

5617



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. Q  
CLASE B 01  
SUBCLASE D

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE ACETILENO Y DE ANHIDRIDO CARBONICO EN UN GAS DE ESCISION"

- - - - -

Memoria descriptiva

5 El objeto de la invención está constituido por un procedimiento para el aislamiento de acetileno y de anhídrido carbónico en un gas de escisión, comprimido y sometido a secado y purificación preliminares, que contiene esencialmente hidrógeno, monóxido de carbono, etileno, anhídrido carbónico, metano y acetileno, y eventualmente cantidades mínimas de agua y de hidrocarburos superiores. Se forman tales mezclas de gases cuando se craquizan hidrocarburos. La composición cuantitativa del gas de escisión depende de



10 la carga, del tipo de procedimiento de craquización empleado y de la ejecución del mismo procedimiento.

Se conocen numerosos métodos para la separación de mezclas de gases. En la técnica, se emplean con frecuencia procedimientos de lavado para la separación de mezclas de gases y para la eliminación de ciertas proporciones de impurezas. Para ello, se emplean medios de lavado que disuelven con preferencia un componente por procedimiento físico (llamado a continuación "lavado físico") o lo combinan químicamente (lo que se llama a continuación "lavado químico"). En el caso de lavado físico, en contraposición a lavados químicos, la selectividad es rara vez superior a 5:1; por lo tanto, en la separación además de la materia disuelta con preferencia, para aislar o para eliminar, se lava simultáneamente un quinto de la parte restante de la mezcla de gases. La parte de los distintos componentes de la mezcla de gases absorbida en el disolvente depende de la solubilidad de los componentes en el medio de lavado, así como de la temperatura y respectivamente de la presión reinantes. La capacidad de absorción del gas en los disolventes puede ser influida, como es sabido, dentro de ciertos límites, por la presión de trabajo y por la temperatura de los lavados. Estas propiedades de los disolventes son aprovechadas de manera conocida en la absorción y respectivamente en la desabsorción de gases. Dada la selectividad de los disolventes, no muy grande en la

15

20

25

30



35       mayoría de los casos, el aislamiento de una bien determina-  
da materia en una mezcla de muchos componentes, que se com-  
portan análogamente en lo que concierne a su solubilidad,  
resulta un cometido frecuentemente muy difícil. Dicho ais-  
lamiento, en el estado actual de la técnica, no puede ser  
40       resuelto de manera óptima o previsto en la mayoría de los  
casos. Se necesita para ello una entera serie de medidas  
especiales, como por ejemplo el empleo de procedimientos  
de varios grados, determinadas condiciones cuantitativas,  
de presión y de temperatura, y características combinacio-  
45       nes de distintos procedimientos de lavado.

Se conocen ya procedimientos en los cuales puede sepa-  
rarse acetileno mediante absorción por grados y sucesiva  
desabsorción con empleo de disolventes, como por ejemplo  
dimetilformamida o acetona, en mezclas gaseosas de hidro-  
carburos con cantidades mínimas de anhídrido carbónico. Con  
50       estos procedimientos, se separan por ejemplo en el primer  
grado de absorción los acetilenos superiores, como por ejem-  
plo el diacetileno, y los hidrocarburos aromáticos; en el  
segundo grado siguiente, previa precompresión, se separan,  
de acuerdo con las condiciones de presión y de temperatura,  
55       los elementos restante de la mezcla de gases (anhídrido car-  
bónico juntamente con hidrógeno, metano y monóxido de carbo-  
no), que no han sido todavía separados en el primer grado,  
y se eliminan previa descompresión. En el tercer grado si-



60 guiente, el acetileno es absorbido por completo por el mismo disolvente.

Según otros procedimientos conocidos, se lava con disolventes prevalentemente polares y a bajas temperaturas el anhídrido carbónico juntamente con compuestos de azufre en una mezcla de gases constituida prevalentemente por óxido de carbono e hidrógeno, que se ha formado en la gasificación de carbón o en su coquificación. Las bajas temperaturas necesarias para ello no pueden ser conseguidas, o sólo pueden serla con dificultad, con los medios refrigerantes corrientes. Como disolventes polares, pueden emplearse en estos procedimientos, por ejemplo, metanol, acetona y otras substancias.

70 En otros conocidos procedimientos de absorción para la obtención de acetileno de gases de escisión que contienen considerables cantidades de anhídrido carbonico (más de 2% molar), se eliminó hasta aquí de la manera más completa posible el anhídrido carbónico, como lastre inútil, ya en uno de los primeros grados del procedimiento. Esta medida, que permite prever una instalación de lavado de menores dimensiones, tuvo sin embargo que adquirirse, según la selectividad de los disolventes empleados, a costa de considerables pérdidas de valiosos elementos de la mezcla de gases.

80 En los procedimientos en los que las pérdidas indeseadas pueden ser mantenidas sobre valores mínimos mediante el



85 empleo de lavados alcalinos, como por ejemplo lavados con  
potasa, amoníaco o alcazidas (lavados químicos), no puede  
evitarse, sin embargo, que el gas ácido de escisión, que  
contiene también acetilenos superiores, conduzca a indesea  
bles polimerizaciones y descomposiciones en las soluciones  
de lavado. En tales lavados químicos, no pueden evitarse  
90 una pérdida parcial de las soluciones de lavado, su susti-  
tución o su frecuente regeneración.

Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento para el  
aislamiento de acetileno y de anhídrido carbónico en un gas  
de escisión comprimido y preliminarmente purificado y seca-  
do, que contiene esencialmente hidrógeno, monóxido de car-  
95 bono, metano, anhídrido carbónico, etileno, acetileno y can-  
tidades mínimas de etano, de hidrocarburos superiores y de  
agua, con empleo de acetona y de dimetilformamida como di-  
solventes, en lavados en varios grados, procedimiento carac-  
100 terizado por:

- a) someterse a un lavado con acetona el gas de escisión a  
presiones de 10 a 20 atmósferas absolutas y a temperatu-  
ras del colector de -10° a -50° C.;
- b) en el primer grado sucesivo de fraccionamiento, de absor-  
105 ción y de desabsorción, se descomprime la solución de ace-  
tona, a una temperatura del colector de -20° hasta +20°C.,  
hasta una presión de 2 a 6 atmósferas absolutas, se separa  
por destilación el acetileno, el anhídrido carbónico y el  
etileno, se lava con acetona en los gases desabsorbidos



110 el anhídrido carbónico hasta una cantidad residual de  
10 a 20% molar, se separa el etileno hasta una cantidad  
total máxima del 0,2% molar, referida a la cantidad con-  
tenida inicialmente en el gas inicial de escisión;

115 c) en el segundo grado de desabsorción, se descomprime con  
alimentación de calor hasta una presión de 1 a 5,5 at-  
mosferas absolutas, se libera con acetona del agua el  
gas de escisión en el grado sucesivo de absorción, y

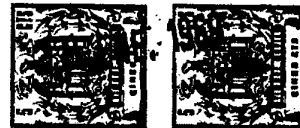
120 d) se someten el acetileno prácticamente anhídrido, el anhí-  
drido carbónico y el etileno, juntos, al lavado con di-  
metilformamida, extrayéndose en forma gaseosa, como pro-  
ducto de cabeza, el anhídrido carbónico con un máximo de  
un 0,2% molar de etileno, se separa por destilación de  
manera conocida el acetileno absorbido por la dimetil-  
formamida en un ulterior grado de desabsorción y se ais-  
125 la.

La diferencia esencial entre el procedimiento según la  
invención y los procedimientos hasta aquí conocidos consiste  
en la combinación de un lavado con acetona y de un lavado con  
dimetilformamida para la obtención de acetileno y de anhídri-  
130 do carbónico de gran pureza, partiendo de un gas de escisión  
con un contenido de anhídrido carbónico de más del 2,0% mo-  
lar. El procedimiento según la invención se distingue, ade-  
más, de los procedimientos conocidos por el hecho de que el  
anhídrido carbónico es conducido con el acetileno y el etileno



135 hasta el último grado de lavado, donde sólo entonces, es  
separado del acetileno. Una ventaja muy importante del pro-  
cedimiento según la invención consiste en que, en contra-  
posición al procedimiento de lavado químico conocido, por  
ejemplo con soluciones de lavado alcalino, se evitan una  
140 polimerización y una descomposición dentro del medio de la-  
vado; contrariamente a los conocidos lavados físicos de  
anhídrido carbónico, que trabajan con soluciones de absor-  
ción como metanol o acetato de etilo, el procedimiento se-  
gún la invención no requiere, a pesar de su selectividad  
145 comparable, temperaturas de absorción tan bajas y, a tem-  
peraturas comparables de absorción, requiere menores can-  
tidades de disolventes.

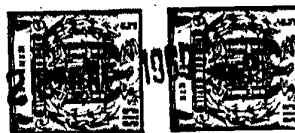
Por el procedimiento según la invención se consigue  
separar prácticamente sin pérdidas, de manera técnicamente  
150 sencilla, en gases de escisión con una proporción de anhí-  
drido carbónico, superior al 20% molar y preferiblemente de  
un 10-20% molar de anhídrido carbónico, pero cuando menos  
superior al 2% molar de anhídrido carbónico, tanto el ace-  
tileno como el anhídrido carbónico. El acetileno es obteni-  
do en forma técnicamente pura y el anhídrido carbónico con  
155 cantidades de etileno iguales o inferiores al 0,2% molar.  
Esta pureza del anhídrido carbónico es la condición previa  
para su ulterior empleo técnico. Hasta aquí no podía alcan-  
zarse con los lavados químicos alcalinos conocidos un tal



160 grado de pureza del anhídrido carbónico.

Otra notable ventaja del procedimiento según la invención consiste en que, a consecuencia de la gran pureza y del rendimiento casi cuantitativo del acetileno obtenible por el mismo, puede ser combinado sin ulteriores complicaciones con un procedimiento de obtención de etileno, por ejemplo con una destilación de etileno a baja temperatura. Eligiendo adecuados campos de presión y de temperatura, se consigue arreglarse, en el procedimiento según la invención, con cantidades ventajosamente pequeñas de medios de lavado, es decir, de acetona y de dimetilformamida. El conocido procedimiento de lavado con potasa necesita, por ejemplo, para la eliminación del anhídrido carbónico, una cantidad de solución de lavado de 5 a 10 veces superior a la del procedimiento según la invención. A consecuencia de ello, en el procedimiento según la invención pueden preverse más pequeños los aparatos y mantenerse muy bajo el consumo de energía.

Además, gracias a la disposición según la invención de los distintos grados de lavado, es posible eliminar con la acetona, de manera sencilla, de la corriente de gas bruto, las impurezas indeseadas todavía contenidas en pequeñas cantidades en el gas de craquización, como agua e hidrocarburos superiores. La eliminación sucesiva de estas impurezas es posible mediante una sencilla rectificación de la acetona. Debido al bajo punto de ebullición de la acetona, ésta puede



185 ser obtenida en forma pura como producto de cabeza; las im-  
purezas que se acumulan en el curso de un largo período de  
funcionamiento quedan en el producto del colector. Además,  
a consecuencia del bajo punto de ebullición de la acetona,  
se puede emplear como medio de calentamiento agua caliente,  
190 y ahorrar así gastos de energía.

Debido al lavado con acetona que la procede, el gas de  
escisión que entra en el lavado con dimetilformamida está  
libre de indicios de agua y de hidrocarburos superiores. Con  
ello, se evita el peligro de una impurificación de la di-  
195 metilformamida, resultando superflua toda ulterior purifi-  
cación. Una purificación por destilación de la dimetilfor-  
mamida requeriría grandes medios, porque los hidrocarburos  
superiores pueden encontrarse en el campo de la ebullición de  
la dimetilformamida, y el más alto punto de ebullición de la  
200 dimetilformamida (aprox. 153º C.) exigiría el empleo de va-  
por recalentado, de aprox. 180º C. Además, indicios de agua  
bastarían ya para conducir a la hidrólisis de dimetilforma-  
mida en ácido fórmico, creando, por tanto, desagradables  
problemas de corrosión.

205 En las Figs. 1 y 2 se representa esquemáticamente el  
procedimiento según la invención. Las bombas, los intercam-  
bios térmicos y las instalaciones de regeneración, así co-  
mo los dispositivos para la eliminación de restos de disol-  
vente de las corrientes gaseosas están representados sólo



210 parcialmente por razones de simplificación. La Fig. 1 re-  
presenta esquemáticamente el procedimiento según la inven-  
ción, constituido por una combinación de lavados con ace-  
tona y dimetilformamida, para el aislamiento de acetileno  
y de anhídrido carbónico en gases de disociación, mientras  
215 que la Fig. 2 representa una variante preferida del lavado  
con dimetilformamida. El ejemplo siguiente sirve para ex-  
plicar el procedimiento según la invención.

Ejemplo

En la Fig. 1, 3 314 Kmol/h del gas de escisión lavado  
220 con una fracción de petróleo que tiene un final de ebulli-  
ción de cerca de 160° C. y respectivamente 220° C., como  
gasolina, y secado preliminarmente, liberado de acetilenos  
superiores, como diacetileno, hidrocarburos C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> e hidro-  
carburos superiores, a -10° hasta -50° C., bajo una presión  
225 de 10 a 20 atmósferas absolutas, entran en 1, juntamente con  
el gas devuelto de la torre de absorción 4, y pasan luego en  
contracorriente contra 2000 Kmol/h de acetona regenerada. La  
cantidad de acetona puede oscilar dentro de unos límites com-  
prendidos entre 1000 y 3000 Kmol/h. En el colector de la co-  
230 lumna 2 se mantiene con refrigeradores intermedios una tem-  
peratura de -10° hasta -50° C., y preferiblemente de -20°  
hasta -45° C., y en la cabeza de la columna 2 una temperatura  
de -25° hasta -60° C. La acetona que sale en 3 contiene toda  
la cantidad del acetileno y del anhídrido carbónico contenidos



235 en el gas de escisión, grandes proporciones del etileno y  
pequeñas cantidades de etano y metano, e indicios de agua  
y de hidrocarburos superiores. Por la cabeza de la columna  
2 pasan en forma de etileno bruto los otros componentes del  
gas de escisión, como hidrógeno, óxido de carbono, metano,  
240 etileno, indicios de agua y de hidrocarburos pesados. La  
acetona, cargada en la columna 2 con acetileno, anhídrido  
carbónico y pequeñas cantidades de etileno, etano y metano,  
es descomprimida en una columna 4 de desabsorción y de ab-  
sorción hasta una presión de 2 a 6 atmósferas absolutas,  
245 preferentemente de 4 a 5 atmósferas absolutas, mantenién-  
dose el colector de dicha columna a temperaturas de -20º has-  
ta +20º C., y preferiblemente de 0º hasta 15º C. y su sec-  
ción superior de fraccionamiento a temperaturas de -20º has-  
ta -60º C. mediante refrigeradores intermedios adicionales.  
250 La mezcla de gases expulsada de la columna 4 a la presión  
y a la temperatura correspondiente pasa, en contracorrien-  
te, contra 600 Kmol/h de acetona regenerada de la tubería  
5; entonces -con excepción del anhídrido carbónico y del  
acetileno que han vuelto a ser absorbido parcialmente, de  
255 acuerdo con la temperatura, la presión y la cantidad de  
acetona (500 a 100 Kmol/h)- los elementos restantes son  
devueltos a la columna 2.



260            En la columna 6 siguiente de desabsorción, la acetona,  
extraída del colector de la columna de absorción 4 rectificadora,  
cede con ulterior expansión hasta una presión de 1 a  
5,5 atmósferas absolutas, y preferiblemente de 4,5 a 5,5 atmósferas absolutas y a temperaturas de 56º hasta 120º C., y  
265            preferiblemente de 105º a 115º C., su mezcla de gas absorbida,  
constituida prevalentemente por anhídrido carbónico, acetileno y pequeñas cantidades de etileno (iguales o inferiores a 0,2% molar). La mezcla de gases es conducida por la tubería  
7 al lavado 8 con dimetilformamida; en la columna 8, el acetileno es lavado a presiones de 1,6 hasta 2,0 atmósferas absolutas, con enfriamiento, con 1000 Kmol/h de dimetilformamida, mientras que el anhídrido carbónico es obtenido como  
270            producto de cabeza juntamente con el etileno a temperaturas de -15º hasta -25º C. Para el lavado y respectivamente la absorción del acetileno, pueden emplearse en el procedimiento  
275            de la invención de 500 a 1000 Kmol/h de dimetilformamida.

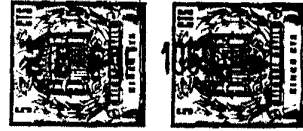
              La dimetilformamida cargada de acetileno es impelida desde el colector de la columna 8, por la tubería 9, en la columna 10, donde, a temperaturas de colector de 150º hasta 170º C.,  
280            la dimetilformamida es separada del acetileno y devuelta al lavado con dimetilformamida en la columna 8.

              Las cantidades de agua y de hidrocarburos superiores contenidas con forma de impurezas en el producto de colector de la columna 6 (desabsorbedor) son eliminadas de la acetona  
285            mediante la columna de rectificación 14; y separadas. Para



ello, se extrae de manera continua y se conduce a la columna 14 una pequeña corriente parcial (15) de la acetona que circula. En la columna 14 se separan, a una presión de aproximadamente 1 atmósfera absoluta, acetona pura en forma de producto de cabeza (corriente 17) y las impurezas (agua e hidrocarburo superiores) en forma de producto de colector (corriente 16). Mediante una sencilla regulación de la corriente 15, puede regularse como se desee el nivel de las impurezas (productos de colector : agua, hidrocarburos superiores). Para conseguir el secado más avanzado posible de la corriente de gases (acetileno, anhídrido carbónico, etileno) que va al lavado (8) con dimetilformamida, se conduce la acetona anhidra (corriente 17) en contracorriente con dicha corriente de gases en la columna 6 de desabsorción. Los indicios de agua que eventualmente estuvieran todavía presentes en la mezcla de gases constituida por anhídrido carbónico, acetileno y etileno, son eliminados en las torres 18 cargadas de medios corrientes de absorción, como gel de sílice, carbón activo o tamices moleculares.

Sin embargo, el lavado con dimetilformamida puede también ejecutarse por el procedimiento representado esquemáticamente en la Fig. 2. Para la absorción del acetileno, se cargan en la columna 11 de 1500 a 2500 Kmol/h y en la columna 12 de 500 a 2000 Kmol/h de dimetilformamida. En esta variante de procedimiento, el anhídrido carbónico es obtenido



en forma de producto de cabeza en la torre de absorción 11 y en la torre de absorción 12 de rectificación, mientras que el acetileno separado de la dimetilformamida es obtenido en forma de producto de cabeza de la torre 13 de desabsorción.

315 La columna 11 puede ser mantenida bajo una presión de aprox. 3 a 6 atmósferas absolutas, la columna 12 bajo una presión de aprox. 1,6 a 2,0 atmósferas absolutas y la torre de desabsorción 13 bajo una presión de aprox. 1 a 1,5 atmósferas absolutas. Esta clase de lavado con dimetilformamida puede ser

320 realizada, en lo que concierne a las columnas 11 y 12, a más alta temperatura que el correspondiente lavado en la columna 8 del esquema representado en la Fig. 1.

En la Tabla siguiente, se explica a título de ejemplo, en forma de Tabla, el procedimiento según la invención de la Fig. 1, con indicación de la composición de la mezcla de gases y de los pasos de gas y de medio de lavado en Kmol/h para los distintos grados de lavado y de desabsorción. Los productos secundarios e impurezas existentes en forma de indicios no han sido tenidos en cuenta en la Tabla siguiente.

325



Tabla:

330

Lavado con acetona

Lavado principal (col. 2)

	Entrada		Producto de cabeza	Producto de colector
	Gas de escisión Kmol/h	Gas de retorno Kmol/h	Etileno bruto kmol/h	Kmol/h
335	H <sub>2</sub> 1000	-	1000	-
	CO 550	-	550	-
340	N <sub>2</sub> -A-O <sub>2</sub> 40	-	40	-
	CO <sub>2</sub> 460	100	-	560
	CH <sub>4</sub> 410	16	410	16
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 300	-	-	300
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 540	300	540	300
345	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 14	5	14	5
	Acetona 2000	2	2	1998

Lavado con acetona

	1 <sup>er</sup> grado de expansión (col. 4)			2 <sup>o</sup> grado de expansión (col.6)	
	Entrada Kmol/h	Pr.de cab. Kmol/h	Pr.de colect. Kmol/h	Pr.de cab. Kmol/h	Pr.de co- lect. Kmol/h
350	CO <sub>2</sub> 560	100	460	460	-
	CH <sub>4</sub> 16	16	-	-	-
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 300	-	300	300	-
355	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 300	300	1	1	-
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 5	5	-	-	-
	Acetona 1998	2,1	2598	2	2600



Lavado con dimetilformamida

	1 <sup>er</sup> grado (col.8)			2 <sup>o</sup> grado (col. 10)		
	Entrada Kmol/h	Pr.de cab. Kmol/h	Pr.de colect. Kmol/h	Pr.de cab. Kmol/h	Pr.de co- lect. Kmól/h	
360	CO <sub>2</sub>	460	460	-	-	-
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	300	-	-	300	-
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	1	-	-	-
365	DMF	1000	-	1000	-	1000

Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 30 de enero de 1.968 con el número P 16 68 086.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4<sup>o</sup> del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento para el aislamiento de acetileno y de anhídrido carbónico en un gas de escisión comprimido, preliminarmente purificado y secado, que contiene esencialmente hidrógeno, monóxido de carbono, metano, anhídrido carbónico, etileno, acetileno, y pequeñas cantidades de etano, hidrocarburos pesados y agua, con empleo de acetona y de dimetilformamida como disolventes en lavados en varios grados, caracterizado por:

a) someterse a un lavado con acetona el gas de escisión, a presiones de 10 a 20 atmósferas absolutas y a temperaturas de colector de -10<sup>o</sup> hasta -50<sup>o</sup> C.;



- 385 b) descomprimirse en el primer grado siguiente de absorción-desabsorción de fraccionamiento la solución de acetona a una temperatura de colector de  $-20\text{?}$  hasta  $+20\text{?}$  C., hasta una presión de 2 a 6 atmósferas absolutas, separarse acetileno, anhídrido carbónico y etileno, y lavarse con acetona en los gases desabsorbidos el anhídrido carbónico hasta una cantidad residual de 10 a 20% molar, y el etileno hasta una cantidad total de a lo sumo 0,2% molar, referida a la cantidad contenida en el gas de escisión inicial;
- 390
- 395 c) descomprimirse en el segundo grado de desabsorción, con alimentación de calor, hasta una presión de 1 a 5,5 atmósferas absolutas, purificarse del agua con acetona en un grado sucesivo de desabsorción, y
- 400 d) someterse juntos al lavado con dimetilformamida el acetileno prácticamente anhidro, anhídrido carbónico y etileno, extrayéndose el anhídrido carbónico con un máximo de 0,2% molar de etileno en forma de gas y como producto de cabeza, separándose de manera conocida en un ulterior grado de desabsorción y aislándose el acetileno absorbido por la dimetilformamida.

405 2).- "PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE ACETILENO Y DE ANHIDRIDO CARBONICO EN UN GAS DE ESCISION"



Esta memoria consta de 18 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 28 de Enero de 1969

*bae*

28 ENE

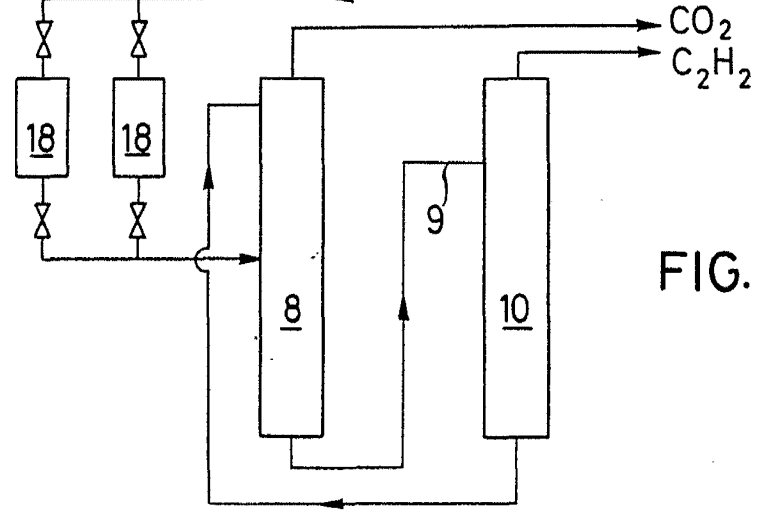
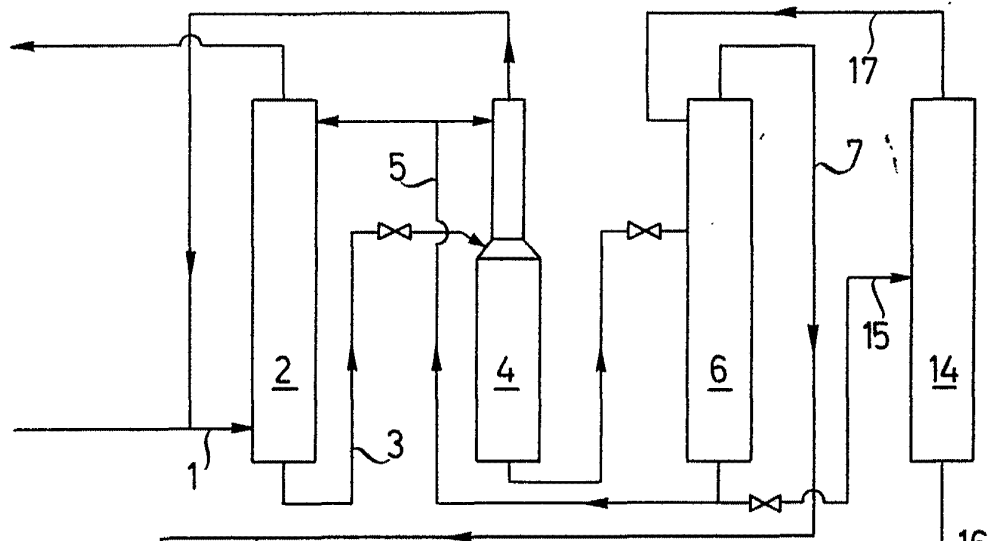


FIG. 1

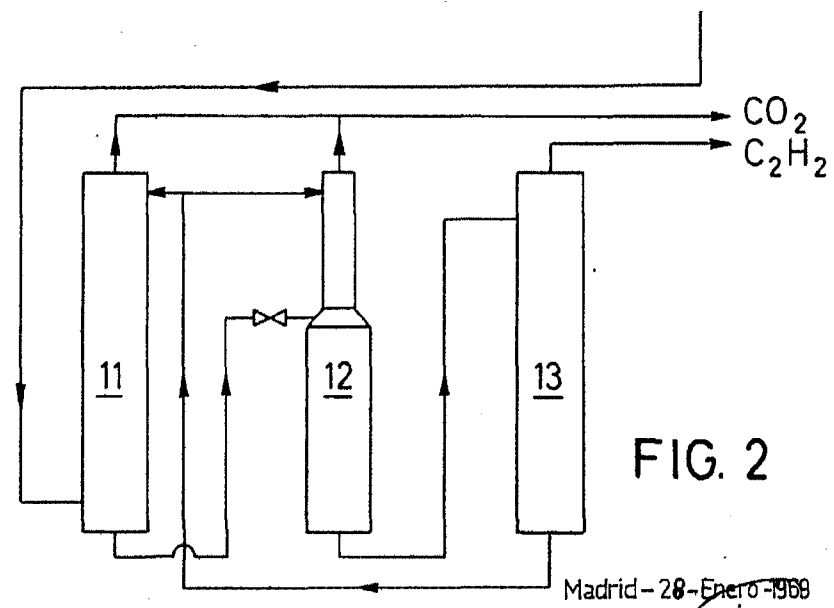


FIG. 2

Madrid - 28 - Enero - 1968  
*[Signature]*