



274513

PATENTE DE INVENCION

Ref: I/ 158.

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de separación de hidrocarburos de bajo peso molecular de los gases obtenidos por pirólisis de hidrocarburos ".

=====

Solicitante:

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS CHIMIQUES
DU MARLY, entidad belga, residente en 4, Boulevard
Piercot, LIEGE, Bélgica.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento de separación de acetileno y etileno y otros hidrocarburos de bajo peso molecular de los gases obtenidos por pirólisis de hidrocarburos.

5.

Es conocida la práctica de lavar las mez-

274513



5. olas gaseosas, obtenidas por descomposición de hidrocarburos, con ayuda de un disolvente hidrocarbonado a fin de absorber y eliminar los hidrocarburos superiores indeseables; se efectúa luego la concentración y separación de los hidrocarburos de bajo peso molecular o hidrocarburos inferiores.

10. En este procedimiento de eliminación de los hidrocarburos superiores, se somete el disolvente hidrocarbonado que ha absorbido estos hidrocarburos superiores a un primer tratamiento por reducción de presión o por elevación de temperatura de manera que se libere la parte de los hidrocarburos inferiores que han sido disueltos. Seguidamente se somete el disolvente a una desgasificación total
15. (destilación) para liberar los hidrocarburos superiores y regenerar el disolvente, que se recircula a la absorción. Sin embargo, con este método no se obtiene una separación total entre los hidrocarburos inferiores absorbidos en el disolvente y
20. los hidrocarburos superiores. En particular, la cantidad de hidrocarburos inferiores que no es liberada en el primer tratamiento de desgasificación, constituyendo por consiguiente una pérdida, representa algunos porcentajes de la cantidad total de
25. hidrocarburos inferiores tratados en la absorción. Esto perjudica evidentemente la economía del procedimiento.

30. La presente invención tiene por objeto principal permitir una separación completa entre hidrocarburos inferiores e hidrocarburos superiores



274513

contenidos en gases de descomposición de hidrocarburos y reducir las pérdidas en hidrocarburos inferiores.

- Según la presente invención, se trata
5. con un disolvente hidrocarbonado el gas obtenido por descomposición térmica de hidrocarburos y que contiene hidrocarburos inferiores, sometién dose luego primeramente la solución, que contiene principalmente hidrocarburos superiores disueltos, a un primer tratamiento (pre-destilación) para liberar los hidro-
 10. carburos inferiores de la solución, gracias al hidrocarburo que, entre los inferiores, tiene el menor número de átomos de carbono, y que se deja en cantidad suficiente en la solución o se introduce de una fuente exterior, actuando como agente de arrastre.
 - 15.

- El procedimiento de la presente invención es aplicable a todos los gases obtenidos por descomposición de hidrocarburos, ya sea por combustión parcial o en gases calientes o por calentamiento externo o también por arco eléctrico. Estos gases de descomposición contienen hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, agua, etc. como constitutivos inorgánicos, así como metano, acetileno, etileno, etano, propileno, propano, propadieno, metil acetileno, butano,
20. butileno, butadieno, vinil acetileno, así como otros hidrocarburos que tengan por lo menos 5 átomos de carbono, en diferentes proporciones. Para la puesta en práctica del procedimiento, es más ventajoso que el gas sea previamente desprovisto del dióxido de
 25. carbono, del agua y de los hidrocarburos aromáti-
 - 30.



274513

cos.

- Por hidrocarburos inferiores se entiende el metano, acetileno, etileno, propano y propileno, mientras que los términos hidrocarburos superiores cubren el propano, propileno, propadieno, metil acetileno, butano, butileno, butadieno, vinil acetileno y los hidrocarburos de más de 4 átomos de carbono. Por ejemplo, en el caso en que se consideren el metano, acetileno y etileno como hidrocarburos inferiores, el propano, propileno e hidrocarburos de peso molecular más elevado constituyen los hidrocarburos superiores. Si el metano, acetileno, etileno, propano y propileno son los hidrocarburos inferiores, el butano, butileno, metil acetileno e hidrocarburos de peso molecular más elevado constituyen los hidrocarburos superiores. A este respecto, es particularmente importante el caso en que el metano, acetileno y etileno constituyen los hidrocarburos inferiores a extraer de la mezcla gaseosa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Como disolvente hidrocarbonado, se utiliza un disolvente cuyo componente principal es un hidrocarburo saturado normalmente líquido. Se efectúa la absorción bajo presión y a baja temperatura.
- 25.

- Los hidrocarburos inferiores, junto con componentes inorgánicos, forman la fase gaseosa que sale por la parte superior de la columna de absorción y son completamente separados de los hidrocarburos superiores. Estos últimos abandonan la
- 30.

274513



- columna de absorción en forma de solución, que contiene también una pequeña cantidad de hidrocarburos inferiores y de componentes inorgánicos. Se somete esta solución a un primer tratamiento (pre-destilación) en una columna de platillos o de guarnición. Para este tratamiento, es preciso que el hidrocarburo parafínico u olefínico que, entre los hidrocarburos superiores, posea el menor número de átomos de carbono, se halle presente o sea introducido en la solución en cantidad suficiente para liberar el metano, acetileno y etileno. Se llega a tener propano y propileno en la solución regulando previamente las condiciones de descomposición del hidrocarburo inicial de manera que se obtenga propano o propileno como subproducto. Si resulta difícil regular estas condiciones, se introduce entonces propano o propileno o una mezcla gaseosa rica en uno de estos constitutivos, preferentemente por el centro y la parte inferior de la columna de arrastre gaseoso (pre-destilador). Se obtienen fácilmente tales gases durante las operaciones de pirólisis de petróleo. Se ha considerado también la utilización de un gas inorgánico como agente de arrastre, pero como la solubilidad de este gas inorgánico en el disolvente hidrocarbonado es escasa, no se mejora el efecto de rectificación entre el acetileno, etileno, etc., de una parte, y el propano, propileno, etc., de la otra, de manera que la corriente gaseosa que sale de la columna de arrastre gaseoso (pre-destilador) contiene una cantidad im-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



274513

- portante de propano y propileno. Este procedimiento no puede pues convenir. Se ha considerado, por otra parte, la posibilidad de introducir en esta columna el gas, constituido por los hidrocarburos superiores liberados durante la regeneración del disolvente. Pero este gas contiene una cantidad importante de hidrocarburos acetilénicos superiores, por lo cual se produce un aumento del grado de no saturación del líquido en pie de columna y un aumento de la solubilidad del acetileno, lo que quita todo valor al procedimiento.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La mezcla gaseosa recogida en la parte superior de esta columna (pre-destilador) y constituida por gases inorgánicos, metano, acetileno, etileno, propano, propileno, puede ser útilmente recirculada a la columna de absorción, en mezcla con gas de descomposición de hidrocarburo.
- Cuando se desea obtener una mezcla gaseosa de hidrocarburos que contenga como máximo 3 átomos de carbono, se efectúa eficazmente la separación si se añade al disolvente un hidrocarburo de 4 átomos de carbono, con grado de saturación elevado (por ejemplo butano o butileno) o si se utiliza tal hidrocarburo como gas de arrastre.
- El procedimiento de la presente invención conduce a una mejora notable de la separación entre hidrocarburos inferiores e hidrocarburos superiores y la pérdida en hidrocarburos inferiores se reduce a algunas décimas. Por otra parte, este gas de arrastre posee un grado elevado de saturación y puede se-

274513



pararse fácilmente de los hidrocarburos inferiores liberados de la solución.

5. La cantidad de gas de arrastre a utilizar depende de numerosos factores, tales como concentración de los hidrocarburos inferiores en la solución, el número de platillos de la columna de arrastre, presión, temperatura y otras condiciones operativas.

E J E M P L O 1.

10. En la columna de absorción 1, se introducen 62,9 Nm³/h de gas de pirólisis de petróleo, de la composición indicada en la tabla 1, y del que se han eliminado previamente el anhídrido carbónico, el agua y los hidrocarburos aromáticos ligeros.

15. Se introduce este gas a una presión de 18 atmósferas y a una temperatura de -30° C, por medio del conducto 4, y a través de un compresor y un refrigerador no mostrados en el esquema. Como disolvente, se utilizan 40 Kg/h de queroseno cuyo principal constitutivo es un hidrocarburo parafínico, que destila entre 130 y 200° C y de un índice de anilina de 58° C.

20. Se introduce este disolvente por el conducto 6. La temperatura es de -35° C en la cabecera de la columna de absorción y de -25° C en la parte inferior.

25.

30. Como se indica en la tabla 1, se retiran 58,2 Nm³/h de gas purificado por el conducto 5, cuyo gas se halla exento, incluso de vestigios de hidrocarburos superiores de 3 ó más de 3 átomos de carbono, salvo un 0,04 % de propileno. Después de



274513

- una detención a 1,3 atmósferas y recalentamiento a 15° C en el conducto 7, se envía el líquido de absorción a la columna de primer arrastre gaseoso (predestilador) 2, cuya temperatura es de + 15° C en la parte superior y de + 70° C en la base. Se introducen 0,5 Nm³/h de propileno en la parte inferior de la columna 2, por medio del conducto 11. El gas de la parte superior de esta columna 2 tiene la composición indicada en la tabla 1, mezclándose 3,56 Nm³/h de este gas con el de pirólisis, ante compresor (no indicado en la figura), y se envía de nuevo esta mezcla a la columna de absorción por el conducto 4. La solución trasegada al pie de la columna es precalentada a 130° C en el conducto 9 y luego enviada a la columna 3, que tiene una temperatura de 130° C en la parte superior y de 170° C en la parte inferior. Por el conducto 12, se recogen 1,70 Nm³/h de gas con la composición indicada en la tabla 1. El disolvente regenerado al pie de la columna 3 se envía luego por el conducto 10 al pie de la columna 2, donde experimenta un cambio térmico, y desde allí, por el conducto 6, es enviado de nuevo a la parte superior de la columna de absorción 1.

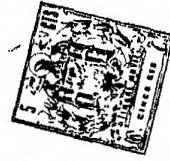


Tabla 1.

274513

(Con adición de propileno)

Composición de los gases (% volumen)	Columna de absorción		Salida de la columna 2	Salida de la columna 3
	Entrada	Salida		
CH ₄	8,6	9,1	4,2	0,06
C ₂ H ₂	10,3	9,9	20,3	0,36
C ₂ H ₄	11,4	10,2	33,7	61,0
C ₃ H ₆	2,4	0,04	28,9	24,2
C ₃ H ₄	1,1	-	7,4	13,0
C ₄	0,5	-	1,5	1,4
C ₅	0,04	-	0,06	-
Otros	65,66	70,76	3,94	-
Volumen de gas (Nm ³ /h.)	62,9	58,2	3,56	1,70

A título comparativo, se ha efectuado la misma operación en iguales condiciones, pero sin introducción de propileno. Los resultados obtenidos han sido agrupados en la tabla 2.



Tabla 2.

274513

(Sin adición de propileno)

Composición de los gases (% volumen)	Columna de absorción		Salida de la columna 2	Salida de la columna 3
	Entrada	Salida		
CH ₄	8,8	9,1	5,5	-
CH ₂	10,4	9,8	26,0	5,0
CH ₂	11,2	9,9	39,1	15,3
CH ₃	1,4	-	14,0	36,5
CH ₃	1,0	-	8,5	27,2
C ₄	0,4	-	1,3	14,5
C ₅	0,04	-	-	1,5
Otros	66,76	71,2	5,6	-
Volumen de gas (Nm ³ /h.)	61,8	57,8	2,50	1,50

E J E M P L O 2.

Se introducen en la columna de absorción a 20 atm. y a -20° C, 67,4 Nm³/h de gas obtenido por tratamiento térmico de petróleo por calentamiento exterior y con la composición indicada en la tabla 3 (habiendo sido eliminados previamente el agua y los hidrocarburos aromáticos ligeros). Se introducen 73 kg/h de aceite ligero, de igual calidad que el utilizado en



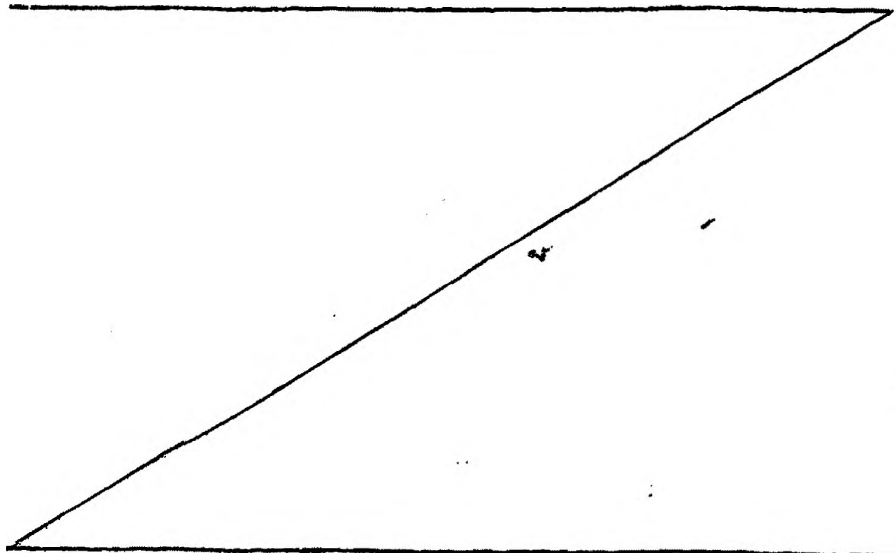
274513

- el ejemplo 1 y se efectúa la absorción con una temperatura de -20° C en la parte superior de la columna y de -10° al pie de la columna. Por el conducto 5 se retiran $58,7$ Nm³/h de gas purificado cuyos hidrocarburos superiores de 3 y más de 3 átomos de carbono han sido eliminados hasta el estado de vestigios.
5. La solución trasegada por el conducto 7 es conducida a 2 atm. y a $+10^{\circ}$ C y enviada a la parte superior de la columna 2, donde la temperatura es de 10° C en la parte superior y de 50° C en la base.
- 10.

- En la parte inferior de esta columna 2 se introduce $0,6$ Nm³/h de propileno por el conducto 11. La solución trasegada al pie de esta columna 2 es tratada como en el ejemplo 1, antes de ser enviada a la columna de absorción 1.
- 15.

La composición de cada gas se indica en la tabla 3.

- Por el hecho de la introducción de propileno en la columna 2, la pérdida de etileno se reduce a $1/60$.
- 20.





274513

Tabla 3.

Composición de los gases (% volumen)	Columna de absorción		Salida de la columna 2	Salida de la columna 3
	Entrada	Salida		
CH ₄	26,5	29,3	9,0	-
C ₂ H ₂	2,2	2,2	3,1	-
C ₂ H ₄	30,0	27,4	54,7	4,1
C ₂ H ₆	1,3	1,2	2,3	0,5
C ₃ H ₄	0,3	-	1,4	4,1
C ₃ H ₆	2,5	-	16,4	56,4
C ₃ H ₈	1,0	-	6,4	10,3
C ₄	1,1	-	3,3	24,6
H ₂ , N ₂ , CO	35,1	39,9	3,4	-
Volumen de gas (Nm ³ /h.)	67,4	58,7	7,35	1,95

EJEMPLO 3.

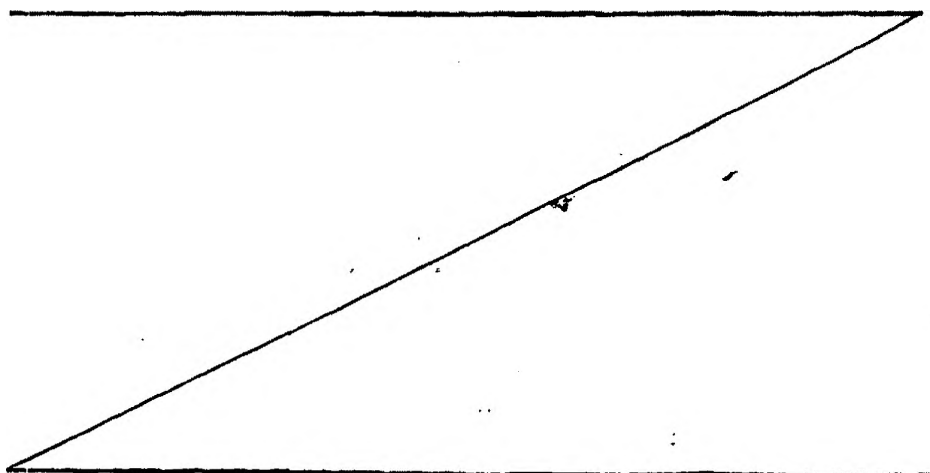
.....

Se introducen en la columna de absorción
a 20 atm. y ± 5° C, 71,2 Nm³/h de gas obtenido por



274513

- tratamiento térmico de petróleo por calentamiento externo y con la composición indicada en la tabla 4 (habiendo sido previamente eliminados el agua y los hidrocarburos aromáticos ligeros)., Se lava esta mezcla gaseosa con 31 kg/h de aceite ligero (de iguales características que el aceite del ejemplo 1), a una temperatura de $\pm 20^{\circ}$ C. Por el conducto 5, se retirarán 57,5 Nm³/h de gas purificado (cuya composición se indica en la tabla 4).
10. La solución trasegada al pie de la columna 1 es enviada, a una presión de 1,5 atm., a la parte superior de la columna 2, en la que la temperatura es de $\pm 20^{\circ}$ C en la parte superior y de $\pm 70^{\circ}$ C en la parte inferior. Se introduce 1,1 Nm³/h de butano en la parte inferior de la columna 2. La solución trasegada al pie de esta columna 2 es regenerada como se describe en el ejemplo 1, y enviada de nuevo a la columna de absorción 1. Por el hecho de la introducción de butano, las pérdidas de etileno y propileno son reducidas respectivamente a 1/5 y 1/40.
- 15.
- 20.



274513



Tabla 4.

Composición de los gases (% volumen)	Columna de absorción		Salida de la columna 2	Salida de la Columna 3
	Entrada	Salida		
H + N 2 2	23,3	28,6	0,7	-
CO	0,3	0,4	0,02	-
CH 4	15,9	19,4	1,8	-
C H 2 6	2,6	3,0	1,3	-
C H 2 4	32,3	37,2	15,6	0,6
C H 2 2	0,3	0,4	0,1	-
C H 3 4	0,4	0,3	1,0	-
C H 3 6	13,9	10,3	35,1	2,3
C H 3 8	0,6	0,4	1,5	-
C H 4 6	5,5	-	21,4	40,2
C H 4 8	2,0	-	5,2	21,6
C H 4 10	2,4	-	15,6	29,1
C H 5 12	0,1	-	0,2	1,6
C H, C H 5 8 5 6	0,3	-	0,4	4,6
Volumen de gas (Nm ³ /h.)	71,2	57,5	10,9	3,9



274,513

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo 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 de patente presentada en el Japón con fecha 20 de febrero de 1.961, acogién dose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: " PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE HIDROCARBUROS DE BAJO PESO MOLECULAR DE LOS GASES OBTENIDOS POR PIROLISIS DE HIDROCARBUROS "; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento de separación de hidrocarburos de bajo peso molecular de los gases obtenidos por pirólisis de hidrocarburos, caracterizado porque se trata este gas con un disolvente hidrocarbonado de manera que se absorban y disuelvan principalmente los hidrocarburos superiores, y se somete la solución así obtenida a un primer tratamiento de arrastre gaseoso, pre-destilación, conteniendo esta solución o recibiendo la adición del hidrocarburo que posea el menor número de átomos de carbono entre estos hidrocarburos superiores, en una cantidad suficiente para actuar como agente de arras-

274,513



tre de los hidrocarburos inferiores; y se desgasifican éstos últimos de la solución.

5. 2^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque se libera el metano, el acetileno y el etileno de la solución de hidrocarburos en el disolvente hidrocarbonado utilizando un hidrocarburo de 3 átomos de carbono como gas de arrastre; se libera el metano, el acetileno, el etileno, el propano y el propileno
10. de la solución utilizando butano o butileno como gas de arrastre.

15. 3^a.- " Procedimiento de separación de hidrocarburos de bajo peso molecular de los gases obtenidos por pirólisis de hidrocarburos ", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

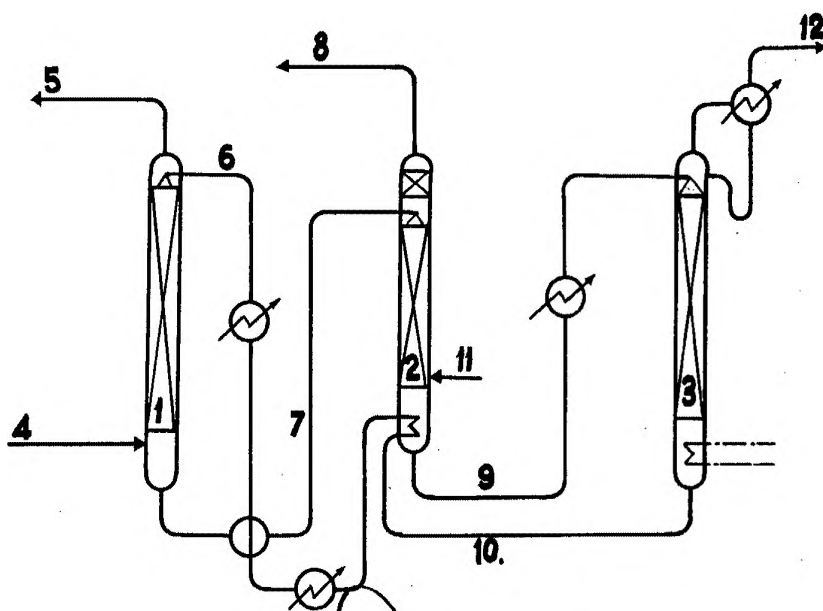
Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 FEB 1932

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY.

GOMEZ ACEBO Y CAÑAS

274513



MADRID DE 1962.
SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES
PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY.

[Handwritten signature]