



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 24 411.

344024

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para separar acetileno y etileno de gases de cracking".

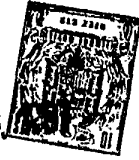
Solicitante: BADISCHE ANILIN- SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, República Federal Alemana.

El cracking de petróleo bruto o fracciones de hidrocarburos mediante una llama colocada debajo de la superficie del líquido (llama sumergida) proporciona un gas de cracking que contiene, además de acetileno y etileno, como componentes prin

5.

344024

11 AGO 1951



cipales, hidrógeno, monóxido de carbono y bióxido de carbono, a la vez que diversos compuestos de azufre, metano, etano e hidrocarburos de C_3 a C_5 .

La descomposición de tales mezclas

5. de gases en sus componentes suele, como es sabido, realizarse por etapas, siendo la primera operación, por regla general, la separación de los hidrocarburos de C_3 a C_5 por medio de un lavado con aceite y la segunda, la separación del acetileno contenido en la mezcla de gases restante, mediante un lavado con N-metilpirrolidona. La separación del etileno de la mezcla gaseosa restante, la cual contiene todavía monóxido de carbono e hidrógeno como componentes importantes, requiere una condensación a temperaturas bajas.
10. Dicho procedimiento tiene el gran inconveniente de que las etapas previas de separación de la fracción con 3 a 5 átomos de carbono por el mencionado lavado con aceite y separación del acetileno, exigen el empleo de aparatos desproporcionadamente grandes
15. y que no guardan en absoluto relación con el resultado, puesto que en ambas etapas, le acompaña al producto deseado todavía la mayor parte de los componentes del gas, existente en forma de hidrógeno y monóxido de carbono. Además de ello, los compuestos de azufre contenidos en el gas de cracking, a excepción de los que se encuentran bajo forma de sulfuro de hidrógeno y han podido ser eliminados previamente por un lavado selectivo de H_2S , quedan repartidos entre la fracción del acetileno y la mezcla de hidrógeno y
20. monóxido de carbono, lo cual significa que la frac-
- 25.
- 30.

344024



- ción del acetileno debe ser sometida en todo caso a un proceso, de purificación para eliminar el azufre, y que también de la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono es preciso eliminar el azufre por medio de -
5. una operación de purificación adecuada, en caso de que se desee emplear esta mezcla para fines de síntesis.

- Encontróse, sin embargo, que los inconvenientes arriba enumerados no aparecen en la -
10. elaboración de gases de cracking obtenidos con el método de la llama sumergida, y que de estos gases el acetileno y etileno pueden separarse fácilmente, cuando después de eliminados el bióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno de los gases de cracking y secados estos últimos, se separa, por condensación, parte del metano y todos los demás hidrocarburos para -
15. luego separar el acetileno y etileno junto con metano y etano, mediante una destilación bajo presión, - de una fracción líquida que contiene la totalidad de los hidrocarburos C_3 a C_5 y eventualmente oxi-sulfuro de carbono y sulfuro de carbono.
- 20.

- La separación previa, necesaria -
- para el procedimiento objeto de la presente invención, del bióxido de carbono y del azufre contenido en los gases en forma de sulfuro de hidrógeno, puede reali-
25. zarse de manera conocida, por un lavado, por ejemplo, un lavado con una disolución acuosa de sales alcalinas de aminoácidos. A este lavado, en el que el bióxido de carbono se separa junto con el sulfuro de hidrógeno, con el cual forma entonces un conjunto, pue
30. de seguir eventualmente un proceso de purificación -

344024



del bióxido de carbono. Dicha purificación se consi-
gue convenientemente por un lavado con una disolución
diluida de hidróxido alcalino.

- Antes de proceder a la condensa-
ción más arriba señalada, se seca los gases de cracking
5. ahora exentos de bióxido de carbono y sulfuro de hi-
drógeno. Este secado puede realizarse de forma cono-
cida, por ejemplo lavando los gases con di ó trietil
englicol. A continuación, los gases de cracking secos
10. se enfrían, convenientemente a una presión compren-
dida, por ejemplo, entre 5 y 15 at, a temperaturas a
las que los hidrocarburos, a excepción de parte del
metano contenido en los gases de cracking, se separan
en forma líquida. Resulta ventajoso hacer pasar los
15. gases de cracking procedentes del proceso de secado,
a través de uno o varios intercambiadores de calor,
en los que el frío que se produce al reducirse la pre-
sión de los componentes no condensados, es decir, -
principalmente hidrógeno y monóxido de carbono, se -
20. aprovecha para separar los hidrocarburos. En el ca-
so de una presión operatoria insuficiente, existe la
posibilidad de mejorar eventualmente el efecto por -
medio de una compresión adicional y/o un enfriamiento
previo adicional de los gases de cracking, antes de
25. someterlos a la condensación. Otra posibilidad es -
la de utilizar un intercambiador de calor en el que
el enfriamiento de los gases de cracking que se pro-
duce al reducirse la presión del hidrógeno y monóxi-
do de carbono, es intensificado aún por medio de un
30. proceso de evaporación de los componentes líquidos -

344024



separados. Al reducir la presión de los componentes no condensados del gas de cracking, después de terminada la condensación, se obtienen hidrógeno y monóxido de carbono que contienen todavía la mayor parte - del metano, pero que están exentos de compuestos de azufre, como son el oxisulfuro de carbono y el sulfuro de carbono, los cuales se disuelven en la fracción líquida. Según el contenido en acetileno, se realiza la condensación de los gases de cracking secados, a temperaturas comprendidas generalmente entre -100°C y -140°C , por ejemplo, entre -104° y -138°C .

Terminada la evaporación en el intercambiador de calor, la mezcla licuada de los hidrocarburos de C_2 a C_5 es comprimida de nuevo a la presión necesaria para la destilación, por ejemplo a 5-40 at, y se introduce luego en una columna de platos perforados o de borboteo.

Como producto de cabeza de la destilación se obtiene la totalidad de los hidrocarburos de 2 átomos de carbono, mientras que los de 3 a 5 átomos de carbono, que contienen disueltos el oxisulfuro de carbono y el sulfuro de carbono, se descargan como producto de colas de la columna. Dicha fracción líquida descargada como producto de colas de la columna se hace reciclar, ventajosamente, al proceso de cracking.

Esta forma de proceder ofrece la ventaja de que con el reciclo al quemador de los hidrocarburos de 3 a 5 átomos de carbono indeseables, se logra un aprovechamiento más completo de las mate

344024



rias de partida; otra gran ventaja la constituye el hecho de que en el caso considerado, la conversión del oxisulfuro de carbono y del sulfuro de carbono tiene lugar en la llama sumergida, ahorrándose así -
5. maquinaria adicional para realizar la conversión necesaria de dichos compuestos. En la llama sumergida, la totalidad del COS y del CS₂ es convertida en sulfuro de hidrógeno y bióxido de carbono, compuestos -
10. estos cuya eliminación no presenta ni las menores dificultades.

La separación ulterior de la fracción C₂ para obtener acetileno y etileno puros puede conseguirse entonces según métodos conocidos, por -
15. ejemplo por un lavado con disolventes tales como acetona o metanol.

El procedimiento de la presente -
invención, en el que parte del metano y la totalidad de los restantes hidrocarburos se separan conjuntamente en un solo proceso de condensación, ofrece la
20. ventaja esencial de que gracias a la separación simultánea de los hidrocarburos de 3 a 5 átomos de carbono, se consigue con esta forma de operar, una dilución adicional del acetileno en la fase líquida, con lo -
que la seguridad del trabajo resulta considerablemente
25. aumentada, en comparación con los procedimientos conocidos hasta ahora. En el caso de que, debido a un contenido muy elevado de acetileno en el gas de -
cracking, aparezcan concentraciones en acetileno excesivas y críticas en algunos puntos de la zona de -
30. condensación y de destilación bajo presión, se las -

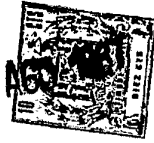


- puede reducir valiéndose del reciclo de hidrocarburos: existe, por ejemplo, la posibilidad de disminuir la concentración del acetileno en la fase líquida del - separador de la etapa de condensación por medio de -
5. un reciclo de parte de la fase de colas de la destilación bajo presión, y/o de reducir el contenido en acetileno en la columna de destilación por medio de un reciclo de parte del acetileno líquido. Los acetilenos superiores eventualmente formados se enriquecen igualmente en colas de la columna de destilación bajo presión; en el caso de exceder su cantidad las concentraciones críticas, éstas pueden ser reducidas de la misma manera que en los casos arriba considerados, -
10. diluyéndolos con hidrocarburos, por ejemplo con bencina, y reciclándolos al quemador junto con la fracción de C_3 a C_5 .
- 15.

Ejemplo:

- En la torre de secado 2, se lavan con dietilenglicol 14 000 Nm³/h de un gas de cracking procedente del conducto 1, que ha sido obtenido al -
20. craquear petróleo bruto de Libia en la llama de un quemador sumergido, mantenida debajo de la superficie del líquido, y del cual han sido separados de manera conocida, el bióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. A través del conducto 3, el gas seco se hace pasar, a 8 at. y una temperatura de 25°C, al compresor 4, siendo entonces su composición la siguiente:
- 25.

344024



<u>Materia</u>	<u>% en vol.</u>
CO	40,5
O ₂	0,21
H ₂	29,2
N ₂	0,59
COS y CS ₂	0,03
CH ₄	3,96
C ₂ H ₂	6,95
C ₂ H ₄	6,43
C ₂ H ₆	0,49
hidrocarburos C ₃ a C ₅	11,64

En dicho compresor 4, el gas es -
comprimido a 11 at y enfriado a 35°C en el refrigera-
dor ulterior 5. Para evitar con toda seguridad la -
formación de cristales de acetileno durante la con-
densación ulterior, se hace reciclar a través del -
5. conducto 7, parte de los hidrocarburos de 3 a 5 áto-
mos de carbono acumulados en colas de la columna de
destilación 6, ajustando en un 20% la concentración
del acetileno en la parte gaseosa condensable del -
10. gas de cracking. Una vez efectuada dicho reciclo, -
el gas de cracking en el conducto 8 tiene la siguien-
te composición:



11 AGO. 1962

<u>Materia</u>	<u>% en vol.</u>
CO	37,00
O ₂	0,19
H ₂	26,6
N ₂	0,53
CO _S y CS ₂	0,03
CH ₄	3,63
C ₂ H ₂	6,35
C ₂ H ₄	5,85
C ₂ H ₆	0,45
hidrocarburos C ₃ a C ₅	19,37

5. En el intercambiador de calor 9, el gas entrante se enfría, en contracorriente con los hidrocarburos de los separadores 10 y 11 alimentados al intercambiador por medio del conducto 12 y con los componentes no condensables del gas procedentes del conducto 13, hasta ascender su temperatura a -125°C. En el separador 10, se disuelven a esta temperatura, 25 Nm³/h de metano en la fase líquida.

10. La fase líquida en este separador 10 tiene la siguiente composición:

<u>Materia</u>	<u>mol %</u>
CH ₄	0,52
C ₂ H ₂	19,83
C ₂ H ₄	17,40
C ₂ H ₆	1,38
hidrocarburos C ₃ a C ₅	60,78
CO _S y CS ₂	0,09

344024



La fase gaseosa en dicho separador

10 tiene la siguiente composición:

<u>Materia</u>	<u>Vol %</u>
CO	54,334
O ₂	0,286
H ₂	39,000
N ₂	0,790
CH ₄	5,06
C ₂ H ₂	0,043
C ₂ H ₄	0,473
C ₂ H ₆	0,014

- En la turbina 14, y por efecto de trabajo exterior, la presión de este gas se reduce -
5. desde 11 a 2,0 at. con enfriamiento simultáneo a -
-168°C. Con ello, las cantidades restantes de C₂H₂,
C₂H₄ y C₂H₆ son condensadas, separadas a continuación
del gas, en el separador 11, y llevadas al conducto
12 donde se encuentra el condensado de 10. Terminadas estas dos operaciones de separación de los compo-
10. nentes condensables, el contenido en hidrocarburos -
C₂ se reduce a menos del 0,08% en volumen. Este gas
se lleva ahora, a través del conducto 13, al inter-
cambiador de calor 9, donde contribuye, junto con el
15. líquido de los separadores 10 y 11, que está evaporán-
dose, a enfriar el gas de cracking entrante. Después
de atravesar dicho intercambiador de calor 9, el gas
sale de la instalación en 13 a, con una temperatura
de 25°C.

Los hidrocarburos evaporados en -

344024



- el intercambiador de calor 9 atraviesan el conducto 12 a para entrar en el compresor 15, en donde son comprimidos a 18 at. En el intercambiador de calor 16, son refrigerados con agua, y en los intercambiadores de calor 17 y 18, con etano y con etileno, obtenido de la elaboración de los hidrocarburos C_2 .
5. La mezcla de los hidrocarburos con los compuestos de azufre restantes pasa luego a través de los conductos 12 b y 19 para entrar en la columna de destilación bajo presión, 6. Para reducir, en cabezas de la columna 6, la concentración del acetileno tanto en la fase líquida como en la fase vapor, se introduce, por medio del conducto 20, una mezcla de etileno, etano y CH_4 procedente de un dispositivo de lavado con acetona montado detrás para la separación del acetileno; dicha mezcla es condensada en el condensador 21, recogida en el separador 22 e introducida, por medio de la bomba 23, en el conducto 19. El metano liberado en el intercambiador de calor 21 es reciclado a través del conducto 30.
- 10.
- 15.
- 20.

Antes de entrar en la columna de destilación bajo presión, la mezcla acetilénica diluida con hidrocarburos C_2 reciclados, tiene la siguiente composición:

344024

<u>Materia</u>	<u>Mol %</u>
CH ₄	1,1
C ₂ H ₂	12,0
C ₂ H ₄	45,0
C ₂ H ₆	5,3
hidrocarburos C ₃ a C ₅	36,5
CO ₂ y CS ₂	550 ppm



Antes de su entrada en la columna de destilación, la mezcla es enfriada, en el intercambiador de calor 24, a -23°C y luego introducida en el centro de la columna 6.

5. Por medio de la destilación bajo presión, se separa de la mezcla la fracción de C₂ que contiene el acetileno y etileno, la cual sale de la instalación como producto de cabezas, a través del conducto 25, para ser sometida luego a un proceso de separación usual por medio de un lavado con acetona
10. y una destilación a temperaturas bajas, con el objeto de obtener acetileno y etileno puros y exentos de azufre.

15. Con ayuda del condensador 26, se produce el reciclo necesario para la destilación en la columna 6.

20. Por colas de la columna de destilación 6 se descarga la mezcla de los hidrocarburos con 3 a 5 átomos de carbono, la cual contiene la totalidad de los compuestos de azufre existentes en forma de CO₂ y CS₂. Esta mezcla, cuya cantidad ascien

de a 6417 kg/h, y que sale **344024** por el conducto 27, tiene la siguiente composición:

<u>Materia</u>	<u>Mol %</u>
hidrocarburos C ₃	55
hidrocarburos C ₄	39,4
hidrocarburos C ₅	5,5
CO _S y CS ₂	0,1



Parte de dicha mezcla se evapora en el intercambiador de calor 28 para ser llevada, a través del conducto 7, al gas de cracking en el conducto 8. La parte restante de la mezcla, es decir, 3500 kg/h, se hace reciclar en forma líquida, a través del conducto 29, al quemador del proceso de cracking, donde los hidrocarburos son craqueados y donde el CO_S y CS₂ son convertidos en H₂S.

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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 12 de agosto de 1966, bajo el número B 88 454, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Paten-

344024



te de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDI-
MIENTO PARA SEPARAR ACETILENO Y ETILENO DE GASES DE -
CRACKING"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para separar -
5. acetileno y etileno de gases de cracking, obtenidos del cracking de petróleo o de fracciones de petróleo con una llama sumergida en el líquido, y de los que se ha separado previamente el bióxido de carbono y -
10. sulfuro de hidrógeno, caracterizado porque después de secar los gases de cracking, se separa de ellos - parte del metano y la totalidad de los restantes hidrocarburos, mediante un proceso de condensación, y a continuación se separa el acetileno y etileno jun-
15. to con metano y etano, mediante una destilación bajo presión, de una fracción líquida que contiene la totalidad de los hidrocarburos de C_3 a C_5 y, eventualmente, oxisulfuro de carbono y sulfuro de carbono.
- 2ª.- Procedimiento, según la rei-
20. vindicación 1, caracterizado porque la citada condensación de los gases de cracking secos se realiza a - temperaturas comprendidas entre -104 y $-138^{\circ}C$.
- 3ª.- Procedimiento, según la rei-
25. vindicación 1, caracterizado porque la citada destilación se realiza a una presión comprendida entre 5 y 40 at.
- 4ª.- Procedimiento, según la rei-
30. vindicación 1, caracterizado porque la fracción líquida obtenida de la destilación bajo presión, se re-
cicla al proceso de cracking.
- 5ª.- Procedimiento para separar -

acetileno y etileno de gases de cracking, **11 AGO 1961**
queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el adjunto dibujo.

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

Madrid, **11 AGO 1961**

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

