

20831

P - 9.375.-

A.- 3.138.-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

200831

7 DIC. 1951



1951

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GESELLSCHAFT FUR LINDE'S EISMASCHINEN AKTIENGESELL
SCHAFT y LURGI GESELLSCHAFT FUR WARMETECHNIK m.b.H., entidades
alemanas, establecida en Hollriegelskreuth, cerca de Munich,
la 1ª, y Frankfurt (Main), la 2ª, ambas en Alemania, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA SECAR O DEPURAR GASES
NATURALES O GASES RESIDUALES DE CRACKING O
HIDROGENACION ".

Los gases naturales contienen, además de metano,
ordinariamente también hidrocarburos superiores desde, por
ejemplo, etano a pentano y, junto a ellos, por lo común, com-
binaciones de azufre, especialmente hidrógeno sulfurado, y
en muchos casos también ácido carbónico, vapor de agua y for-
madores de resina. Especialmente, las combinaciones de azu-

5



1951

200831

fre deben eliminarse al emplear los gases naturales para fines de caldeo, por ejemplo, como gas que ha de transportarse o similares. Si las sustancias adicionales tienen un valor superior al metano, o etano, se obtienen aisladas de los gases, caso de que se desee. Hasta ahora, estos gases se han lavado con agua a presión o con soluciones de monoetanolamina, para la extracción de H_2S y, en su caso, CO_2 y a continuación, se han obtenido los hidrocarburos superiores - de ordinario del propano para arriba - por compresión caso de que sea necesaria con enfriamiento profundo subsiguiente o por lavados con aceite a presión o en instalaciones de carbón activo a temperatura ordinaria.

Se ha propuesto ya, también, en el enfriamiento profundo, de gases, evitar la formación de hielo a consecuencia del agua que asimismo se separa por condensación, por adición de metanol manteniendo temperaturas de menos de -100 a $-138^\circ C$.

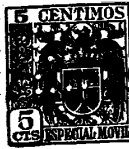
Ahora bien, se ha comprobado que las adiciones que existen en gases naturales o de cracking y que hierven a bajas temperaturas, especialmente las combinaciones de azufre, como hidrógeno sulfurado, mercaptanos, etc., en caso deseado hidrocarburos C_3 a C_5 así como ácido carbónico, vapor de agua y formadores de resina - caso de que existan en el gas natural de que se trate - pueden eliminarse en la medida deseada por el hecho de que los gases son enfriados a presión y eventualmente con adición de uno o más disolventes polares o no polares o también de mezclas de los mismos, a temperaturas de menos de $0^\circ C$., y ello de aproximadamente -10 a



200831

5 -100° C., adecuadamente de unos -30 a unos -70° C., en una
o mas fases, lavándolos entonces o a continuación aproxima-
damente a estas temperaturas o incluso más bajas, por ejem-
plo, hacia abajo, hasta de -150° C., en una o mas fases, con
agentes de lavado polares, que en su caso contienen agua y/o
no polares o también con mezclas de los mismos. Si se trabaja
en este caso en varias fases, entonces en estas diversas fa-
ses pueden mantenerse aproximadamente las mismas o también,
en muchos casos, ventajosamente diversas temperaturas, pudien-
do realizarse el enfriamiento del gas a la temperatura desea-
da por permutación térmica en contra corriente y/o en la fase
de lavado • en las fases de lavado mismas.

10 Adecuadamente, el gas es enfriado por debajo
de 0° C., por ejemplo, a -40° C., y durante o después del en-
friamiento se pone en contacto con cierta cantidad de disolven-
te polar, por ejemplo, de un alcohol, en corriente del mismo
sentido o en contra-corriente, a fin de mantener en solución
las combinaciones polares y el agua que se separan en el en-
friamiento desde el gas. Los hidrocarburos de bajo punto de
ebullición contenidos en el gas, especialmente hidrocarburos
20 C₃ y C₄, son separados por lavado o continuación a la tempe-
ratura citada por ejemplo con un disolvente no polar, por
ejemplo, con hidrocarburos C₅ a C₇. El empleo del disolvente
polar y del no polar puede tener lugar también al mismo tiem-
po en la misma torre de lavado separándose por formación de
25 capas el disolvente polar, especialmente si es acuoso o si ha
sido obtenido por absorción de vapor de agua, del disolvente
no polar cargado con hidrocarburos predominantemente C₃ y C₄.



951

200831

Las capas del agente de lavado pueden regenerarse, es decir, libertarse de las sustancias absorbidas conjuntamente o separadas. Especialmente cuando el o los agentes de lavado se emplean en contra-corriente al gas a enfriar y en cantidad suficiente, el enfriamiento del gas puede realizarse por transmisión directa del frío y permutación térmica indirecta mediante aparatos cambiadores de calor.

Se se concede vapor principalmente a la separación por lavado de los hidrocarburos con mas de tres átomos de carbono por molécula, entonces se pueden añadir a los disolventes no polares empleados para ello solamente tanta cantidad de disolventes polar que las combinaciones polares que se separan del gas de modo forzoso sean mantenidas en solución. En este caso, la eliminación de las impurezas, por lo común polares, del gas, especialmente H_2S , mercaptanos de bajo punto de ebullición y, caso de que exista, también dióxido de carbono, puede realizarse en una torre de lavado posterior, que opera con un agente de lavado polar, por ejemplo, un alcohol inferior. La temperatura en esta fase segunda de lavado, se mantiene por ejemplo entre -65 y $-40^\circ C.$, experimentando el gas en esta fase de lavado misma una disminución de temperatura de -40 a $65^\circ C.$ por contacto con el agente de lavado polar enfriado. Como por lo común en la depuración de gas natural se concede gran valor a la evitación de pérdidas de valor calorífico, la pérdida en metano y etano en esta depuración de las combinaciones de azufre y similares debe ser reducida. Esto puede conseguirse de acuerdo con el invento porque se añade al disolvente polar cierta cantidad de agua.



200831

Se ha comprobado que en el caso de adiciones de mas de aproximadamente 1% de agua - ventajosamente de aproximadamente 10 - 50% - al disolvente polar, la absorción de metano y etano puede mantenerse tan reducida que se evita casi por completo una pérdida de estas materias por el proceso de lavado.

Caso de que no quiera realizarse la obtención, descrita al principio, de hidrocarburos $C_3 - C_4$ con ayuda de un agente de lavado no polar antes de esta fase de lavado últimamente citada, sino que basta al principio con la separación por condensación de pentano e hidrocarburos superiores por el enfriamiento a bajas temperaturas, entonces se puede trabajar de modo que la cantidad principal de los hidrocarburos C_3 y C_4 sean eliminados con el disolvente polar, con el cual son retirados por lavado las impurezas polares del gas, especialmente H_2S , mercaptanos de bajo punto de ebullición y, caso de que exista, CO_2 . Los hidrocarburos C_3 y C_4 pueden separarse entonces de estas impurezas polares retirada del gas por este proceso de lavado, después de la separación por lavado, en presencia o después de la separación del agente de lavado, por ejemplo, con lejía medicinal o carbón activo.

La obtención de hidrocarburos con más de tres átomos por molécula y la separación de las impurezas polares, especialmente H_2S , mercaptanos de bajo punto de ebullición y, caso de que esté presente, CO_2 , puede realizarse, según el invento, también simultáneamente en la misma torre de lavado. Para ello pueden emplearse al propio tiempo un disolvente polar y uno no polar.



200831

En muchos casos se concede también valor a la obtención de los hidrocarburos C_2 (etano, etileno) contenidos en el gas. En este caso, se procede, de acuerdo con el invento, de modo que al separar por lavado las impurezas polares, especialmente H_2S , mercaptanos de bajo punto de ebullición y, caso de que esté presente, CO_2 , la mencionada adición de agua al agente de lavado polar se refuerza de modo que la capacidad de absorción del agente de lavado polar sea también despreciablemente reducida para hidrocarburos C_3 y C_4 . Además, la temperatura, en la cual se realiza el lavado con el disolvente polar acuoso, puede no mantenerse particularmente baja, a fin de excluir una separación de hidrocarburos C_3 y C_4 por simple condensación. La separación por lavado de hidrocarburos C_2 , C_3 y C_4 se realiza entonces en otra fase de lavado adicional por medio de un agente polar de lavado y, adecuadamente, a temperaturas todavía más bajas que en las fases preliminares, en las cuales el gas es libertado de impurezas polares.

La obtención de hidrocarburos C_2 - adecuadamente en conjunto con los hidrocarburos C_3 y C_4 , puede realizarse también, sin embargo, por lavado con un disolvente no polar, por ejemplo, hidrocarburos C_5 a C_7 , antes de que el gas haya sido libertado, por lavado con un disolvente polar, de impurezas polares, especialmente de H_2S , mercaptanos de bajo punto de ebullición y, caso de que esté presente, CO_2 .

Como agentes polares de lavado procede tener en cuenta, por ejemplo, las siguientes combinaciones, solas, en mezcla con agua o también en mezcla entre sí y en su caso

1
MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



200831

con agua.

Acetal, cetonas inferiores, especialmente acetona, metiletilcetona, dietil cetona y metilbutilcetona, éteres inferiores como éter etílico, éter metiletilico, eter metilpropilico y eter etil propilico, aldehidos de peso molecular medio, como, por ejemplo, propionaldehido, butiraldehido, isobutiraldehido, alcoholes monovalentes alifáticos, como metanol, etanol y propanol, alcoholes polivalentes alifáticos como etilenglicoles, butilenglicoles y propilenglicoles, alcoholes aromáticos como fenoles, cresoles, xilenoles, guayacol, dioxano, alcoholes polivalentes aromáticos, como pirocatequina, homopirocatequina, isomopirocatequina, pirogalol, resorcina, esterres inferiores, especialmente ésteres metílico, etílico, propílico y butílico de los ácidos fórmico, acético, propiónico y butírico, especialmente formiato de metilo, formiato de etilo y formiato de propilo, acetato de metilo y de etilo, así como propionato de metilo, además, éster acetacético, aminas, por ejemplo, metilamina, propilamina, butilamina, especialmente, di-sec. butilamina, y además también, butilamina terc., isobutilamina, trietilamina, tripilamina, alcoholes amínicos, y además diamina, dietilamina, dipropilamina, así como aminas de magnitudes moleculares similares, y además nitrilos, por ejemplo, etilnitrilo o propionitrilo, además también, las correspondientes combinaciones aromáticas como piridina y bases quinolónicas, así como anilina, toluidina, picolina, y finalmente también todavía sustancias aromáticas que contienen grupos OH, como ácido carbólico, cresoles, cilopentanona, ciclohexanol y similares.

Finalmente, también, la obtención de los hidrocarburos C_2 puede realizarse por separado de la obtención de



200831

los hidrocarburos C_3 y C_4 . Entonces, se procede adecuadamente de modo que los hidrocarburos C_3 y C_4 , sean retirados por los métodos ya descritos y, en una fase de lavado preintercalada al resto del proceso de lavado, son retirados por lavado los hidrocarburos C_2 con un disolvente no polar, por ejemplo, hidrocarburos C_3 a C_7 .

La regeneración del agente de lavado polar y/o no polar empleado en el proceso se realiza ventajosamente de acuerdo con las operaciones de procedimiento descritas con más detalle en las Patentes nº 194.577 y 199.802 por expansión progresiva a presión más baja o a vacío. Al separar cantidades mayores de hidrocarburos de punto de ebullición inferior la regeneración del agente de lavado puede llevarse solo por la expansión a presión más baja, o a vacío, es decir, sin calentamiento esencial, especialmente si el lavado de los correspondientes componentes no precisa ser completo. Adecuadamente, en el caso de la separación de las impurezas polares, especialmente de H_2S y mercaptanos de punto de ebullición inferior, una parte del agente polar de lavado o toda la cantidad del mismo puede regenerarse, además de por la expansión a presión más baja o eventualmente a vacío, o en lugar de ella, también por calentamiento a una temperatura superior que la de lavado y, eventualmente, por destilación y/o con productos químicos.

En el caso del empleo de agentes de lavado acuosos, el agua puede retirarse de ellos o de una parte de ellos, por ejemplo, si el contenido en agua ha subido demasiado en forma adecuada, por ejemplo, por destilación fraccionada y/o

200831



con agentes que extraen el agua o similares, en la medida deseada.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, con fecha 9 de Diciembre de 1.950, bajo el número 4770 IVd/23b, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1º.- Un procedimiento para secar o depurar gases naturales o gases residuales de cracking o de hidrogenación, caracterizado porque los gases, a presión y eventualmente con adición de uno o más disolventes polares o no polares o también de mezclas de los mismos, son enfriados a temperaturas inferiores a 0° C, por ejemplo, de aproximadamente -10 a -100° C., adecuadamente, por ejemplo de -30 a -70° C., en una o más fases, y entonces, o a continuación, a estas temperaturas o también a temperaturas más bajas, por ejemplo, hacia abajo hasta -150° C., se lava en una o más fases con agentes de lavado polares, en su caso acuosos y/o no polares,



1951

200831

o también con mezclas de los mismos.

5 2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque al trabajar en varias fases, en las diversas fases de lavado se mantienen diferentes temperaturas, pudiendo realizarse el enfriamiento del gas a lavar a estas temperaturas en contra-corriente y/o en la fase o fases de lavado mismas.

10 3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º y 2º, caracterizado porque el gas es enfriado a unos -40º C. y durante o después del enfriamiento, es puesto en contacto en corriente del mismo sentido o en contra-corriente con uno o más disolventes polares por ejemplo, un alcohol, después de lo cual los hidrocarburos de bajo punto de ebullición contenidos en el gas, son retirados por lavado del gas por ejemplo a esta temperatura con un disolvente no polar, por ejemplo, con hidrocarburos C₅ a C₇.

15 4º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 3º, caracterizado porque la separación por lavado se realiza al mismo tiempo con disolventes polares y no polares mezclados.

20 5º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 4º, caracterizado por que los agentes de lavado polar y no polar se separan entre sí por formación de capas, después de lo cual se realiza una regeneración conjunta o separada.

25 6º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 5º, caracterizado porque especialmente en el caso de que el agente o agentes de lavado se empleen en co-



200831

riente contraria al gas a enfriar, el enfriamiento del gas se realiza por transmisión directa del frío.

5 7º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 6º, caracterizado porque especialmente en el caso de que principalmente se separen por lavado los hidrocarburos con más de tres átomos de carbono por molécula, se añade al agente de lavado no polar empleado para ello solo tanto disolvente polar que las combinaciones polares que se separan del gas sean mantenidas en solución, después de lo
10 cual el componente mayor en impurezas polares se retira en una fase de lavado subsiguiente operada con un agente de lavado polar.

15 8º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 7º, caracterizado porque al agente de lavado polar se le añade agua, por ejemplo, en cantidades de más de aproximadamente 1%, preferentemente de aproximadamente 10-15%,

20 9º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 8º, caracterizado porque en el caso de que la obtención de hidrocarburos C_3 y C_4 con ayuda de un agente de lavado no polar no deba realizarse antes de la fase de lavado operada con un agente de lavado polar, la cantidad principal de los hidrocarburos C_3 y C_4 se retira del gas por lavado mediante un agente polar de lavado junto con las impurezas polares del gas.

25 10º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 9º, caracterizado porque los hidrocarburos C_3 y C_4 son separados de las impurezas polares del gas después de la separación por lavado en presencia, o también después de la



200831

separación del agente de lavado, por ejemplo con lejía medicinal o carbón activo.

5 11º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 10º, caracterizado porque se emplean agentes de lavado polar y no polar en cualquier sucesión uno tras otro en varias fases de lavado o mezclados en la misma fase de lavado.

10 12º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 11º, caracterizado porque especialmente en el caso en que se conceda importancia a la obtención de los hidrocarburos C_2 contenidos en el gas, la adición de agua al agente polar de lavado se mantiene tan alta que la capacidad de absorción del agente polar de lavado sea también despreciablemente baja para hidrocarburos C_3 y C_4 lo cual es favorecido eventualmente por el mantenimiento de una temperatura no especialmente baja, a fin de excluir una separación de hidrocarburos C_3 y C_4 por simple condensación.

15 13º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 12, caracterizado porque la separación por lavado de hidrocarburos C_2 a C_4 se realiza en una fase de lavado posterior operada con agente de lavado no polar, adecuadamente a temperaturas todavía más bajas que las que reinan en las fases anteriores operadas con agente de lavado polar para la separación por lavado de las impurezas polares.

20 25 14º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 13º, caracterizado porque especialmente en el caso en que la obtención de los hidrocarburos C_2 deba realizarse por separado de la de los hidrocarburos C_3 y C_4 , los primeros son retirados del gas en una fase de lavado antepues-



200831

ta al resto del proceso de lavado y operada con disolvente no polar, por ejemplo, hidrocarburos C_3 a C_7 .

5 15^o.-- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1^o a 14^o, caracterizado porque la regeneración de los agentes de lavado polar y/o no polar se realiza por expansión progresiva a presión más baja, en su caso a vacío.

10 16^o.-- Un procedimiento según se reivindica en el punto 15^o, caracterizado porque el agente de lavado cargado o una parte del mismo, además de por la expansión, o en lugar de ella, se regenera también por calentamiento a una temperatura mayor y, en su caso, por destilación y/o con productos químicos.

15 17^o.-- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1^o a 16^o, caracterizado porque en el caso del empleo de agentes de lavado acuosos el agua es retirada de ellos o de una parte de ellos, por ejemplo, si el contenido en agua ha subido demasiado, por ejemplo por destilación fraccionada y/o empleo de medios que extraen el agua, en la medida deseada.

20 18^o.-- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1^o a 17^o, caracterizado porque se emplean las combinaciones siguientes solas, en mezcla con agua o también en mezclas entre sí y, en su caso con agua:

25 Acetal, cetonas inferiores, especialmente acetona, metiletilcetona, dietilcetona y metilbutilcetona, éteres inferiores como eter etílico, eter metiletilico, eter metilpropílico y eter etilpropílico, aldehidos de peso molecular medio, como, por ejemplo propionaldehido, butiraldehido,



7 DIC. 1951

200831

5 isobutiraldehído, alcoholes monovalentes alifáticos como me-
tanol, etanol y propanol, alcoholes polivalentes alifáticos
como etilenglicoles, butilenglicoles y propilenglicoles, al-
coholes aromáticos como fenoles, cresoles, xilenoles, gugga-
col, dioxano, alcoholes aromáticos polivalentes, como piro-
catequina, homopirocatequina, isohomopirocatequina, piroga-
lol, resorcina, ésteres inferiores, especialmente esteres me-
tílico, etílico, propílico y butílico de los ácidos fórmico,
10 acético, propionico y butílico, especialmente formiato de me-
tilo, de etilo y de propilo, acetato de metilo y de etilo,
así como propionato de metilo, ester acetoacético, aminas,
por ejemplo metilamina, propilamina y etilamina, especial-
mente di-sec. butilamina, y además también butilamina terc.,
isobutilamina, trietilamina, tripropilamina, aminoalcoholes,
15 y además, diaminas, dietilamina, dipropilamina, así como ami-
nas de magnitudes moleculares similares, además nitrilos,
por ejemplo, nitrito de etilo o propionitrilo, además tam-
bién las correspondientes combinaciones aromáticas como ba-
ses quílicas, así como anilina, toluidina, picolina, final-
20 mente también sustancias aromáticas que contienen grupos OH,
como ácido carbólico, cresoles, ciclopentanol, ciclohexanol
y similares.

25 192.- Un procedimiento para secar o depurar
gases naturales o gases residuales de cracking o hidrogena-
ción.-

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



1951

200831

La anterior Memoria consta de catorce hojas
y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

7 DIC. 1951

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,