa
5. aportada se obtiene de un sistema de óxido de etileno que incluye dos reactores, la alimentación al primer reactor contiene aproximadamente del 4,5 al 5,0 % de etileno, aproximadamente el 6,0 % de oxígeno, al 7 % aproximadamente de dióxido de carbono y el resto es esencialmente nitrógeno con una
10. pequeña cantidad de vapor de agua. El primer reactor contiene uno o más tubos verticales de reacción de una pulgada aproximadamente de diámetro, rellenos de 20 a 30 pies lineales de un catalizador de plata sobre un soporte inerte. El caudal de flujo en aquél es de 500 pies cúbicos por hora aproximadamente, siendo la temperatura de la reacción de unos 290° C y la presión de la misma de 10 atmósferas aproximadamente.
15. Después de depurar el óxido de etileno del producto de la reacción, se purga del sistema aproximadamente un tercio del gas y se usa para formar la alimentación a un reactor secundario, sometiéndose el resto a nuevo ciclo para su empleo
20. en la constitución de la alimentación al reactor primario. La alimentación al reactor secundario contiene aproximadamente un 3 % de etileno, 6 % de oxígeno, 7 % de dióxido de carbono y el resto es esencialmente nitrógeno con una pequeña cantidad de vapor de agua. El reactor secundario es si-
- 25.
- 30.



272

milar al primario. Sin embargo, las condiciones de reacción en éste son algo más enérgicas, de manera que aproximadamente se consume un 50 % del etileno.

5. Este procedimiento es especialmente deseable desde el punto de vista de la eficacia industrial para la producción de óxido de etileno. Para este fin, el soporte del catalizador puede comprender alúmina, magnesia, mullita o carburo fundidos. Puede contener aproximadamente del 3 al 30 % en peso de plata.
- 10.

Cargando material de alimentación etilénico de baja pureza, el gas de salida posee un elevado contenido de hidrocarburo, que produce más calor, más potencia y más dióxido de carbono, para este material de alimentación menos costoso.

15.

El gas etilénico usado puede contener hasta unas 60 moléculas-gramo de parafinas de 1 a 2 átomos de carbono en la molécula, preferiblemente menos de 10 moléculas-gramo por 100 de etileno. Para contrarrestar el efecto disminuidor de selectividad de las parafinas se usa un inhibidor que contenga halógeno, tal como vapor de dicloruro de etileno o bifenilo clorado, en una cantidad que varía entre 1 y 300 partes por millón de mezcla gaseosa de alimentación; cuanto mayor sea la necesidad de parafinas mayores serán las cantidades del vapor clorado.

20.

25.

El catalizador de plata empleado en los anteriores ejemplos se considera como particu-

30.



- larmente eficaz y deseable. Sin embargo, pueden usarse otros catalizadores que contengan plata, tales como los conocidos en el arte. La mezcla de la reacción, temperatura, catalizador y tiempo de contacto o velocidad espacial de la mezcla gaseosa están interrelacionados, seleccionándose combinaciones adecuadas de los mismos para dar la producción óptima deseada y concentración de óxido de etileno en el gas de salida.
- 5.
10. Si el gas etilénico contiene una apreciable proporción de parafinas, el proceso de la presente invención se halla especialmente adaptado para la recuperación del valor combustible en él contenido, Incluso con el exceso de parafinas, la reacción del óxido de etileno se realiza preferiblemente con un exceso de oxígeno, de manera que ha de introducirse material carbonoso adicional (a través del conducto 25) a efectos de la reacción consumidora de oxígeno (que ocurre en el convertidor 24).
- 15.
- 20.

EJEMPLO 3.

=====

- Se repite el procedimiento del ejemplo 2, con la excepción de que la alimentación de gas etilénico se obtiene fraccionando etano para producir etileno, así como hidrógeno y otros hidrocarburos de inferior punto de ebullición. El hidrógeno es separado por fraccionamiento y usado en la subsiguiente síntesis del amoníaco. El gas restante se usa para formar el material de ali-
- 25.



mentación de los reactores del óxido de etileno.

5. De esta manera se consigue una marcada reactividad del etano crudo inicial, con la producción de una serie de productos comercialmente valiosos.

10. Por economía de la instalación, el compresor de aire (no mostrado) que se usa para el sistema de reacción del óxido de etileno (no mostrado) puede emplearse para suministrar aire (en una fase intermedia de compresión aproximadamente a una presión de 5 a 15 atmósferas) a través de los conductos 65 y 62 al convertidor 61 para hacer el ácido nítrico. Esta combinación del sistema de reacción del óxido de etileno con el sistema de reacción del ácido nítrico reduce marcadamente el capital y costos de fabricación de ambos materiales.

20. Para la fabricación de amoníaco, es conveniente conservar la elevada presión del gas nitrógeno.

25. Esto puede hacerse sustituyendo el dilatador 27 por un cambiador de calor (no mostrado) para recuperar calor o energía sin disminuir la presión del gas, consiguiéndose así una superior eficacia total en la fabricación de amoníaco.

30. Es realmente sorprendente que tal sistema de oxidación parcial pueda ampliarse con un escaso costo adicional, económicamente interesante, de modo que incluya la producción de energía,



1112023

gas inerte, reactivo de dióxido de carbono, reactivo de nitrógeno, amoníaco, urea, ácido nítrico, etc., con unos costos adicionales de fabricación bajos y económicamente interesantes.

5. A la vista de lo que queda expuesto, resultarán evidentes para un especialista en la materia variaciones y modificaciones de todo ello, cuyas variaciones y modificaciones deberán considerarse incluidas en la invención, salvo cuando
10. no entren en el ámbito de las adjuntas reivindicaciones.

N O T A

=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo
15. en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud
20. de Patente presentada en Norte-américa con fecha de 16 de noviembre de 1.960, y nº 69.699, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
25. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España : " PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE NITROGENO SUSTANCIALMENTE PURO DE UNA MEZCLA GASEOSA QUE CONTENGA NITROGENO Y DIOXIDO DE



23

CARBONO "; caracterizándose por lo siguiente.

5. 1^a.- Procedimiento para la recuperación de nitrógeno sustancialmente puro de una mezcla gaseosa que contengan nitrógeno y dióxido de carbono, junto con oxígeno y material carbonoso combustible, figurando éste último aproximadamente en proporción estequiométrica para su conversión en dióxido de carbono, caracterizado porque comprende la reacción catalítica de dicha
10. mezcla en fase vaporosa y a elevadas temperaturas de unos 600° F por lo menos, para convertir el material combustible en dióxido de carbono y consumir sustancialmente el oxígeno gaseoso; y la separación del dióxido de carbono y cualquier agua
15. presente, con lo que se obtiene como residuo sustancialmente puro.

20. 2^a.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque la mezcla gaseosa es precalentada a unos 600° F, catalíticamente reaccionada de manera que se eleve su temperatura aproximadamente a 1100 - 1800° F, dilatada y enfriada a una temperatura de 765 a 1000 ° F aproximadamente, mientras realiza trabajo y se utiliza el calor residual presente para
25. precalentar una porción adicional de dicha mezcla gaseosa inicial.

30. 3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque la mezcla gaseosa inicial contiene un exceso estequiométrico de oxígeno y la cantidad requeri-



272023

da de material carbonoso adicional es hidrocarburo, que se añade a la operación de precalentamiento.

5. 4ª.- Procedimiento para la recuperación de nitrógeno sustancialmente puro de una mezcla gaseosa que contenga nitrógeno y dióxido de carbono, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque se recupera dióxido de carbono sustancialmente puro.
10. 5ª.- Procedimiento para la recuperación de nitrógeno sustancialmente puro de una mezcla gaseosa que contenga nitrógeno y dióxido de carbono, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa inicial se obtiene como efluente de la reacción de etileno con aire para producir óxido de etileno.
15. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizado porque se reacciona el nitrógeno con hidrógeno para producir amoníaco.
20. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6ª, caracterizado porque es seguido de oxidación del amoníaco para producir ácido nítrico.
25. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa inicial se obtiene como efluente de la reacción de etileno con aire para producir óxido de etileno, usándose aire comprimido de la misma fuente para ambas reacciones de oxidación.
- 30.



272023

9^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6^a, caracterizado porque es seguido de la reacción del amoníaco con dióxido de carbono para producir urea.

5. 10^a.- " Procedimiento para la recuperación de nitrógeno sustancialmente puro de una mezcla gaseosa que contenga nitrógeno y dióxido de carbono "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

GÓMEZ ALBO Y MODESTO

272023

