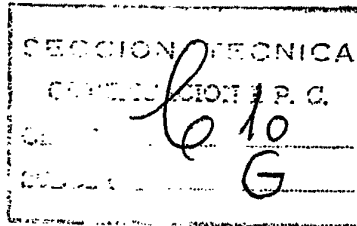


389018

389018

389018



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) (República Federal Alemana) por:  
"PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR IMPUREZAS FACILMENTE POLIMERIZABLES CONTENIDAS EN GAS BRUTO".

Memoria descriptiva

La invención se refiere a la separación de impurezas fácilmente polimerizables - y particularmente de hidrocarburos sin saturar de bajo peso molecular que contienen oxígeno y nitrógeno contenidas en gas bruto producido en la disociación térmica de hidrocarburos y que se obtiene,

389018



después de un lavado con agua, a presiones comprendidas entre 12 y 25 atmósferas absolutas y a temperaturas entre 0 y 30<sup>o</sup> C., sometiéndose después a secado con empleo de una solución de cloruro cálcico al 28 -32% conducida en circuito, a temperaturas comprendidas entre -10 y -35<sup>o</sup> C.

En el tratamiento del gas bruto procedente de la disociación térmica de hidrocarburos o de mezclas de hidrocarburos, como por ejemplo petróleo y bencina, pueden presentarse, después del lavado con agua, perturbaciones debidas a materias sólidas resinosas que forman incrustaciones y que a veces, ya después de tiempos de funcionamiento de algunos cientos de horas, conducen a elevadas pérdidas de presión y a otros indeseados fenómenos sucesivos.

Investigaciones realizadas de las materias sólidas que forman incrustaciones demostraron que se trata esencialmente de polímeros de hidrocarburos sin saturar, de bajo peso molecular, que contienen oxígeno e hidrógeno. La parte prevalente de dichas materias es parecida a las llamadas nitroresinas que se producen de manera perturbadora en el tratamiento de gas de horno de cok obstruyendo las tuberías y los aparatos. Dichas materias resultan de la reacción de NO y de NO<sub>2</sub> esencialmente con ciclopentadieno. Todos estos componentes están contenidos también en el gas bruto de pirólisis. Para impedir la formación de los molestos y en parte pe-  
ligrosos compuestos, se oxida en las fábricas de cok el óxido

389018



nítrico del gas de horno añadiéndole dióxido de cloro. Los productos de reacción  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NOCl}$ , así como el  $\text{ClO}_2$  en exceso, son eliminados juntamente con restos de  $\text{CO}_2$  mediante lavado con lejía y respectivamente con medios de reducción. Este procedimiento requiere considerables gastos de equipo; además, no son de excluir indeseables reacciones del dióxido de cloro con otros componentes del gas bruto.

Otro procedimiento conocido para eliminar el óxido nítrico del gas de horno de cok está constituido por la oxidación con ozono, que reacciona con el óxido de nitrógeno tan rápidamente como el dióxido de cloro, pero más rápidamente todavía con otras partes del gas bruto. Sin embargo, hay que contar con la formación de peróxidos, lo cual representa un considerable riesgo antes de una instalación de baja temperatura.

Otro procedimiento conocido - tendiente prevalentemente a evitar la formación de resinas que presenten peligro de explosión y que se sigue en la obtención de gas sintético para la producción de amoníaco - concierne a un aumento del contenido de dienos y tiene que favorecer una formación reforzada, mandada y no peligrosa de resina. También este procedimiento no puede ser adoptado para evitar formaciones de polímero en el secado de gas bruto de pirólisis, sino que es más bien contrario al fin que aquí se persigue, y que es precisamente el de la evitación de la formación de polímero.

- 389018



60 Con el nombre de gaso-refinación se ha dado a  
conocer una purificación preliminar de gas de horno de cok  
en la cual el gas de horno de cok es purificado catalítica  
mente, sobre contactos de molibdeno o de cobalto-molibdeno,  
65 para evitar la formación de resina en evaporadores e inter-  
cambiadores térmicos. Un traslado de este procedimiento a  
la purificación de gas bruto de pirólisis supone condicio-  
nes de presión y de temperatura que pueden realizarse sólo  
con el empleo de grandes medios en el presente procedimien-  
65 to entre el lavado con agua y el secado. Además, el contacto  
iniciaría y respectivamente favorecería otras indeseadas  
reacciones.

70 La invención se propone resolver el problema de re-  
ducir a una medida soportable la formación de polímero evi-  
tando los inconvenientes descritos de procedimientos conoci-  
dos.

75 Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento pa-  
ra la separación de impurezas fácilmente polimerizables, y  
especialmente de hidrocarburos sin saturar de bajo peso mo-  
75 lecular, que contienen oxígeno y nitrógeno, contenidas en  
gas bruto, obtenido, en la disociación térmica de hidrocarbu  
ros y que se forma después de un lavado con agua a presiones  
comprendidas entre 12 y 25 atmósferas absolutas a temperaturas  
comprendidas entre 0 y 300 C. y que, a continuación, es some-  
80 tido al secado con empleo de una solución de cloruro cálcico



EB 1111

al 28 - 32% conducida en circuito a temperaturas entre -10 y -35<sup>o</sup> C., caracterizado por el hecho de que se enfría lenta y continuamente la corriente de gas bruto, después del lavado con agua, por contacto directo con solución fría de cloruro cálcico pulverizada a una temperatura que se encuentra a lo sumo a 12<sup>o</sup> C. por encima de la temperatura de salida de la solución de cloruro cálcico empleada para el secado, y de que se separa de manera continua del circuito de la solución de sal, una cantidad de solución de sal correspondiente por lo menos a una cantidad de 8 kg. de cloruro cálcico cada 1,000 metros cúbicos normales de gas bruto tratado.

El procedimiento según la invención es ejecutado de modo que se enfría preliminarmente la corriente de gas bruto después del lavado con agua, primero en la tubería y por inyección directa de solución fría de cloruro cálcico en varios puntos, y luego se enfría directamente en contracorriente en una columna con un circuito más frío de solución de sal. La diferencia de temperatura entre el gas que entra y los platos inferiores de la columna puede ser reducida sacando del centro de la columna una corriente parcial de solución salina, que luego, por ejemplo, puede ser empleada para el enfriamiento preliminar del gas mediante inyección en bruto. La otra medida según la invención consiste en la separación de una parte de la solución salina circulante,



de la cual, como su concentración oscila continuamente, después de pasar 1.000 metros cúbicos normales de gas bruto, se saca una cantidad cuando menos equivalente a 8 kgs. de cloruro cálcico. En lugar de la solución de cloruro cálcico pueden emplearse también otras soluciones de halogenuro alcalino-térreo, como por ejemplo soluciones de cloruro de magnesio. También pueden emplearse mezclas de soluciones cualesquiera de halogenuro alcalino-térreo y alcalino.

Con estas medidas según la invención, muy fáciles de ejecutar según se describe, se frena de manera sorprendente la formación de depósitos de polímero en los aparatos empleados para el secado; los platos de las columnas corrientes quedan libres de perjudiciales depósitos incluso después de más de mil horas de servicio. Este es también el caso cuando el secado es combinado con un lavado, por ejemplo con empleo de una fracción de petróleo similar a la bencina en lo que concierne a su comportamiento de ebullición.

El efecto obtenido no es fácilmente explicable por la composición heterogénea misma de los depósitos de polímero comprobados anteriormente. Unos análisis elementales de los depósitos demostraron la presencia de nitrógeno y oxígeno, además de carbono e hidrógeno, pudiéndose demostrar la existencia de nitrogrupos. La solución de cloruro cálcico se separa según el procedimiento de la presente invención contiene los mismos elementos y grupos; los compuestos orgánicos



contenidos en la solución se encuentran esencialmente, sin embargo, en estado de bajo peso molecular.

135 Probablemente, la introducción de la solución de cloruro cálcico fría, en la corriente de gas bruto inicia fenómenos de condensación y de solución que conciernen con preferencia a algunos compuestos de fácil polimerización y favorece el desarrollo de los mismos por el lento y continuo enfriamiento. Esta hipótesis es confirmada por el hecho de que el procedimiento según la invención se manifiesta de  
140 manera intensificada al estirarse el perfil de la temperatura (es decir, al disminuir la caída de temperatura por metro de recorrido del gas) y al aumentar la cantidad de cloruro cálcico separada más allá de la medida mínima indicada.

145 Las diferencias de presión que se manifiestan en la columna de secado pueden ser consideradas una medida del espesor de la costra formada en los platos. Se comprobó que, representando una caída de temperatura de 3 a 7º C. por metro de recorrido de gas, y con una separación de una cantidad que corresponde a 10 - 20 kgs. de cloruro cálcico cada  
150 1.000 metros cúbicos normales de gas bruto, se miden aumentos particularmente pequeños de las diferencias de presión durante las primeras 1.000 horas de servicio.

Es ya conocido el procedimiento de separar siempre  
155 una corriente parcial de las soluciones de sal conducidas



160 en circuitos de las instalaciones de secado, pero, para las cantidades separadas, eran decisivos la suficiente extracción de impurezas sólidas y el grado de la dilución que se había producido de la solución salina. Por razones de economía y de carga de las aguas residuales, las cantidades separadas eran mantenidas lo más pequeñas posible. Las ventajas conseguidas justifican el aumento de gasto para la sustitución de las cantidades separadas, y respectivamente el gasto de la regeneración de la solución separada.

165 Ejemplo 1

Un gas bruto obtenido de la disociación térmica de bencina - que contiene esencialmente etileno, hidrógeno, monóxido de carbono, acetileno, anhídrido carbónico y metano, así como cantidades mínimas de hidrocarburos sin saturar polimerizables y que contenían oxígeno y nitrógeno - sale de un lavabo con agua a temperaturas que oscilan solamente poco alrededor de los 142 C. La presión del gas es de 20 atmósferas absolutas. El gas pasa por una tubería a la sección inferior de la columna de secado.

175 La cantidad de gas bruto es de 350 metros cúbicos normales por hora. En la columna de secado se encuentran - 1.500 litros de una solución de cloruro cálcico al 30% aproximadamente, que circulan sobre los platos.

180 A una distancia de aproximadamente 4 metros antes de la entrada en el secador se introducen en la tubería apro



ximadamente 1.000 l/h. de solución de cloruro cálcico al 30%. La solución introducida precipita en máxima parte en el colector de la columna de secado. Desde el colector de la columna de secado, la solución salina es devuelta por bombas, a través de refrigeradores, a los platos de la columna de secado. Del centro de la columna se saca, mediante una bomba, una corriente parcial de salmuera y se emplea para su introducción.

Cada hora, se separan 15 litros de solución salina y se sustituyen con solución fresca. En funcionamiento de régimen, se mantiene en el secador una temperatura de colector de  $-14^{\circ}\text{C}$ . La temperatura de entrada del gas es regulada a  $-6^{\circ}\text{C}$ . Ello corresponde a una disminución media de la caída de temperatura en la tubería entre lavado y secado de  $5^{\circ}\text{C}$ . cada metro, La temperatura de salida del gas es de  $-30^{\circ}\text{C}$ .

La diferencia de presión, medida encima y debajo de los dos platos más bajos de la columna de secado, es, después de 50 horas de servicio, de 56 mm de la columna de agua, y, después de 1.000 horas de servicio, de 57 mm de columna de agua.

### Ejemplo 2

Si, en condiciones por lo demás iguales se regula, en la entrada del secador, una temperatura del gas de  $-20^{\circ}\text{C}$ . y se limita a 9 l/h. la separación de la solución de sal, entonces la diferencia de presión después de 1.000 horas de ser



vicio sube de 56 mm de columna de agua iniciales a 58,5 mm de columna de agua.

Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número 210 P 20 12 154.4, y tiene prioridad de fecha 14 de marzo de 1970 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

215 1). Procedimiento para separar impurezas fácilmente polimerizables contenidas en gas bruto, y especialmente hidrocarburos sin saturar de bajo peso molecular que contienen oxígeno y nitrógeno, impurezas contenidas en gas bruto obtenido en la disociación térmica de hidrocarburos y después de 220 un lavado con agua a presiones comprendidas entre 12 y 25 atmósferas absolutas a temperaturas entre 0 y 30º C. y sometido después a secado con empleo de una solución de cloruro cálcico al 28 - 32%, conducida en circuito a temperaturas 225 entre -10 y -35º C., caracterizado por el hecho de enfriarse lenta y continuamente la corriente de gas bruto, después del lavado con agua, por contacto directo con solución de cloruro cálcico fría inyectada, a una temperatura superior en 12º C. a lo sumo a la temperatura de salida de la solución de cloruro cálcico empleada para el secado, y de separarse de manera 230 continua del circuito de la solución salina una cantidad



- de sal equivalente cuando menos a 8 kgs. de cloruro cálcico cada 1.000 metros cúbicos normales de gas bruto tratado.
- 235 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la caída de temperatura entre el lavado con agua y el secado es de 3 a 7º C. por metro de recorrido del gas y de que se separa una cantidad de solución de sal correspondiente a 10 - 20 kgs. de cloruro cálcico cada 1.000 metros cúbicos normales de gas bruto tratado.
- 240 3). "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR IMPUREZAS FACILMENTE POLIMERIZABLES CONTENIDAS EN GAS BRUTO".

Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 8 de Marzo de 1971