

P-36.743

PL455 Sp.

346911

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ  
N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION POR DESTILACION  
DE MEZCLAS LICUADAS, QUE CONTIENEN METANO" (Clase Inter-  
nacional C10g).

2.12.1967

- 1 -

**POOR  
QUALITY**



A 6 D

El invento se refiere a un proceso para la separación por destilación de mezclas licuadas, que contienen metano, de hidrocarburos inferiores que están a la presión atmosférica o sustancialmente a dicha presión.

5 Las mezclas, que contienen metano, de hidrocarburos inferiores se producen como gas natural o se obtienen como sub-productos en el refinado del petróleo. En los lugares en que estas mezclas están disponibles no pueden, por regla general, ser consumidas o pueden ser consumidas solamente en muy pequeña proporción, de manera que, ordinariamente, son transportadas a zonas donde pueden encontrar aplicación en la industria o en otras formas, por ejemplo, para fines de calentamiento o en uso doméstico. Las grandes cantidades del gas producido a transportar o almacenar, por ejemplo, en depósitos de almacenamiento subterráneos, pueden mantenerse en estado líquido, de manera eficaz a la presión atmosférica o sustancialmente a dicha presión; en este caso se acostumbra a aplicar una temperatura de  $-160^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo.

10

15

20 Por otra parte, por razones económicas, el transporte desde dichos depósitos de almacenamiento se efectúa a través de tuberías a presión elevada y a temperatura ambiente. Así, en varias redes existentes de distribución de gas a presión se requiere una presión de 70 atmósferas absolutas. Para su empleo, el gas licuado debe ser llevado, por tanto, primeramente a sus condiciones finales de presión y de temperatura.

25

De acuerdo con un método bien conocido, la presión del material se eleva primeramente hasta el valor



E. G. D. I. C.

deseado mediante bombeo, y después se calienta supercríticamente, por ejemplo, por medio de grandes cantidades de agua de río. En este caso, todo el material pasa al sistema de transporte, sin separación intermedia de fases, perdiéndose completamente el frío existente en el material.

También se conoce cómo separar por destilación mezclas de hidrocarburos que contienen metano. Para la separación de mezclas de hidrocarburos inferiores, por ejemplo, una mezcla de hidrocarburos  $C_1-C_4$ , se hace uso, normalmente, de dos columnas, por lo menos, la primera de las cuales sirve para la separación de una fracción consistente total o principalmente en metano, mientras el residuo puede ser escindido en la segunda columna en una fracción  $C_2$  y un producto de cola  $C_3-C_4$ .

Se ha encontrado ahora que en la anteriormente mencionada separación por destilación del gas licuado, el frío en él existente puede utilizarse de tal manera que la producción de los varios componentes y el posterior tratamiento de los mismos puedan tener lugar a bajo coste de compresión y/o bombeo, de manera que se consigne una economía considerable.

De acuerdo con el invento, la separación por destilación de una mezcla licuada de hidrocarburos inferiores, que contiene metano, se lleva a cabo de tal manera, que el material inicial se lleva primero a una presión más baja que la presión crítica de la fracción de ebullición más baja del mismo que ha de ser separada por destilación, pero cuya presión difiere de la presión final en no más de 12 atmósferas, que el material inicial



es subsiguientemente destilado a la misma, o sustancialmente la misma presión sub-crítica, que la fracción de metano separada durante la destilación se condensa por cambio indirecto de calor con la alimentación de destilación a presión subcrítica, y que se aísla parte, por lo menos, de este condensado. Debido a la selección de las mencionadas condiciones especialísimas se requiere poco calor de evaporación, mientras el "calor" sensible en el material líquido inicial, al ser calentado el último desde la temperatura de almacenado hasta el punto de ebullición, es exactamente el suficiente. Para efectuar la condensación completa o sustancial del producto de cabeza.

La presión sub-crítica a utilizar en el proceso de acuerdo con el invento depende, desde luego, de la composición del material inicial: así, en el caso de, por ejemplo, una mezcla de hidrocarburos  $C_1-C_4$  que contiene de un 50 a un 75% de metano, es muy adecuada una presión de trabajo de 40 atmósferas absolutas. En ese caso, la fracción de metano obtenida en el paso de destilación, cuya fracción después de calentar la alimentación es ordinariamente reciclada en parte a la columna de destilación, contiene aproximadamente 95% de metano si se eligen para la columna condiciones adecuadas, por ejemplo, una temperatura de la parte superior de aproximadamente  $-80^{\circ}C$  y una temperatura del fondo de  $25-50^{\circ}C$ . Se prefiere aislar por destilación del producto de cola resultante una fracción  $C_2$  y/o  $C_3$ , cuya fracción puede ser utilizada, por ejemplo, en la realización preferida del proceso, de acuerdo con el invento, que se describe más abajo. Condiciones adecuadas para la última destilación son, por ejemplo, una



6 DIV

presión de 30 atmósferas, una temperatura en la parte superior de la columna de aproximadamente 0°C y una temperatura del fondo de aproximadamente + 60°C.

5 El metano líquido aislado, que es extraído del ciclo de reflujo de la columna durante la destilación sub-crítica puede utilizarse de muchas maneras. Debido al aumento contenido de metano es particularmente adecuado para los fines previamente mencionados. En muchos casos es ventajoso llevar el condensado aislado a una  
10 presión elevada a la que haya sido adaptada la red de distribución a utilizar para el transporte. Además, en una realización preferida del proceso de acuerdo con el invento, el metano líquido resultante se utiliza como refrigerante en aislamiento del etileno de las mezclas que  
15 contienen etileno y, especialmente como refrigerante en la separación del metano de aquellas mezclas.

En la realización preferida que acabamos de mencionar, el condensado aislado es suministrado a la parte superior de la columna por medio de la cual, metano  
20 y/o hidrógeno se separan por destilación de una mezcla de hidrocarburos obtenida por pirólisis de una alimentación de hidrocarburo, por ejemplo, nafta o etano, y separación de agua y fracciones de hidrocarburo pesado del producto de pirólisis. En estas circunstancias, es ventajoso, en muchos casos utilizar como alimentación de  
25 pirólisis la fracción C<sub>2</sub> y/o la C<sub>3</sub> que puede ser separada del producto de cola de la separación por destilación a presión sub-crítica.

30 Sin apartarse de la idea del invento, el proceso para el que se reivindica protección, incluye, por



6

5 tanto, un proceso para la preparación de etileno por pi-  
rolización de un hidrocarburo o de una mezcla de hidro-  
carburos y liberando el producto de pirólisis resultante,  
después de compresión y secado, del metano y el etileno,  
sucesivamente, por destilaciones separadas; siendo ali-  
mentada por lo menos parte del condensado aislado median-  
te el proceso arriba descrito a la parte superior de la  
columna, por medio de la cual se separa el metano, mien-  
tras la alimentación de pirólisis utilizada en esta pre-  
paración de etileno consiste, preferiblemente, por lo me-  
10 nos en parte, en la fracción  $C_3$  y/o la  $C_4$  arriba mencio-  
nada y procedente del producto de cola de la separación  
por destilación a presión sub-crítica.

15 El invento se explicará ahora con referencia  
al dibujo que se acompaña, que muestra en diagrama el  
curso del proceso arriba descrito, en las realizaciones  
preferidas del mismo.

20 Una mezcla licuada de hidrocarburos  $C_1-C_4$  a  
presión de la atmósfera o sustancialmente atmosférica,  
se pasa desde un depósito 1, de almacenamiento, a través  
de una tubería 2, y después de que la presión se ha ele-  
vado a la presión sub-crítica deseada, por medio de una  
bomba 3, a una columna 7 de destilación, a través de una  
tubería 4, un cambiador de calor 5 y una tubería 6. La  
25 fracción metano separada en la columna de destilación se  
pasa a través de una tubería 8 a través del cambiador  
de calor 5, y es parcialmente reciclada a la columna 7  
a través de una tubería 9, que incluye una vasija 10 a  
presión y una bomba de circulación 11; la parte restante  
30 es separada a través de una tubería 12 y transportada ul-



teriormente a través de una tubería 13, o a través de una tubería 14, una bomba 15, una tubería 16 y un cambiador de calor 16'.

5 El producto de cola de la columna 7 se pasa a través de una tubería 17 a la columna de destilación 18, desde donde se obtiene el residuo, consistente en hidrocarburos  $C_3-C_4$  a través de una tubería 19. La fracción separada  $C_2$  es hecha retroceder a través de una tubería 20 provista con un condensador 21 y una bomba 22, y a través de una tubería 23 de cuyo ciclo se extrae una porción a través de una tubería 24.

Una alimentación de pirólisis consistente por lo menos en parte de etano y suplementada con un producto de cabeza desde la columna 18, suministrado a través de la tubería 24, se pasa a través de una tubería 25 a un horno 26 de pirólisis, desde donde el producto de pirólisis pasa a través de una tubería 27 a un compresor/separador 28, en el que se lleva a una presión elevada de, por ejemplo 15 atmósferas o más y desde el cual el líquido de separación, es decir, principalmente agua y fracciones de hidrocarburos pesados, se extrae a través de una tubería 29. El gas así comprimido se pasa a través de una tubería 30 a un secador 31, en el que se seca una vez más con ayuda de un absorbente que de sílice, por ejemplo. El producto seco se pasa a una columna de destilación 33, a través de una tubería 32. El metano condensado se suministra a través de las tuberías 34 y 35, o la tubería 36, y a través de una tubería 37, y se introduce como refrigerante en la parte superior de la columna 33, de cuya columna se obtiene metano puro o sustancialmente



6 DIV

5 puro, probablemente mezclado con hidrógeno, a través de una tubería 38. El producto de cola se pasa a través de una tubería 39 a una columna 40, de destilación, desde la cual el residuo de la misma, que consiste principal-  
mente en etano e hidrocarburos  $C_3$ , se hace circular a través de una tubería 41, siendo separado el etileno re-  
sultante a través de una tubería 42.

Ejemplo.

10 En la realización descrita más abajo, las cifras utilizadas entre paréntesis después de varias de las partes pertinentes de la instalación utilizada, se corresponden con los números de la figura previamente menciona-  
da.

15 Un depósito de almacenado (1) contenía una mezcla líquida de hidrocarburos  $C_1-C_4$  a presión atmosférica. El punto de ebullición atmosférico de esta mezcla era  $-162^{\circ}C$ . La composición de la mezcla expresada en moles%  
era como sigue:

	Nitrógeno	1,15
20	metano	86,32
	etano	9,02
	propano	2,37
	butano	1,14

25 Por medio de una bomba centrífuga (3), se extrajo una cantidad de 92.500 kg/h desde el depósito de almacenamiento y se llevó a una presión superior a 38 atmósfe-  
ras. La temperatura de la mezcla se elevó en aproximada-  
mente  $2^{\circ}C$ , principalmente a causa de la absorción del calor proveniente de la parte irreversible del trabajo de  
30 bombeo. La temperatura se elevó después a  $-91^{\circ}C$  en un cam-



biador de calor (5), tras de lo cual la mezcla se pasó a una columna de fraccionamiento (7) que tenía 35 bandejas teóricas, por la quinta bandeja a partir de la parte superior.

5 En la columna la mezcla se separó por destilación en dos porciones. La porción gaseosa obtenida como producto de cabeza tenía la siguiente composición expresada en moles %.

	$N_2$	1,31
10	$C_1$	97,79
	$C_2$	0,90

La porción líquida obtenida como producto de cola tenía la composición siguiente, igualmente expresada en moles %.

15	$C_1$	1,10
	$C_2$	69,28
	$C_3$	20,00
	$C_4$	9,62

La columna funcionó a una presión de 38 atm. es decir, a una presión que era 8,5 atm. mas baja que la presión crítica del producto de cabeza.

El producto de cabeza que tenía una temperatura de  $-85^{\circ}C$  y del que la cantidad alcanzaba a 82.900 kg/h, se pasó a contracorriente con la alimentación de destilación a través del arriba mencionado cambiador de calor (5) y de allí a una vasija colectora (10). En el cambiador de calor, el producto de cabeza se condensó por completo y el calor liberado en el proceso se transfirió a la alimentación para la columna de destilación.

25

30 La temperatura del producto de cabeza ahora líquido fué



6 U

de unos  $-91^{\circ}\text{C}$ .

5 Por medio de una bomba centrífuga (11) con una moderada altura hidrostática de descarga, se recicló una cantidad de 11.300 kg/h a la columna, como líquido de lavado, mientras la cantidad restante de 71.600 kg/h se llevó a la deseada presión final de 70 atm. por medio de una bomba centrífuga (15) con una gran altura hidrostática y se descargó a través de una tubería 16. Cuando se elevó la presión, la temperatura del producto subió a 10  $-82^{\circ}\text{C}$ . Por medio de un cambiador de calor (16') insertado en la tubería (16), algo del frío remanente se utilizó en el mismo proceso, como se explicará más abajo con más detalle.

15 La temperatura del producto de cola en la columna (7) fué de alrededor de  $+39^{\circ}\text{C}$ . La acción rectificadora requerida en la columna se realizó suministrando calor al fondo de la columna, por ejemplo, por intermedio de un cambiador de calor, por medio de vapor a baja presión. Esto producía una considerable cantidad de vapor que era 20 seis veces la cantidad neta del producto de cola (20.900 kg/h):

Con el fin de separar etano del producto de cola, el último se pasaba a una segunda columna (18) que se hacía funcionar a una presión de 25 atms. La temperatura en la parte superior de la columna era de  $2^{\circ}\text{C}$ .

25 El producto de cabeza obtenido de la columna para la separación del etano tenía la composición siguiente:

$C_1$	1,6% en moles
$C_2$	96,4% en moles
$C_3$	2,0% en moles

30 El producto de cabeza fué condensado en un con-



densador (21) y reciclado en parte a la columna, como líquido de lavado. La composición del producto de cola de la columna para la separación de etano, era la siguiente.

5	$C_2$	10% en moles
	$C_3$	59,4% en moles
	$C_4$	30,6% en moles

Para condensar el producto de cabeza se hacía uso de aproximadamente el 25% del frío presente en el producto de cabeza de la primera columna (7). Este frío fué suministrado por medio del cambiador de calor (16') previamente descrito. 12.300 kg/h del producto de cabeza rico en etano líquido de la columna (18) preparado con el producto de cola de una columna de etileno (40), que se describe más abajo, pasaron a un horno de pirólisis (26).

El producto gaseoso de pirólisis, que contenía entre otros, hidrógeno y metano, se llevó a una presión de 30 atm. después de ser refrigerado en un compresor (28) y fué liberado en la forma convencional del dióxido de carbono residual y de pequeñas cantidades de polimerizado. El gas comprimido fué subsiguientemente secado, pre-refrigerado en la forma usual y pasado a una columna de metano (33). Como líquido de lavado se pasó a la columna (7) una cantidad relativamente pequeña de 5.000 kg/h del producto de cabeza de aquella columna, a saber, mediante el empleo de la bomba (15) citada más arriba y una tubería (36) o, alternativamente, puesto que la presión disponible en el recipiente colector (10) era más elevada que la presión de operación en la columna de metano (33) directamente a través de las tuberías (34) y (35).

Desde la columna (33) se separó una fracción



5                    ligera de hidrógeno/metano como producto de cabeza; los hidrocarburos restantes -principalmente etileno y etano- se recobraron como producto de cola. La cantidad de producto de cabeza era de 7.500 kg/h, teniendo en cuenta por una parte, la cantidad de líquido de lavado suministrado, y, por otra, la producción de algunas pérdidas. El producto de fondo se pasó subsiguientemente a una columna de etileno (40) para la separación del etileno puro de una fracción residual, consistente, principalmente, en etano.

10                    La cantidad de etileno obtenido como producto de cabeza de esta columna fué 9.300 kg/h.

15                    El frío necesario para la condensación del líquido de lavado requerido en la columna (40) y para la refrigeración y condensación parcial de la alimentación a la columna (33), fué enteramente suministrado por el producto extraído a través de la tubería (16) por medio del cambiador de calor (16') arriba mencionado, tolerándose la contribución del frío recuperable de los productos de cabeza y de cola de la columna (40).

#### N O T A

20                    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:

4.12.1967



6 D U L

5 1. - Un procedimiento para la separación por destilación de mezclas licuadas, que contienen metano, de hidrocarburos inferiores, que están a la presión atmosférica, o sustancialmente a la presión atmosférica, caracterizado porque el material inicial es primeramente  
10 llevado a una presión inferior, pero que no difiere en más de 12 atm. de la presión crítica de la fracción de ebullición más baja que ha de separarse de la mezcla por destilación, porque el material inicial es subsiguientemente  
15 destilado a la misma o sustancialmente la misma presión sub-crítica, porque la fracción metano separada en la destilación es condensada por cambio indirecto de calor con la alimentación de destilación, y porque se aísla, por lo menos parte del condensado.

2. - Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, caracterizado porque del producto de cola obtenido de dicha destilación se separa una fracción  $C_2$  y/o  $C_3$ , por destilación.

20 3. - Un procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque el condensado aislado es llevado a la presión más elevada a la que ha sido adaptada la red de distribución que ha de utilizarse para el transporte.

25 4. - Un procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque una parte, por lo menos, del condensado aislado es suministrada a la parte superior de una columna para la separación por destilación de metano, de una mezcla de hidrocarburos obtenida por pirólisis de una alimentación de hidrocarburos y subsiguiente separación del agua, del producto de  
30

6 DIC.



pirólisis.

5 5.- Un procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 2 y 4, caracterizado porque la fracción  $C_2$  y/o  $C_3$  separada se utiliza como alimentación de pirólisis.

10 6.- Un procedimiento para la preparación de etileno por pirólisis de uno o más hidrocarburos y después de compresión y secado, extracción de metano y etileno, sucesivamente, del producto resultante de pirólisis, por destilaciones separadas, caracterizado porque una parte, por lo menos, del condensado obtenido en el procedimiento reivindicado en las reivindicaciones 1-3 es suministrado a la parte superior de la columna de destilación por medio de la cual se lleva a cabo la separación del metano.

15 7.- Un procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 6, caracterizado porque la alimentación de pirólisis consiste, en parte, por lo menos, de la fracción obtenida utilizando un proceso como el reivindicado en la reivindicación 2.

20 8.- Un procedimiento para la separación por destilación de mezclas licuadas, que contienen metano.

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.

25 La presente Memoria consta de 15 hojas escri-



tas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 6 DIC. 1957

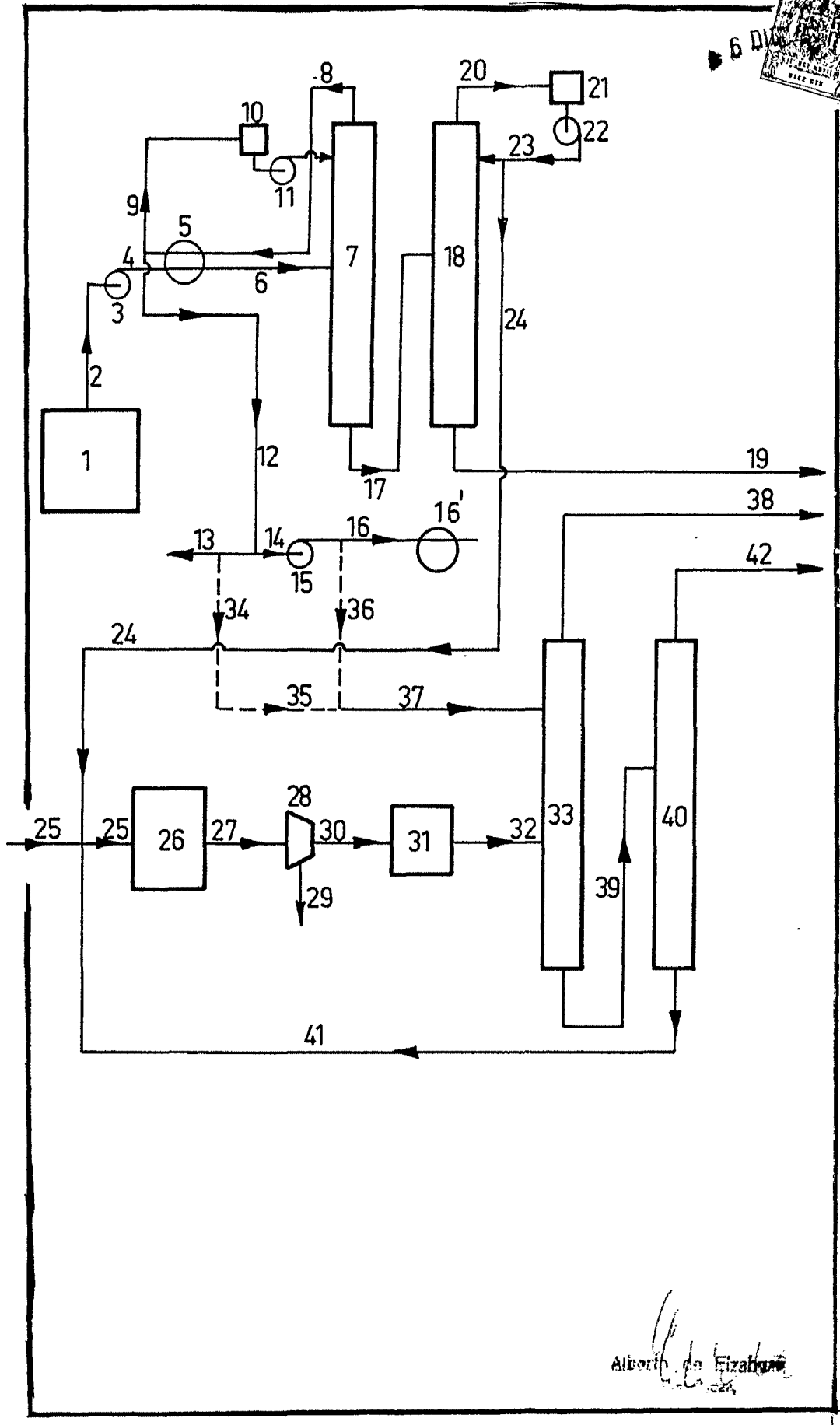
P.A.

Alberto de Elzabur  
Por Poder

RM

4.12.1957

- 15 -



Alberto de Fozzani