

308474

P.- 28.480

1674 S/SHM

5 MAR. 1965



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 23 de enero de 1.965, con el nº 308.474

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida
en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

* UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR CONTINUAMENTE UNA MEZCLA GASEO-
SA RICA EN HIDROGENO *

Esta invención se refiere a un procedimiento para separar continuamente una mezcla gaseosa rica en hidrógeno, en la que como es en si conocido, otros constituyentes de la mezcla son condensados por enfriamiento bajo presión primeramente por
5 intercambio de calor indirecto con gases más fríos y, después, por lavado del residuo gaseoso con nitrógeno líquido, comprendiendo dichos gases más fríos constituyentes de la mezcla gaseosa previamente condensados y expandidos, junto con el nitró-

3 0 8 4 7 4



geno empleado en el lavador y, tambien, gas procedente del lavador, completado con más nitrógeno.

Un procedimiento que tiene las características precedentes se denomina en lo que sigue "un procedimiento de la clase mencionada".

Es necesaria la adición de más nitrógeno debido a que la energía de frío poseída por la descarga procedente de los separadores es en sí insuficiente para establecer la necesaria variación de temperatura de la mezcla gaseosa en el intercambiador de calor indirecto. Esta variación de temperatura determina la eficacia de la separación en este separador, de tal manera que es conveniente que la temperatura de la mezcla gaseosa que sale de este separador, sea mantenida con precisión en un valor predeterminado.

El nitrógeno adicional es inyectado bajo una presión elevada en el hidrógeno que sale del separador, es decir bajo una presión de 200 atmósferas manométricas, y el frío adicional es originado por la expansión de este nitrógeno en el hidrógeno, teniendo este último una presión de, por ejemplo, 13 atmósferas manométricas. Por consiguiente, este suministro de nitrógeno adicional requiere mucha energía y debe ser mantenido tan bajo como sea posible.

Sin embargo, en la ejecución del procedimiento de la clase mencionada, se ha demostrado que es difícil mantener la temperatura en la salida del intercambiador de calor indirecto al valor requerido en todas las condiciones. La principal razón es que la respuesta del procedimiento a una variación del suministro de nitrógeno es muy lenta. Existe un tiempo muerto de unos minutos, seguido por un prolongado tiempo de trabajo. Por consiguiente, el control de nitrógeno compensa escasamente



las rápidas fluctuaciones de temperatura, incluso si hubiera que suministrar una cantidad de nitrógeno injustificadamente elevada. Un suministro de nitrógeno temporal demasiado grande da como resultado una vigorosa y prolongada fluctuación alrededor del equilibrio.

La invención proporciona una solución a este problema porque, aunque permanece constante la velocidad a que la fracción que comprende constituyentes condensados en el lavador junto con nitrógeno utilizado en el lavador (y denominada en lo que sigue «la fracción condensada»), es suministrada al cambiador de calor indirecto, considerando un promedio durante todo el periodo de trabajo, dicha velocidad varía a lo largo de periodos más cortos dependiendo de la temperatura de la mezcla gaseosa que sale del cambiador de calor indirecto. La velocidad de suministro del nitrógeno suplementario varía también con dependencia de esta temperatura.

Si el valor de la temperatura medida se desvía del valor deseado por una razón u otra, la velocidad de suministro de la fracción condensada se mantiene solamente a un valor diferente del valor medio predeterminado, hasta que la diferencia entre el valor medido y el valor deseado de dicha temperatura es eliminada. Esta cantidad resulta entonces tan grande como lo era antes. La fracción condensada suministra frío adicional o menos frío solamente de manera temporal, después de lo cual el aumento o la disminución de la velocidad de suministro desde el lavador es compensada (preferiblemente durante un periodo más prolongado) de tal manera que la velocidad de suministro media total permanece constante. Solamente se dispone de una cantidad limitada de la fracción condensada, y un aumento o una disminución de la velocidad de suministro de la misma

3 0 8 4 7 4



se puede mantener solo temporalmente, siendo necesario, entonces, compensar la descarga temporal aumentada o reducida. Sin embargo, la temperatura de la mezcla gaseosa que sale del cambiador de calor indirecto responde mucho más rápidamente a una variación de la velocidad de suministro de la fracción condensada que a una variación de la velocidad de suministro de nitrógeno; aquí no existe virtualmente un tiempo muerto.

La invención incluye un aparato para realizar el procedimiento anterior. Este aparato tiene un elemento sensible a la temperatura que reacciona a la temperatura del gas que sale del cambiador de calor indirecto y este elemento acciona, preferiblemente, un dispositivo de control incorporado a un circuito de señal entre un aparato volumétrico para la fracción condensada en la columna de lavado y una válvula en el conducto de descarga para esta fracción. El elemento sensible a la temperatura puede accionar, también, un dispositivo de control incorporado al circuito de señal entre un aparato volumétrico para el gas a separar y un dispositivo para controlar la cantidad de nitrógeno que ha de ser suministrada.

Los aparatos separadores de gas existentes pueden ser considerablemente mejorados por la modificación según la invención. Se requiere menor intervención y la eficacia es mayor. Las modificaciones requeridas son comparativamente sencillas y baratas.

La invención será aclarada con referencia al dibujo, en el cual la Figura 1 muestra, esquemáticamente, parte del aparato separador de gas de acuerdo con la invención, y la Figura 2 algunos diagramas relativos a los casos en los que el valor deseado de la temperatura es variado bruscamente; la Figu-



ra 2a muestra el grado hasta el cual varia el valor ajustado de la temperatura en el momento en que $t = 0$, la Figura 2b muestra las variaciones de la cantidad de nitrogeno y de la cantidad de dicha fracción, y la Figura 2c muestra la respuesta a las variaciones de las cantidades anteriores.

El siguiente ejemplo parte de una mezcla gaseosa formada en un horno de coque.

Antes de que la mezcla gaseosa entre en la llamada columna de metano 2 a través de una conducción 1, han sido eliminados de ella en un tratamiento de lavado de gas, el benceno, monóxido de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, ácido prúsico y naftaleno que están contenidos en el gas de horno de coque en pequeñas cantidades y que, si no se eliminan, perturbarían el funcionamiento del aparato separador de gas. Después de haber sido lavado de este modo, el gas ha sido enfriado además hasta -100°C aproximadamente y, seguidamente, ha sido hecho pasar a través de una columna en la que se ha eliminado la fracción llamada de etileno por enfriamiento hasta una temperatura muy constante de, por ejemplo, -140°C . El gas restante que está bajo presión, entra en la parte del aparato separador de gas que es de interés para la invención.

En la columna 2, la mezcla gaseosa se enfria adicionalmente por intercambio de calor con los gases frios refluente, separandose la llamada fracción de metano. Para asegurar el que transcurra eficazmente la separación de gases posterior, la temperatura del gas de salida que entra en la conducción 3 debe ser exactamente constante de nuevo y debe llegar hasta, por ejemplo, $-180,0^{\circ}\text{C}$. La fracción líquida es recogida en el fondo de la columna y descargada a través de la conducción 4. Se deja que la fracción se expanda hasta la presión atmosférica

3 0 8 4 7 4



aproximadamente en la válvula 21 y, a continuación, se hace pasar a través de la columna 2 en relación de contracorriente con la mezcla gaseosa que ha de ser separada y en contracorriente con ella, de tal manera que la mezcla gaseosa se enfría más.

5 A través de la conducción 3 se hace pasar primeramente el gas que ha de ser separado a un intercambiador de calor 5 en el cual es enfriado adicionalmente por intercambio de calor con la fracción líquida que se evapora procedente de la columna de lavado 6 y, a continuación, a la columna lavadora
10 6. En esta columna se lava el gas con nitrógeno líquido con el fin de eliminar las últimas trazas de monóxido de carbono, metano, etc, de tal manera que la temperatura disminuye todavía más. Después de dejarla expansionarse hasta virtualmente la presión atmosférica en una válvula 18, la fracción líquida
15 que circula desde el fondo de esta columna se hace pasar, a través de la conducción 7, por un cambiador de calor 5 en el que ésta es parcialmente evaporada y, subsiguientemente, a través de la columna 2 en la que ésta es evaporada adicionalmente para enfriar el gas que circula por esta columna.

20 El gas lavado es una mezcla de hidrógeno y una pequeña cantidad de nitrógeno. Parte de esta mezcla es descargada a través de la conducción 8 para enfriar el nitrógeno y parte de ella a través de la conducción 9 para enfriar el gas de la columna 2. Después de salir del aparato de separación de gas
25 se reúnen de nuevo ambas bifurcaciones. Si se utiliza el hidrógeno para la preparación de amoníaco, no es perjudicial la presencia de nitrógeno, habiendo de ser añadido, por el contrario, aún más nitrógeno.

 La cuestión en el sistema de acuerdo con la invención
30 es mantener la temperatura del gas en el conducto 3 lo más



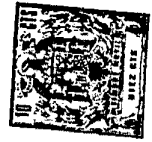
exactamente posible a, por ejemplo, -180°C . A este fin, se ha previsto un sistema automático para controlar la cantidad de nitrógeno líquido que fluye a la conducción 9 a través de la conducción 10 y un sistema de control capaz de alterar temporalmente la cantidad de líquido descargado a través de la conducción 7. Naturalmente, la cantidad de líquido debe ser mantenida por término medio en el valor determinado por el procedimiento completo de separación de gas, cuando este es estable.

La cantidad de hidrógeno del conducto 9 depende de la cantidad requerida en la parte de enfriamiento del nitrógeno, a cuya parte está conectada la conducción 8. Debido a diversas circunstancias, la cantidad necesaria para enfriar el nitrógeno puede variar. Si la conducción 9 contiene mucho hidrógeno, se necesita poco nitrógeno y viceversa. Otras variables del procedimiento son la composición del gas de horno de coque, una brusca variación de la cantidad del gas de horno de coque, una variación de dicha temperatura de entrada de -140°C originada por uno u otro fallo, etc.

La cantidad de nitrógeno se regula mediante un dispositivo de control 15 incorporado al circuito de control de un aparato volumétrico 16 y mediante una válvula de regulación 17 en la conducción 10. El dispositivo de control 15 es accionado por un segundo dispositivo de control 11 el cual, a su vez, es accionado por un aparato volumétrico 12 en la conducción 1 y por un elemento sensible a la temperatura 14, que mide la diferencia entre la temperatura del gas contenido en la conducción 3 y una válvula ajustada.

El aparato que ha sido descrito hasta ahora, controla automáticamente la cantidad exacta de nitrógeno con relación

3 0 8 4 7 4



a la temperatura del conducto 3. Sin embargo, la forma de la curva de N_2 de la figura 2c muestra que el aparato necesita unos minutos antes de que el suministro de nitrógeno tenga cualquier influencia apreciable y, además, que es necesario un tiempo muy prolongado antes de que la temperatura deseada se alcance de nuevo. El elemento 14 acciona, sin embargo, además del dispositivo de control 11, un dispositivo de control 19. Este dispositivo es incorporado al circuito para controlar el nivel de líquido de la columna 6 y puede variar la señal dada por un aparato volumétrico 20 a una válvula reguladora 18 de la conducción de monóxido de carbono, 7. La influencia del elemento 14 sobre el dispositivo 19 está limitada por un limitador de señal 13. Si se descarga demasiada cantidad de la fracción, será utilizada pronto la cantidad de la columna 6, de tal manera que no es ya posible el control. Si se descarga demasiado poca, el nivel de la columna ascende demasiado. Además, el procedimiento puede ser perturbado en conjunto en ambos casos. Debido a dicho sistema de control la cantidad media contenida por unidad de tiempo en la conducción 7 permanece constante, pero esta cantidad puede ser aumentada temporalmente, lo que debe ser compensado por una disminución subsiguiente. Una cantidad de giro adicional es tomada prestada, por así decirlo, durante un corto periodo de tiempo.

La figura 2 muestra lo que ocurre cuando por medio del elemento 14, se desplaza la temperatura deseada desde -175°C hasta $-180,0^{\circ}\text{C}$ en el momento en que $t = 0$ (figura 2a). La cantidad de la fracción, indicada por CO para abreviar, es de $3500 \text{ m}^3/\text{h}$ (en condiciones normales de presión y temperatura) en este momento, y la cantidad de N_2 es de $750 \text{ m}^3/\text{h}$

3 0 8 4 7 4



(en condiciones normales de presión y temperatura) (Figura 2b)
El sistema de control descrito arriba hace que el suministro
de CO y N₂ aumente (figura 2b), de tal manera que la tempera-
tura cae de acuerdo con la curva R (Figura 2c). Sin el control
5 de CO la respuesta sería como se indica en la curva N₂ (en la
figura 2c). Debido al suministro adicional de CO, la temperatu-
ra alcanza más pronto el valor deseado de lo que podría efectuar
el control de N₂ solo. El suministro adicional de CO disminuye
pronto de nuevo y, bajo la influencia del regulador de
10 nivel 20, permanece inferior a 3500 m³/hora (en condiciones
normales de presión y temperatura) durante algún tiempo, de
tal manera que el suministro adicional y el suministro menor
son aproximadamente iguales. Las zonas sombreadas de la figura
2b son, por consiguiente, igualmente grandes. En la figura 2c,
15 CO indica la curva de respuesta al CO que correspondería a
la curva CO de la figura 2b si el suministro de N₂ debe permanecer
invariable. El suministro de nitrógeno resulta equilibrado de nuevo
a 1000 m³/hora (en condiciones normales de presión y temperatura)
(figura 2b). El elemento 14 acciona el
20 dispositivo de control 19, de tal manera que la válvula 18
deja pasar más CO. Cuando se elimina la diferencia de temperatura,
el dispositivo 19 y la válvula 18 están de nuevo en sus posiciones
originales. El aparato volumétrico 20 restablece la situación original,
regulando la válvula 18 de manera opuesta, hasta que el nivel de la
25 columna 6 ha alcanzado su altura original.

Debido a la diferencia de temperatura en el elemento 14, se varío el
ajuste del dispositivo de control 11, lo cual en el caso descrito
arriba, significa más nitrógeno.
30 Si no se da ninguna señal opuesta, el dispositivo 11 permanece

3 0 8 4 7 4



ce en la posición variada de tal manera que se continúa el suministro de más nitrógeno.

5 Como se ve en este ejemplo, el sistema de control combinado es mucho más rápido que el sistema de control con nitrógeno sólo. El valor deseado se alcanza más pronto y las fluctuaciones alrededor de este valor son suprimidas más pronto.

La invención proporciona un sencillo y eficaz sistema de control que asegura un mejor funcionamiento del aparato separador de gas.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 24 de enero de 1.964, con el número 6400523, se acoge a los beneficios del artículo 61 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

N O T A

20 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:

25 1.º.- Un procedimiento para separar continuamente una mezcla gaseosa rica en hidrógeno, del tipo descrito en la Memoria, en el que las velocidades de suministro a un intercambiador de calor indirecto, para suministrarle parte del frío, del nitrógeno suplementario y de los gases formados
30 descargando y expandiendo líquido desde el lavador son ambas variadas con dependencia de las variaciones en la temperatura de la mezcla gaseosa que sale de dicho intercambiador de calor indirecto de modo que esa temperatura sea mantenida sustancialmente constante, pero de modo que durante el perio-

3 084 74



do de funcionamiento la velocidad de dicho suministro de descarga expandida desde el lavador tenga sustancialmente un valor medio predeterminado.

2^a.- Aparato separador de gas para realizar el procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por un elemento sensible a la temperatura que reacciona la temperatura que tiene el gas, cuando deja dicha columna separadora precedente y que está conectado de modo que accione un dispositivo de control incorporado en el circuito de señalización entre un medidor de volúmenes para la fracción condensada en la columna de lavado y una válvula en el conducto de descarga de esta fracción.

3^a.- Aparato separador de gas según la reivindicación 2, caracterizado porque el elemento sensible a la temperatura está conectado de modo que acciona un dispositivo de control incorporado en el circuito de señalización entre un medidor de volúmenes para el gas a separar y un dispositivo para controlar la cantidad de nitrógeno a suministrar.

4^a.- Un procedimiento para separar continuamente una mezcla gaseosa rica en hidrógeno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 MAR 1955

P.A.
Alberto de Ezaburu
Por Poder

308474

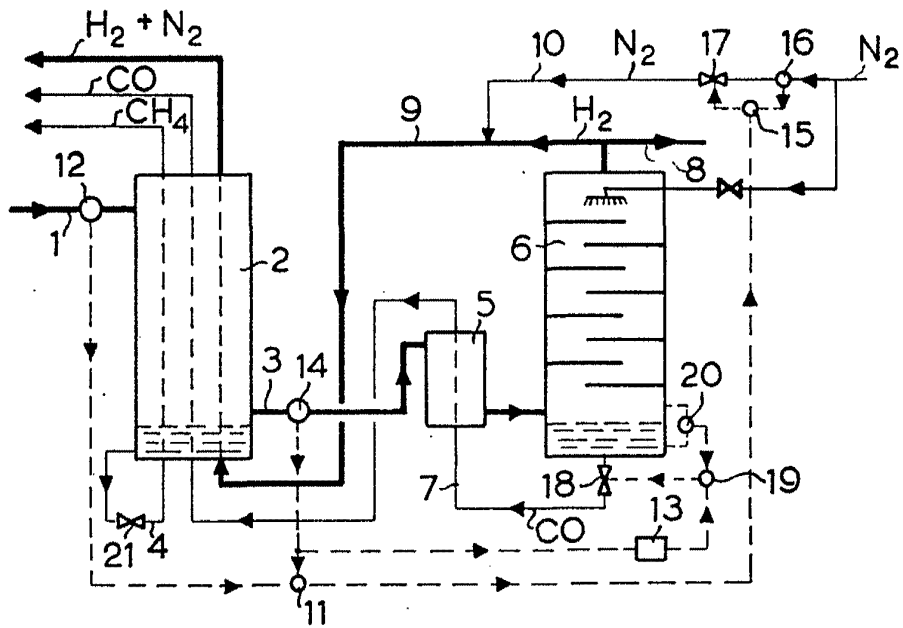


FIG. I

Agente de Elabores
Por Pedro



308474

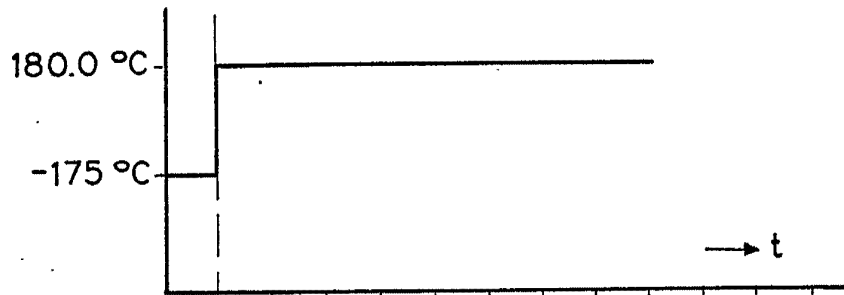


FIG. 2a

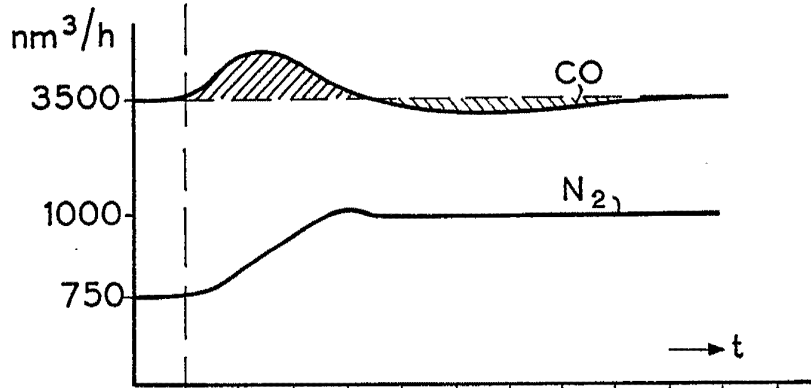


FIG. 2b

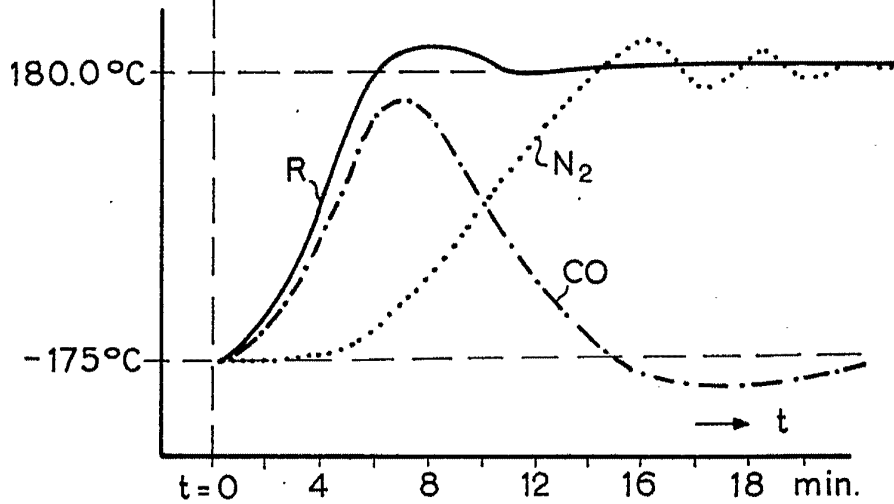


FIG. 2c

Hecho de Elizabeth
Por Peter