

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 918**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/22** (2006.01)  
**C07C 7/144** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03762078 .8**  
96 Fecha de presentación: **26.06.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1515790**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2005**

54 Título: **Procedimientos que utilizan membranas de permeabilidad selectiva de sólidos en múltiples grupos para la recuperación simultánea de productos específicos a partir de una mezcla de fluidos**

30 Prioridad:  
**27.06.2002 US 183793**  
**27.06.2002 US 185825**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.10.2012**

73 Titular/es:  
**BP Corporation North America Inc.**  
**501 Westlake Park Boulevard**  
**Houston, TX 77079 , US**

72 Inventor/es:  
**COLLING, Craig, W.;**  
**HUFF, George, A., Jr. y**  
**BARTELS, John, V.**

74 Agente/Representante:  
**Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 388 918 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimientos que utilizan membranas de permeabilidad selectiva de sólidos en múltiples grupos para la recuperación simultánea de productos específicos a partir de una mezcla de fluidos.

## CAMPO DE LA INVENCION

5 [0001] La presente invención se refiere a nuevos procesos para la separación de mezclas de fluidos. En términos generales, los procesos integrados de la invención comprenden una pluralidad de separaciones que utilizan membranas de permeabilidad selectiva de sólidos. Más particularmente, la invención se refiere a la recuperación de los productos especificados utilizando una pluralidad de módulos de membranas dispuestos en un primer grupo de producto, un segundo grupo de un producto, y uno o más grupos intermedios. Los procesos de la invención con los módulos de membrana en varios grupos son beneficiosamente útiles para la recuperación simultánea de un producto muy puro filtrado y un producto no filtrado deseado a partir de una mezcla que contiene compuestos orgánicos.

10 [0002] La presente invención también se refiere a equipos nuevos para la separación de mezclas de fluidos. En términos generales, el equipo de la invención comprende módulos que utilizan membranas de permeabilidad selectiva de sólidos. Más particularmente, la invención se refiere a una pluralidad de módulos de membrana dispuestos en un primer grupo de producto, un segundo grupo de producto y uno o más grupos intermedios. El equipo de la invención con los módulos de membrana en múltiples grupos es beneficioso para utilizar en la recuperación simultánea de un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado a partir de una mezcla que contiene compuestos orgánicos.

## 20 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0003] Los hidrocarburos ligeros sirven de unidades estructurales para la fabricación de numerosos compuestos químicos. El etileno, una olefina ligera compuesta de dos átomos de carbono unidos por un doble enlace, se utiliza en la fabricación de diversos productos químicos incluyendo polietileno, óxido de etileno, dicloruro de etileno y etilbenceno. El propileno, una olefina ligera compuesta por tres átomos de carbono donde dos de los átomos de carbono están unidos por un doble enlace, se utiliza en la elaboración de polipropileno, acrilonitrilo, alcoholes oxo, cumeno y óxido de propileno. Los hidrocarburos ligeros compuestos de cuatro átomos de carbono se utilizan, por ejemplo, para la fabricación de cauchos sintéticos y elastómeros, alcoholes sec-butilo, anhídrido maléico, polibutenos y carburantes limpios (por ejemplo, alquilato).

25 [0004] Tradicionalmente, estos hidrocarburos ligeros se han obtenido por vapor o craqueo catalítico. La conversión oxigenada (por ejemplo, metanol a olefinas), deshidrogenación y vías de isomerización también han crecido en los últimos años como vías de producción importantes. Los costes de separación son una fracción significativa de los costes totales de fabricación de estos productos petroquímicos. Cuando se obtienen los hidrocarburos ligeros valiosos, a menudo va acompañado de la obtención de otros compuestos que deben eliminarse. Por ejemplo, cuando se obtiene propileno en presencia de hidrógeno, a menudo se obtiene junto con propano. Generalmente, se requiere eliminar el propano antes de que pueda utilizarse el propileno para obtener más productos valiosos. Sin embargo, la mayoría de los hidrocarburos ligeros deseables se producen con compuestos que tienen puntos de ebullición que son muy similares a los de los hidrocarburos ligeros deseables. Entonces, estas separaciones son muy caras y de gran consumo energético. Por ejemplo, una sección de separación de etileno típica de una planta de etileno requiere condiciones criogénicas para conseguir la pureza deseada del etileno. Un separador de propano / propileno requiere muchas etapas de separación que generalmente se llevan a cabo en dos largas torres conteniendo cada una más de 100 platos.

30 [0005] Se han estado buscando durante muchos años procedimientos que permitan la concentración y recuperación de estos hidrocarburos ligeros deseados sin etapas de destilación caras.

35 [0006] En las patentes americanas números U.S. 3.758.603 y U.S. 3.864.418 de R. Hughes y E. Steigelmann describen el uso de membranas en combinación con técnicas de formación de complejos metálicos para facilitar la separación de etileno a partir de etano y metano. Se han descrito procedimientos híbridos de membrana y complejos de metales similares por R. Yahnke en la patente americana U.S. 4.060.566, por M. Kraus en la patente americana U.S. 4.614.524 y por R. Valus en la patente americana U.S. 5.057.641. Estos procedimientos utilizan una unidad de separación que contiene una membrana que tiene una alimentación lateral y un filtrado lateral con un líquido entre estas que contiene un agente formador de complejos iónicos conteniendo metales.

40 El transporte del componente deseado sucede mediante a) disolución del componente en el líquido mediador en la alimentación lateral de la membrana; b) formación de un complejo portador del componente; c) difusión del complejo al filtrado lateral de la membrana; y d) liberación del componente del portador. La selectividad de la membrana se maximiza escogiendo un agente formador de complejos con elevada afinidad por el componente deseado. El agente favorece el transporte del componente deseado de la corriente de alimentación al filtrado.

45 [0007] J. Davis y otros describen en un artículo titulado "Facilitated Transport Membrane Hybrid Systems for Olefin Purification" publicado en Sep. Sci. Tech 28, 463-476 (1993) el cálculo de un proceso de membrana de

transporte favorecido. Davis y otros utilizaron una solución de nitrato de plata en un sistema de membrana híbrido para obtener selectividades para el transporte de propileno que estaban en exceso de 150.

5 [0008] D. Gottschlich y D. Roberts examinaron sistemas híbridos que consistían en una columna de destilación y un módulo de separación de membrana de transporte favorecido en el artículo para SRI Proyecto 6519 y DOE Número de contrato DE-AC07-761D01570 titulado "Energy Minimization of Separation Process Using Conventional/Membrane Systems" (1990). Compararon la eficacia de distintas disposiciones de las membranas de transporte favorecido y procesos de destilación.

10 [0009] R. Noble y colaboradores en dos artículos titulados "Analysis of a Membrane/Distillation Column Hybrid Process" publicados en J. Memb. Sci. 93, 31-44 (1994) y "Design Methodology for a Membrane/Distillation Column Hybrid Process" publicados en J. Memb. Sci. 99, 259-272 (1995) hablan del diseño y optimización de diferentes membranas combinadas y procesos de destilación para la separación de propileno y propano. Su trabajo se centra en la colocación de la membrana alrededor de la columna de destilación con el fin de obtener un proceso eficaz que cumple con la separación deseada.

15 [0010] Friesen y otros describen la utilización de un sistema de membranas para separar propileno de propano en la solicitud de patente europea EP 0701856A1 donde se aumenta el flujo de propileno a través de la membrana mediante el uso de un gas de barrido condensable en el filtrado lateral de la membrana. Muestran ejemplos para una membrana que muestra el efecto del caudal del gas de barrido en el flujo de propileno.

20 [0011] Los manuales y artículos revisados de procesos de separación de membranas elogian la simplicidad y eficacia de las membranas. Sin embargo, el estado de la técnica de utilización de membranas para separar hidrocarburos deseables (por ejemplo, olefinas) de las mezclas de complejos sólo consideran la utilización de membranas en sistemas híbridos, donde las membranas se combinan con líquidos mediadores o columnas de destilación. Estos otros procedimientos de separación tienen dificultades inherentes que podrían minar sus uniones con las membranas. Por ejemplo, los agentes formadores de complejos metálicos descritos más arriba a menudo son muy susceptibles al envenenamiento. A. Sungpet y otros dicen en un artículo titulado "Separation of Ethylene from Ethane Using Perfluorosulfonic Acid Ion-Exchange Membranes" publicado en ACS Symposium Series "Chemical Separations with Liquid Membranes," 270-285 (1996) que la selectividad y la permeabilidad de las membranas para la separación de mezclas de hidrocarburos, tal como olefinas de parafinas, es demasiado pobre para ser atractiva, de manera que las membranas se han combinado con otros procesos de separación para conseguir la separación deseada. Sin embargo, si un material de membrana se ha desarrollado con suficiente permeabilidad y selectividad donde podrían utilizarse sin otras etapas de separación, no está claro como utilizar el material en un proceso industrial. No existen diseños y valoraciones detalladas de procesos donde la separación de hidrocarburos deseados se consiga sólo mediante membranas. Se necesita un entendimiento del efecto de la selectividad de las membranas y la configuración del proceso en la energía y la cantidad del área de membrana para separar los hidrocarburos deseados de mezclas complejas.

35 [0012] Las membranas útiles para la separación de mezclas gaseosas son de dos tipos muy diferentes: una es de microporos y la otra no es porosa. El descubrimiento de las leyes básicas que gobiernan la selectividad de gases que fluyen a través de una membrana de microporos es mérito de T. Graham. Cuando el tamaño de poro de una membrana de microporos es pequeño comparado con el recorrido libre medio de las moléculas de gas no condensable en la mezcla, el filtrado se enriquece con el gas de inferior peso molecular. Los enriquecimientos prácticos y teóricos obtenibles por esta técnica son muy pequeños porque las relaciones de pesos moleculares de la mayoría de gases no son muy grandes y las selectividades concomitantes son proporcionales a la raíz cuadrada de estas relaciones. Por lo tanto, se necesita un gran número de etapas de separación para conseguir una separación eficaz de un gas dado a partir de una mezcla de gases. Sin embargo, debido al hecho que este método de separación solamente depende de la relación en masa y no de las diferencias químicas entre las especies que fluyen, es el único método basado en membranas capaz de separar isótopos de un elemento dado. Por esta razón, se escogió este método para enriquecer uranio en el isótopo fisible 235 para el desarrollo de la bomba atómica durante la Segunda Guerra Mundial. Sin embargo, este método de separación es inherentemente caro debido a la gran cantidad de inversión de capital necesaria para el procesamiento de una gran cantidad necesaria de gas, requisitos de membrana rigurosos que requieren elevada porosidad y pequeño tamaño de poro y elevados requisitos energéticos para el funcionamiento.

50 [0013] En sistemas de membrana no porosos, las moléculas filtran a través de la membrana. Durante la filtración a través de la membrana no porosa, las diferentes moléculas se separan debido a las diferencias en su difusión y solubilidad en la matriz de la membrana. No sólo el tamaño molecular afecta al caudal de transporte de cada especie a través de la matriz, sino también la naturaleza química de tanto la permeabilidad de las moléculas como de la matriz polimérica por sí sola. Así, deberían conseguirse las separaciones conceptualmente útiles.

55 [0014] El estado de la técnica está lleno de procesos destinados a fabricar membranas que poseen tanto elevada selectividad como flujos elevados. Sin flujos suficientemente elevados, las áreas de membrana necesarias requeridas serían demasiado grandes como para que la técnica fuera económica. Es bien sabido que numerosos polímeros son mucho más permeables a los gases polares (ejemplos incluyen H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>) que a los

gases no polares ( $N_2$ ,  $O_2$  y  $CH_4$ ), y que gases de pequeño tamaño molecular ( $He$ ,  $H_2$ ) filtran más rápidamente a través de polímeros que las moléculas grandes ( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ).

- [0015] Otro aspecto del estado de la técnica está relacionado con procedimientos de separación de membrana de dos etapas y/o multi-etapas y equipos para la separación de un componente de una corriente de fluidos. Dichos sistemas pueden tenerse en cuenta cuando una separación deseada no puede completarse utilizando materiales de membrana disponibles en una única etapa. Se han descrito procedimientos de filtrado por diversas membranas, por ejemplo, por S. Weller y W. Steiner, publicado uno de los primeros artículos para abordar aspectos de equipos de membrana con múltiples etapas en "Engineering Aspects of Gases Fractional Permeation Through Membranes" en Chem. Eng. Prog. 46, 585-590 (1950).
- [0016] Más recientemente, las patentes americanas U.S. 5.256.295 y U.S. 5.256.296 de Richard W. Baker y Johannes G. Wijmans se refieren a sistemas de separación por membrana que tienen un módulo de membrana auxiliar instalado a través de la bomba que hace funcionar la unidad de membrana principal, de manera que las corrientes de filtrado de las unidades de membrana principal y auxiliar se mezclan y pasan conjuntamente a través de una bomba impulsora común. La concentración de la corriente de filtrado mezclado es tal que se eleva la circulación de la corriente a través de la unidad auxiliar y cuando la concentración alcanza el nivel deseado, la corriente mezclada puede derivarse y la corriente del producto vaciarse. También se describe un módulo de membrana auxiliar instalado a través de la segunda etapa del sistema de separación de membrana de dos etapas. La fuerza impulsora para el módulo auxiliar se proporciona mediante una bomba u otra unidad impulsora a la primera etapa de membrana. El módulo auxiliar proporciona un tratamiento adicional de la corriente de residuo de la segunda etapa de membrana, pero se conduce por la unidad impulsora de la primera etapa. Baker y Wijmans no descubrieron que la eficacia de este diseño puede mejorarse enormemente seleccionando una posición de alimentación diferente. La ubicación de la alimentación en los sistemas de múltiples etapas es crítica para la recuperación de los dos productos.
- [0017] Las patentes americanas U.S. 5.102.432 y U.S. 5.709.732 a nombre de Ravi Prasad se refieren a sistemas de separación de gas con membrana en tres etapas para aire. La patente americana U.S. 5.102.432 se refiere a la fabricación de nitrógeno de muy elevada pureza mediante la separación del aire en un sistema de membrana de tres etapas en el que el filtrado de la etapa de producto se recicla a la segunda etapa intermedia y el filtrado de esta segunda etapa se recicla a la etapa de alimentación estando el área de superficie de membrana distribuido entre las etapas para recuperar un único producto purificado. La patente americana U.S. 5.709.732 se refiere a la fabricación de gas oxígeno purificado (60-90% pureza) a partir del aire ambiente en sistemas de por lo menos tres etapas de filtrado que conjuntamente utilizan menos de un compresor por etapa. En este sistema de tres etapas, el filtrado de la etapa de producto es gas oxígeno purificado, el no filtrado de la etapa de producto se recircula a la etapa intermedia (identificada como etapa 1), el no filtrado de esta etapa intermedia se recircula a la etapa de alimentación (identificada como etapa 2) y el efluente no filtrado de la etapa de alimentación es la corriente de residuo mermada de oxígeno. Sólo se recupera un único producto purificado.
- [0018] Más recientemente, la patente americana U.S. 5.873.928 a nombre de Richard A. Callahan describe un proceso de membrana para la fabricación de un gas filtrado de muy elevada pureza mediante el uso de un proceso de membrana de dos etapas. Se proporciona una mezcla de gases de alimentación de proceso a una unidad principal que comprende una membrana que tiene una permeabilidad intrínseca relativamente elevada para dar un gas filtrado intermedio y un subproducto retenido y se proporciona un gas filtrado intermedio a una segunda unidad de membrana que comprende una membrana que tiene una permeabilidad intrínseca relativamente baja para dar a partir de ahí un producto gaseoso filtrado de muy elevada pureza. El no filtrado de la segunda unidad de membrana se recircula con la mezcla de gas de alimentación a la unidad principal.
- [0019] Aunque Callahan reivindicó el área de membrana reducida como ventaja del proceso, el caudal recirculado requerido aumentó significativamente. Teniendo en cuenta que el aumento de recirculación requiere una compresión y costes de operación más elevados, poco, si alguno, se sugiere beneficio general para el proceso.
- [0020] Un artículo de T. Peterson y K. Lien titulado "Design Studies of Membrane Permeator Processes for Gas Separations" en Gas Sep. Purif. 9, 151-169 (1995) examinó el efecto de utilizar materiales de membrana diferentes en cada etapa de un proceso de membrana de múltiples etapas para la separación de  $CO_2$  y  $CH_4$ . Concluyeron que los costes totales de un sistema de membrana de permeabilidad múltiple no eran significativamente diferentes a los de un sistema de membrana de una única permeabilidad.
- [0021] Ni la patente americana U.S. 5.873.928, ni el artículo de T. Peterson y K. Lien consideran cualquier posibilidad de requisitos de pureza ni en el filtrado ni en los productos no filtrados.
- [0022] EP0799634 describe métodos de separación de membrana para separar mezclas gaseosas en gases con componentes purificados, por ejemplo, gas oxígeno purificado (60-90% pureza) a partir de aire ambiente. El método puede utilizar tres etapas de filtrado.

[0023] U.S. 6.271.319 describe un proceso para la fabricación de polipropileno que incluye el tratamiento de una corriente de salida del reactor de polimerización utilizando una membrana de separación de gas para separar propileno de propano en la corriente de purga.

5 [0024] Existe la necesidad de un proceso que utilice membranas de permeabilidad selectiva para la recuperación simultánea de un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado, a diferencia de un subproducto, corrientes de residuos, en particular, procesos que no tengan los inconvenientes anteriores. Otro objetivo de la invención es proporcionar procedimientos económicos para la separación eficaz de compuestos químicos de mezclas que son difíciles de separar, por ejemplo, separación de propano-propileno de la destilación fraccionada.

10 [0025] Deberían proporcionarse procedimientos y equipos para una secuencia integrada, llevada a cabo en corrientes en estado gaseoso y/o líquido, utilizando una membrana adecuada de permeabilidad selectiva, preferiblemente una membrana sólida de permeabilidad selectiva que bajo un diferencial apropiado de una fuerza motriz muestra permeabilidad selectiva de un producto deseado. Ventajosamente, los procesos y equipos que utilizan membranas de permeabilidad selectiva para la recuperación simultánea de un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado deben evitar o minimizar la formación de subproductos no deseados, corrientes de residuos. De forma beneficiosa, los procesos y equipos de separación mejorados deben utilizar de forma eficaz membranas de permeabilidad selectiva que tengan la misma o diferentes permeabilidades preseleccionadas, y con una distribución óptima entre etapas de manera que se obtenga de forma eficaz un producto de muy elevada pureza.

#### DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

20 [0026] Los procesos económicos de la presente invención son para la separación de mezclas de fluidos para recuperar productos deseados con equipos que utilizan membranas de permeabilidad selectiva. Más particularmente, la invención se refiere a procesos que utilizan equipos que comprenden una pluralidad de módulos de membranas dispuestos en un primer grupo de producto, un segundo grupo de producto y uno o más grupos intermedios. Ventajosamente, los procesos integrados de la invención con los módulos de membrana en múltiples grupos se utilizan para la recuperación simultánea de un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado a partir de una mezcla que contiene compuestos orgánicos.

30 [0027] La invención contempla el tratamiento de una materia prima fluida, especialmente una mezcla de fluidos de compuestos de origen petrolífero. En general, la materia prima de fluidos es una mezcla gaseosa que comprende un componente más selectivamente permeable y un componente menos permeable. Los procesos de la invención se utilizan para tratar corrientes de alimentación que comprenden una mezcla de un compuesto alcano que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y un compuesto alqueno que tiene el mismo número de átomos de carbono como componente predominante de la corriente de alimentación, por ejemplo, la separación de propileno de propano.

35 [0028] En un aspecto, la invención proporciona un procedimiento que utiliza membranas de permeabilidad selectiva en múltiples grupos para la recuperación simultánea de un producto filtrado y un producto no filtrado deseado a partir de una mezcla de fluidos de compuestos, cuyo procedimiento comprende:

(a) proporcionar una corriente de alimentación que comprende una mezcla de un compuesto alcano que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y un compuesto alqueno que tiene el mismo número de átomos de carbono como componente predominante de la corriente de alimentación,

40 (b) proporcionar un equipo que comprende una pluralidad de módulos de membrana incluyendo cada uno una primera y una segunda zona separadas por una membrana sólida de permeabilidad selectiva que bajo un diferencial determinado de fuerza motriz, que es predominantemente una diferencia de presión parcial entre las caras primera y segunda de la membrana, muestra una permeabilidad de por lo menos 0,1 Barrer para uno de dichos compuestos alcano y alqueno de la materia prima, teniendo cada primera zona por lo menos una entrada y una salida para el flujo del fluido en contacto con la membrana y contiguo con el lado opuesto de la misma una segunda zona que tiene por lo menos una salida para el flujo del filtrado y los módulos de membrana del equipo están dispuestos en un primer grupo de producto, un segundo grupo de producto y por lo menos un grupo intermedio, cuyo grupo intermedio tiene membranas con una selectividad mayor para dichos compuestos alcano y alqueno de la materia prima que para las membranas de por lo menos uno de los otros grupos,

50 (c) introducir la corriente de alimentación en la primera zona de uno o más de los módulos intermedios bajo condiciones adecuadas para la filtración y así obtener efluentes filtrados y corrientes no filtradas de los módulos intermedios,

(d) distribuir las corrientes no filtradas de los módulos intermedios en la primera zona de uno o más de los módulos del segundo producto bajo condiciones adecuadas para la filtración,

55 (e) recoger los efluentes filtrados de las segundas zonas del grupo intermedio de los módulos y distribuir los filtrados en las primeras zonas de los módulos del primer grupo de producto bajo condiciones adecuadas para la

filtración, de manera que se obtienen corrientes de no filtrado y corrientes de producto filtrado final a partir de los módulos del primer producto, y

(f) distribuir las corrientes de no filtrado de los módulos del primer producto a la primera zona de uno o más de los módulos intermedios bajo condiciones adecuadas para la filtración, y

5 (g) recoger los efluentes filtrados de las segundas zonas de los módulos del segundo producto y distribuir el filtrado en las primeras zonas de los módulos del primer grupo de producto.

[0029] Los procedimientos de la invención son particularmente útiles para el tratamiento de una mezcla de gases compuesta de un componente alqueno más selectivamente permeable y un compuesto alcano correspondiente, es decir, la corriente de alimentación comprende una mezcla de un compuesto alcano que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y un compuesto alqueno que tiene el mismo número de átomos de carbono como componente predominante de la materia prima. Generalmente, las mezclas tienen una relación en volumen de líquido de los compuestos alqueno respecto a alcano en un intervalo ascendente de aproximadamente 1 a aproximadamente 9. Ventajosamente, esta relación está en el intervalo de aproximadamente 1,25 a 8. Cuando la corriente de alimentación comprende una mezcla de propileno y propano la relación en volumen de líquido del propileno respecto al propano está en un intervalo ascendente de aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 4 y, más preferiblemente la relación está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3.

[0030] Por regla general, los procedimientos de la invención proporcionan un primer producto de un componente selectivamente más permeable y un componente correspondiente selectivamente menos permeable que tiene una relación en volumen líquido del componente selectivamente más permeable respecto al componente selectivamente menos permeable en un intervalo ascendente de aproximadamente 10. Cuando el primer producto comprende una mezcla de propileno y propano, la relación en volumen de líquido de propileno respecto a propano está en el intervalo ascendente de aproximadamente 14 y, más preferiblemente la relación es por lo menos 19.

[0031] De acuerdo con la invención, los módulos de membrana en un grupo que tiene membranas de aproximadamente la misma selectividad cuya selectividad es aproximadamente la misma pueden ser críticamente diferentes a las del otro grupo o grupos. En un aspecto de la invención, los módulos de membrana en el segundo grupo de producto tienen membranas de selectividad inferior a la de las membranas en por lo menos uno de los otros grupos. Preferiblemente, los módulos de membrana en el segundo grupo de producto tienen membranas de selectividad inferior a la de las membranas en los otros grupos.

[0032] De acuerdo con la invención, los módulos de membrana del grupo intermedio tienen membranas de selectividad superior a la de las membranas en por lo menos uno de los otros grupos. Ventajosamente, los módulos de membrana en el grupo intermedio tienen membranas de una selectividad que es aproximadamente 35 por ciento o superior a la de las membranas de otro grupo, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 50 por ciento superior y, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 100 por ciento superior. Preferiblemente, los módulos de membrana en por lo menos una parte del grupo intermedio tienen membranas de selectividad superior a la de las membranas en los otros grupos.

[0033] En otras realizaciones preferidas, los módulos de membrana en el primer grupo de producto tienen membranas de selectividad superior a la de las membranas en por lo menos uno de los otros grupos.

[0034] La invención es particularmente útil para separaciones que implican compuestos orgánicos que son difíciles de separar por medios convencionales tales como la destilación fraccionada, concretamente alcanos y alquenos del mismo número de carbonos.

[0035] De acuerdo con la invención, bajo condiciones adecuadas para la filtración, el fluido en contacto con las membranas en uno o más de los grupos de módulos es líquido, gas o una combinación de los mismos.

[0036] En un aspecto amplio, la presente invención está dirigida a un procedimiento que utiliza membranas sólidas de permeabilidad selectiva para la separación económica de mezclas de fluidos. Más especialmente, la invención se refiere a un proceso que utiliza una pluralidad de módulos de membrana dispuestos en un primer grupo de producto, un segundo grupo de producto y uno o más grupos intermedios. Ventajosamente, el proceso de la invención con los módulos de membrana en múltiples grupos se utiliza para la recuperación simultánea de un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado de la mezcla de la corriente de alimentación.

[0037] El procedimiento de la invención es particularmente útil en procesos de tratamiento de una mezcla gaseosa compuesta de un componente alqueno más selectivamente permeable y un compuesto correspondiente alcano, por ejemplo la separación de propileno de propano.

[0038] En un aspecto, la invención proporciona un proceso que utiliza membranas de permeabilidad selectiva en múltiples grupos para la recuperación simultánea de un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado a partir de una mezcla de fluidos de compuestos. El equipo comprende: una pluralidad de módulos de membrana dispuestos en un primer grupo de producto, uno o más grupos intermedios y un segundo grupo de

producto, comprendiendo cada módulo una membrana sólida de permeabilidad selectiva que bajo un diferencial adecuado de una fuerza motriz muestra una permeabilidad de por lo menos  $7,500 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (0,1 Barrer), un canal que tiene por lo menos una entrada y una salida para el flujo de fluido en contacto con una cara de una membrana, y contiguo con la cara opuesta de la misma una cámara de filtrado que tiene por lo menos una salida para el flujo del filtrado; medios para la distribución de una materia prima de fluidos en los canales de entrada de por lo menos una parte del grupo intermedio de los módulos; medios para recoger el efluente filtrado de las salidas de la cámara de por lo menos una parte del grupo intermedio de los módulos y la distribución de este filtrado intermedio en las entradas del canal de los módulos del primer grupo de producto; medios para recoger el efluente de producto filtrado de las salidas de la cámara del primer grupo de producto de los módulos; medios para recoger el efluente no filtrado de las salidas del canal de los módulos del primer grupo de producto y distribuir el mismo a las entradas del canal de por lo menos una parte del grupo intermedio de los módulos; medios para recoger el no filtrado de las salidas del canal del grupo intermedio de los módulos y distribuir este no filtrado intermedio a las entradas del canal de los módulos del segundo grupo de producto; medios para recoger un efluente de producto no filtrado de las salidas del canal del módulo del segundo grupo de producto; y medios para recoger el efluente filtrado de las salidas de cámara de los módulos del segundo grupo de producto y distribuir el mismo a las entradas del canal de los módulos del primer grupo de producto.

[0039] Dependiendo de la separación requerida para recuperar simultáneamente un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado a partir de corrientes de alimentación en una aplicación particular, las realizaciones preferidas de la invención además comprenden medios para la distribución de otra materia prima fluida en las entradas del canal del primer y/o segundo grupo de los módulos. En otra realización preferida de la invención, el equipo además comprende medios para la distribución de otra materia prima en las entradas del canal del primer grupo de los módulos. Opcionalmente, el equipo puede además comprender medios para la distribución de una corriente "de barrido" en las cámaras de filtrado de uno o más de los módulos.

[0040] En función de la separación requerida para recuperar simultáneamente un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado a partir de la corriente de alimentación en una aplicación particular, otras realizaciones preferidas de la invención comprenden medios para la distribución de otra materia prima fluida en las entradas del canal del segundo grupo de los módulos. En otra realización preferida de la invención, los medios para recoger y distribuir el filtrado en las entradas del canal de los módulos del primer grupo de producto comprenden un compresor y/o los medios para recoger y distribuir el filtrado en por lo menos una parte de las entradas del canal de los módulos del grupo intermedio comprenden un compresor.

[0041] De acuerdo con la invención, los módulos de membrana en un grupo que tiene membranas de aproximadamente la misma selectividad cuya selectividad es aproximadamente la misma o puede ser críticamente diferente de la del o de los otros grupos. En un aspecto de la invención, los módulos de membrana en el segundo grupo de producto tienen membranas de selectividad inferior a la de las membranas en por lo menos uno de los otros grupos. Preferiblemente, los módulos de membrana en el segundo grupo de producto tienen membranas de selectividad inferior a la de las membranas en los otros grupos.

[0042] En otro aspecto de la invención, los módulos de membrana en por lo menos una parte del grupo intermedio tienen membranas de selectividad superior a la de las membranas en por lo menos uno de los otros grupos. Ventajosamente, los módulos de membrana en el grupo intermedio tienen membranas de una selectividad que es aproximadamente el 35 por ciento o superior a la de las membranas de otros grupos, preferiblemente por lo menos aproximadamente 50 por ciento superior y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 100 por ciento superior. Los módulos de membrana en el grupo intermedio tienen membranas de selectividad superior a la de las membranas en los otros grupos.

[0043] En otras realizaciones preferidas, los módulos de membrana en el primer grupo de producto tienen membranas de selectividad superior a la de las membranas en por lo menos uno de los otros grupos. Más preferiblemente, los módulos de membrana en el primer grupo del producto tienen membranas de selectividad superior a la de las membranas en los otros grupos.

[0044] Para una mayor comprensión de la presente invención, a partir de este punto se hará referencia a las realizaciones ilustradas con mayor detalle en las figuras adjuntas y, a continuación, se describe a partir de los ejemplos de la invención.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0045] A continuación, se describe en detalle la invención y los procesos y equipos comparativos haciéndose referencia a las figuras adjuntas en las que los diagramas de flujo esquemáticos muestran aspectos preferidos de los procesos y equipos de separación de membranas de múltiples etapas de la presente invención y de los procesos y equipos comparativos para la recuperación simultánea de un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado a partir de una mezcla fluida de compuestos. La Fig.1 es un dibujo esquemático que muestra una realización de la presente invención que incluye tres grupos de módulos de membrana de permeabilidad selectiva, una ubicación de la corriente de alimentación y una ubicación para el compresor requerido. La Fig.2 es un dibujo esquemático que muestra un proceso y equipo comparativo que incluye tres grupos de módulo de

membrana de permeabilidad selectiva, dos corrientes de alimentación y dos compresores. Las figuras 3 y 4 son diagramas de flujo esquemáticos que muestran un proceso de separación de membrana de dos etapas que incluye dos grupos de módulo de membrana de permeabilidad selectiva y un compresor requerido, donde la corriente de alimentación está en una ubicación diferente.

## 5 DESCRIPCIÓN GENERAL

[0046] De acuerdo con la invención puede utilizarse cualquier membrana sólida selectivamente permeable que bajo un diferencial adecuado de fuerza motriz muestre una permeabilidad y otras características adecuadas para las separaciones deseadas. Las membranas adecuadas pueden tener forma de una membrana homogénea, una membrana compuesta o una membrana asimétrica que, por ejemplo puede incorporar un gel, un sólido o una capa líquida. Los polímeros ampliamente utilizados incluyen silicona y cauchos naturales, acetato de celulosa, polisulfonas y poliamidas.

[0047] Generalmente, las membranas preferidas a utilizar en realizaciones de separación de vapor de la invención son de dos tipos. El primero es una membrana compuesta que comprende un soporte microporoso sobre el cual se deposita una capa de permeabilidad selectiva como revestimiento ultrafino. Las membranas compuestas son preferibles cuando se utiliza un polímero elastomérico como material de permeabilidad selectiva. El segundo es una membrana asimétrica en la cual la piel densa y delgada de la membrana asimétrica es la capa de permeabilidad selectiva. Ambas membranas compuestas y asimétricas son conocidas en el estado de la técnica. La forma en la cual se utilizan las membranas en la invención no es crítica. Estas pueden utilizarse, por ejemplo, en forma de hojas planas o discos, fibras huecas revestidas, módulos de bandas en espiral o cualquier otra forma conveniente.

[0048] Las fuerzas motrices para la separación de los componentes de vapor por filtración de membrana incluyen predominantemente su diferencia de presión parcial entre el primer y el segundo sitio de la membrana. La caída de la presión a través de la membrana puede conseguirse mediante presurización de la primera zona, mediante evacuación de la segunda zona, introduciendo una corriente barrera o cualquier combinación de los mismos.

[0049] Las membranas utilizadas en cada grupo de módulos pueden ser del mismo tipo o diferentes. Aunque ambas unidades pueden contener membranas selectivas al componente a separar deseado, las selectividades de las membranas pueden ser diferentes. Por ejemplo, cuando los módulos intermedios procesen la masa de la materia prima fluida, estos módulos pueden contener membranas de elevado flujo y moderada selectividad. El grupo de módulo que se ocupa de corrientes más pequeñas puede contener membranas de elevada selectividad pero de bajo flujo. Igualmente, los módulos intermedios pueden contener un tipo de membrana y, los módulos de producto pueden contener otro tipo o los tres grupos pueden contener diferentes tipos. En otras realizaciones útiles también es posible utilizar membranas de selectividades desconocidas en los módulos intermedios y en los módulos de producto.

[0050] Los tipos adecuados de módulos de membrana incluyen fibras de huecos finos, fibras capilares, enrolladas en espiral, de placa y de tipo tubular. La selección del tipo de módulo de membrana más adecuada para una separación de membrana particular debe estar en equilibrio con una serie de factores. Los parámetros de diseño del módulo principal que entran en la decisión están limitados a tipos específicos de materiales de membrana, los apropiados para operaciones de elevada presión, caída de presión por el lado de filtrado, control del ensuciamiento por la polarización de la concentración, permeabilidad de una corriente de barrido opcional y por último pero no inferior los costes de fabricación.

[0051] Los módulos de membrana de fibras huecas se utilizan en dos geometrías básicas. Un tipo es el diseño de alimentación por la cara sólida que se ha utilizado en sistemas de separación de hidrógeno y en sistemas de ósmosis inversa. En dicho módulo, un recipiente de presión contiene un lazo o un haz cerrado de fibras. El sistema está presurizado de la cara sólida; el filtrado pasa a través de la pared de fibras y sale a través de los extremos de las fibras abiertas. Este diseño es fácil de hacer y permite áreas de membrana muy grades contenidas en un sistema económico. Debido al hecho que la pared de fibras debe soportar una presión hidrostática considerable, generalmente las fibras tienen pequeños diámetros y paredes gruesas, por ejemplo 100  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$  de diámetro exterior y generalmente un diámetro interior de aproximadamente la mitad del diámetro exterior.

[0052] Un segundo tipo de módulo de fibras huecas es el tipo de alimentación por la cara perforada. Las fibras en este tipo de unidad están abiertas por ambos extremos y el fluido de alimentación circula a través de los agujeros de las fibras. Generalmente, para minimizar la caída de presión dentro de las fibras se utilizan diámetros mayores que los de las fibras finas utilizadas en el sistema de alimentación por la cara sólida y, generalmente, están hechas de una solución de hilatura. Estas fibras llamadas de capilaridad se utilizan en filtración ultra fina, preevaporación y en algunas aplicaciones de gases a baja y media presión.

[0053] La polarización de la concentración está bien controlada en los módulos de alimentación por la cara perforada. La solución de alimentación pasa directamente a través de la superficie activa de la membrana y no se forman espacios muertos estancados. Esto está alejado del caso en los módulos de alimentación por cara

sólida en los cuales son difíciles de evitar la canalización de flujo y las áreas estancadas entre las fibras que provocan problemas significativos de polarización de la concentración. Cualquier materia particulada suspendida en la solución de alimentación es fácilmente interceptada en estas áreas estancadas conduciendo al ensuciamiento irreversible de la membrana. Se han probado pantallas para dirigir el flujo de alimentación pero no se utilizan de forma habitual. Un método más común de optimización de la polarización de la concentración es dirigir el flujo de alimentación normal en la dirección de las fibras huecas. Esto produce un módulo de flujo transversal con una distribución de flujo relativamente buena a través de la superficie de las fibras. Pueden conectarse en serie diferentes módulos de membrana de manera que pueden utilizarse velocidades elevadas de la solución de alimentación. Se han descrito diferentes variantes con este diseño básico, por ejemplo, en las patentes americanas U.S. 3.536.611 a nombre de Filipp y otros, U.S. 5.169.530 a nombre de Schucker y otros, U.S. 5.352.361 a nombre de Prasad y otros y U.S. 5.470.469 a nombre de Eckman. La mayor ventaja individual de los módulos de fibras huecas es la capacidad de empaquetar un área de membrana muy grande en un único módulo.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

[0054] Con el fin de transmitir mejor la presente invención, en la Fig. 1 se dibujan de forma esquemática diversos aspectos preferidos del proceso y equipo de separación de membrana de múltiples etapas de la presente invención para la recuperación simultánea de un producto filtrado muy puro y producto no filtrado deseado a partir de una mezcla de fluidos de compuestos. En estas realizaciones preferidas de la invención, la materia prima de fluidos es una mezcla gaseosa que comprende un componente alqueno más selectivamente permeable y un componente alcano correspondiente, por ejemplo, propano y propeno (propileno). En la Tabla I se muestran otros ejemplos de compuestos hidrocarburos ligeros que son difíciles de separar por métodos de separación tradicionales tales como la destilación fraccionada.

[0055] La FIG. 2, FIG.3 y FIG.4 muestran procesos y equipos comparativos.

TABLA I

TEMPERATURAS DE PUNTO DE EBULLICIÓN NORMAL DE COMP.HIDROC.LIGEROS			
HIDROCAR. PESADO	P.B. °C	HIDROCARBURO LIGERO	P.B. °C
Etano	-88,5	Eteno (etileno)	-102,4
Propano	-42,2	Propeno (propileno)	-47,7
Propadieno	-34,5	Propano	-42,2
Butano	-0,6	Metilpropeno (isobutileno)	-6,6
Butano	-0,6	1-Buteno ( $\alpha$ -butileno)	-6,47
Butano	-0,6	1,3-Butadieno	-4,75
2-Buteno ( $\beta$ -butileno)	3,73	Butano	-0,6
n-Butano	-0,6	iso-Butano	-12
1-Buteno ( $\alpha$ -butileno)	-6,47	Metilpropeno (isobutileno)	-6,6
2-Buteno ( $\beta$ -butileno)	3,73	Metilpropeno (isobutileno)	-6,6

[0056] La configuración de secuencia de etapas de membrana para una separación particular depende de muchos factores. Estos factores incluyen (1) la concentración del componente deseado en la corriente de alimentación; (2) las propiedades físicas y químicas de los componentes a separar; (3) la pureza requerida de las corrientes de producto; (4) los valores relativos de los productos, que determinan una recuperación aceptable; (5) la compensación entre los costes de capital de la membrana y los costes de bombeo o compresión; y (6) como está integrada la membrana con las otras etapas del proceso. En la separación de mezclas que utilizan membranas, las recuperaciones del producto requerido y la pureza del producto debe conseguirse a un coste de capital y de explotación aceptable. Para los sistemas de múltiples etapas, la configuración de la etapa y las condiciones de funcionamiento de las etapas individuales deben estar en equilibrio para cumplir con los requisitos de pureza, de recuperación y de costes.

[0057] Haciendo ahora referencia a la FIG. 1, los módulos de membrana están dispuestos de acuerdo con un aspecto preferido de la invención en tres grupos representados en la figura por los módulos 120, 140 y 160. Una materia prima de procedencia 112 se hace pasar a través del conducto 114 y, en función de las condiciones de

operación utilizadas en una aplicación particular, un compresor o bomba y vaporizador opcional (no mostrados), a una primera zona del módulo de membrana intermedio 140.

5 [0058] El filtrado, que comprende el componente filtrado de permeabilidad más selectiva de la materia prima, por ejemplo, alqueno, se retira de la segunda zona del módulo de membrana 140 y se transfiere al compresor 150 a través del conducto 144 y colector 146. El efluente del compresor 150 se transfiere a la primera zona de un módulo de primer producto 160 a través del conducto 152. Se recupera un producto filtrado muy puro de la segunda zona del módulo del primer producto 160 a través del conducto 164.

10 [0059] El efluente no filtrado, que comprende el componente menos permeable de la materia prima, por ejemplo, alcano, se retira de la primera zona del módulo del primer producto 160 y se recircula a través del conducto 162 a la primera zona del módulo de membrana intermedio 140. El efluente no filtrado que comprende el componente menos permeable de la materia prima, por ejemplo, alcano, se retira de la primera zona del módulo intermedio 140 y se transfiere a través del conducto 142 a la primera zona del módulo del segundo producto 120.

15 [0060] Un segundo producto, el efluente no filtrado enriquecido en el componente menos permeable de la materia prima, por ejemplo alcano, se retira de la primera zona del segundo módulo 120 a través del conducto 122. Se retira un gas filtrado de la segunda zona del módulo del segundo producto 120 y se transfiere a lado de succión del compresor 150 a través del conducto 124 y colector 146. El filtrado del módulo del segundo producto 120 y el filtrado del módulo intermedio 140 se mezclan de esta manera al pasar a través del compresor y una corriente única se transfiere a la primera zona del módulo del primer producto 160 a través del conducto 152.

20 [0061] Haciendo referencia ahora a la FIG. 2, los módulos de membrana están dispuestos en tres grupos representados en la figura por los módulos 220, 240 y 260. Una primera materia prima que generalmente incluye compuestos hidrocarburos, tal como una mezcla gaseosa de hidrocarburos ligeros que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, de procedencia 212, tal como una unidad de mejora de olefinas ligeras, de craqueado de vapor u otra operación de refinería, se hace pasar a través del conducto 214 y en función de las condiciones de funcionamiento utilizadas en una aplicación particular, un compresor y/o bomba y vaporizador  
25 opcional (no mostrados) y en una primera zona del módulo de membrana intermedio 240.

[0062] El filtrado que comprende el componente alqueno más selectivamente permeable de la materia prima se retira de la segunda zona del módulo de membrana 240 y se transfiere a lateral de succión del compresor 250 a través del conducto 244 y en función de las condiciones de funcionamiento utilizadas en la aplicación particular, un intercambiador de calor opcional (no mostrado). El efluente del compresor 250 se transfiere a la primera zona  
30 de un módulo del primer producto 260 a través del conducto 252. Una materia prima adicional que generalmente tiene una concentración superior del componente alqueno que la de la primera materia prima, de la fuente 266 se hace pasar a través del conducto 268 y en función de las condiciones de funcionamiento utilizadas en una aplicación particular, un compresor o bomba y vaporizador opcionales (no mostrados) y en una primera zona del módulo del primer producto 260. Se recupera el producto filtrado muy puro de la segunda zona del módulo del primer producto 260 a través del conducto 264.  
35

[0063] El efluente no filtrado que comprende el componente alcano menos permeable de la materia prima se retira de la primera zona del módulo del primer producto 260 y se recircula a través del conducto 262 y colector 234 a la primera zona del módulo de membrana intermedio 240. El efluente no filtrado que comprende el componente alcano menos permeable de la materia prima se retira de la primera zona del módulo intermedio 240 y se transfiere a través del conducto 242 a la primera zona del módulo del segundo producto 220.  
40

[0064] Un segundo producto, el fluente no filtrado rico en el compuesto alcano menos permeable de la materia prima se retira de la primera zona del segundo módulo 220 a través del conducto 222. Se retira un gas filtrado de la segunda zona del módulo del segundo producto 220 y se transfiere al lateral de succión del compresor 230 a través del conducto 224 y, en función de las condiciones de operación utilizadas en una aplicación particular, un intercambiador de calor opcional (no mostrado). El efluente del compresor 230 se transfiere a la primera zona de un módulo intermedio 240 a través del conducto 232 y colector 234.  
45

[0065] En otras realizaciones preferidas del procedimiento o FIG.2 se hace pasar otra materia prima de fluidos que ventajosamente tiene una concentración del componente alqueno menor que la de la primera materia prima, por ejemplo, una unidad de mejora de olefinas ligeras de craqueado de vapor u otra operación de refinería a la primera zona del módulo del segundo producto 220 sustituyendo o complementando de esta manera la materia prima de la fuente 212 y/o fuente 266.  
50

[0066] Haciendo referencia ahora a la FIG. 3, los módulos de membrana que tienen membranas de dos o más niveles diferentes de selectividad están dispuestos en tres grupos representados en la figura por los módulos 320, 340 y 360. Los módulos de membrana representados en la figura por el módulo 320 tienen membranas de selectividad inferior a la de las membranas en por lo menos uno de los otros grupos representados en la figura por los módulos 340 y 360. Más preferiblemente, los módulos de membrana representados en la figura por el módulo 320 tienen membranas de selectividad inferior a las membranas de los otros grupos representados en la figura por los módulos 340 y 360.  
55

[0067] Una materia prima tal como una mezcla de hidrocarburos de alcano y alqueno que tienen de 1 a 4 átomos de carbono de la fuente 326, por ejemplo, una unidad de mejora de olefinas ligeras de craqueado de vapor u otra operación de refinería se hace pasar a través del conducto 328 y en función de las condiciones de operación utilizadas en una aplicación particular, un compresor y/o intercambiador de calor opcional (no mostrado) y en la primera zona del módulo del segundo producto 320.

[0068] El efluente no filtrado rico en el componente alcano menos permeable de la materia prima se retira de la primera zona del segundo módulo a través del conducto 322. Se retira un gas filtrado de la segunda zona del módulo del segundo producto 320 y se transfiere al compresor 330 a través del conducto 324 y, en función de las condiciones de operación utilizadas en la aplicación particular, un intercambiador de calor opcional (no mostrado). El efluente del compresor 330 se transfiere a la primera zona de un módulo intermedio 340 a través del conducto 332 y colector 334.

[0069] El filtrado que comprende el componente alqueno más selectivamente permeable de la materia prima se retira de la segunda zona del módulo de membrana 340 y se transfiere al compresor 350 a través del conducto 344 y, en función de las condiciones de operación utilizadas en una aplicación particular, un intercambiador de calor opcional (no mostrado). El efluente del compresor 350 se transfiere a la primera zona del módulo del primer producto 360 a través del conducto 352. El producto filtrado muy puro se recupera de la segunda zona del módulo del primer producto 360 a través del conducto 364.

[0070] El efluente no filtrado de la primera zona del módulo del primer producto 360 se recircula a través del conducto 362 y colector 334 a la primera zona del módulo de membrana intermedio 340. El efluente no filtrado que comprende el componente alcano menos permeable de la materia prima se retira de la primera zona del módulo intermedio 340 y se transfiere a través del conducto 342 a la primera zona del módulo del segundo producto 320.

[0071] En la FIG. 4 se representa de forma esquemática el equipo que comprende una pluralidad de módulos de membrana de dos clases que tienen diferentes niveles de selectividad de la membrana según la cual están dispuestos los módulos en un primer grupo de producto y un segundo grupo de producto. Los dos grupos están representados en la figura por los módulos 440 y 460. Por ejemplo, se realizaron cálculos para el procedimiento mostrado en la FIG. 4 que utiliza dos pares selectividad-permeabilidad para cada grupo de membranas: una selectividad de propileno de 35 y una permeabilidad de propileno de 1 Barrer en el grupo de membranas 440 y (6) una selectividad de propileno de 80 y una permeabilidad de propileno de 0,08 Barrer en el grupo de membranas 460.

[0072] Se hace pasar una materia prima que incluye compuestos hidrocarburos de alcano y alqueno tal como una mezcla gaseosa de hidrocarburos que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono a partir de la fuente 412 a través del conducto 414 y a la primera zona del módulo de membrana 440. El filtrado que comprende el componente alqueno más selectivamente permeable de la materia prima se retira de la segunda zona del módulo del segundo producto 440 y se transfiere al lateral de succión del compresor 450 a través del conducto 444 y, en función de las condiciones de operación utilizadas en una aplicación particular, un intercambiador de calor opcional (no mostrado). El efluente del compresor 450 se transfiere a la primera zona del módulo del primer producto 460 a través del conducto 452. Un producto filtrado muy puro se recupera de la segunda zona del módulo del primer producto 460 a través del conducto 464.

[0073] El efluente no filtrado rico en el componente alcano menos permeable de la materia prima se retira de la primera zona del módulo del primer producto 460, y se transfiere a través del conducto 462 y, en función de las condiciones de operación utilizadas en una aplicación particular, un intercambiador de calor opcional (no mostrado), a la primera zona del módulo del segundo producto 440. Un segundo producto, el efluente no filtrado rico en el componente alcano menos permeable de la materia prima, se retira de la primera zona del módulo del segundo producto 440 a través del conducto 442.

## EJEMPLOS DE LA INVENCION

[0074] Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar realizaciones específicas determinadas de la invención aquí descrita. Sin embargo, estos ejemplos no deben considerarse limitativos del alcance de la nueva invención puesto que hay muchas variaciones que pueden realizarse sin apartarse del espíritu de la invención descrita, tal y como reconocerá un experto en la materia.

## GENERAL

[0075] Estos ejemplos demuestran los efectos de las diferentes configuraciones de proceso y selectividades de las membranas en la realización del procedimiento general para la recuperación simultánea de un producto filtrado muy puro y un producto no filtrado deseado de una materia prima propano-propileno. Estos ejemplos incluyen los resultados de cálculos de ordenador realizados utilizando programas de modelización de procesos químicos disponibles comercialmente (por ejemplo, Aspen Plus de Aspen Technology, Inc.), donde los modelos de membranas se incorporan en los modelos de equipos de procesos químicos estándares. Los modelos de membrana han sido desarrollados por BP y basados en ecuaciones de permeabilidad de gases aceptadas de

forma general (Véase Shindo y otros, "Calculation Methods for Multicomponent Gas Separation by Permeation," Sep. Sci. Technol. 20, 445-459 (1985), Kovvali y otros, "Models and Analyses of Membrane Gas Permeators," J. Memb. Sci. 73, 1-23 (1992), y Coker y otros, "Modeling Multicomponent Gas Separation Using Hollow-Fiber Membrane Contactors," AIChE J. 44, 1289-1302 (1998).)

5 [0076] Para los propósitos de la presente invención, la permeabilidad de los gases a través de membranas se mide en "Barrer", que está definido como  $10^{-10}$  [cm<sup>3</sup> (STP) cm/(cm<sup>2</sup> · sec · cmHg)] o  $7,50 \times 10^{-18}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> y denominado después R. M. Barrer. La permeabilidad de membrana es una medida de la capacidad de una membrana de filtrar un gas. El término "selectividad de membrana" se define como la relación de las permeabilidades de dos gases y es una medida de la capacidad de una membrana para separar los dos gases. 10 (Por ejemplo, véase Baker, Richard W., "Membrane Technology and Applications", pág. 290-291, McGraw-Hill, Nueva York, 2000).

15 [0077] Las composiciones de las materias primas representan una composición media de la industria de efluentes de craqueado de pirólisis o catalítico. La alimentación líquida se presurizó con una bomba al nivel de funcionamiento y se vaporizó antes de entra en el equipo. El filtrado a partir del producto no filtrado y las etapas intermedias se comprimió a partir de la presión del filtrado a la presión de alimentación antes de entrar a la siguiente etapa. Los cálculos sugirieron que los compresores de las tres etapas con los dos enfriadores entre etapas (para limitar las temperaturas del compresor a 93,3 – 121,1 °C (200-250°F)) fueron suficientes entre cada etapa de membrana. Se utilizó un enfriador después de cada compresor para mantener la alimentación de cada etapa de membrana a 93,3°C (200°F). El producto final no filtrado se condensó con agua a 37,8°C (100°F) 20 después de la salida del proceso. El producto filtrado final se comprimió después de la salida del proceso a una presión donde podía condensar con agua a 37,8°C (100°F) (aproximadamente 732,22 kPa (250 psia)). Para la materia prima y otras composiciones de corriente de la presente invención, el término "por ciento" se define como el líquido por volumen.

[0078] Los cálculos para estos ejemplos se realizaron utilizando los siguiente parámetros:

Parámetro	Ejemplos 1 a 9	Ejemplos 10 y 11
Composición de materia prima		
Propileno	70%	85%
Propano	30%	15%
Caudal de materia prima	1589,9 m <sup>3</sup> /día (10.000 BPD+)	1589,9 m <sup>3</sup> /día (10.000 BPD+)
Temperatura de membrana	93,3°C (200°F)	93,3°C (200°F)
Presión de alimentación del módulo	3997,9 kPa (580 psia)	3997,9 kPa (580 psia)
Presión de filtrado del módulo	275,7 kPa (40 psia)	275,7 kPa (40 psia)

+ BPD es barrels por día

25 EJEMPLO COMPARATIVO 1

[0079] Para el proceso mostrado en la FIG. 2 los cálculos se realizaron utilizando una selectividad de membrana de 35 y una permeabilidad de propileno de  $7,50 \times 10^{-18}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> (1 Barrer) para cada módulo de membrana. En este ejemplo, la alimentación se suministró desde la fuente 212, sin alimentación desde la fuente 226. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla II. El área de membrana para el módulo de producto filtrado se ajustó de manera que el primer producto cumpliera las características de polímero de grado propileno (PGP). Al mismo tiempo, el área de membrana para el módulo del producto no filtrado se ajustó de manera que el segundo producto no filtrado cumpliera con la característica de gas de petróleo licuado (LPG) HD-5 de la norma de la asociación de procesos de gases (Gas Processor's Association) 2140-92. El área de membrana para el módulo intermedio también se ajustó para minimizar el trabajo de compresión requerido total.

35 TABLA II

COMPRESIÓN TOTAL 0,0828 MJ/kg (0,050 kWh/lb) de producto filtrado +		
MÓDULO	Área de Membrana (x10 <sup>-3</sup> ft <sup>2</sup> )x10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup>	Concentración de propileno (%)
Producto no filtrado	12,1 (130)	5,0
Intermedio	35,4 (381)	
Producto filtrado	13,7(147)	99,6
+ Total es para los compresores entre etapas y el compresor del producto filtrado		

EJEMPLO COMPARATIVO 2

[0080] Los cálculos realizados en el Ejemplo 1 se repitieron utilizando una selectividad de membrana de 15 y una permeabilidad de propileno de  $1,50 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (2 Barrer) para cada etapa de membrana. Se utilizó una permeabilidad al propileno superior cuando la selectividad fue inferior porque se ha destacado en la literatura de membranas (véase, por ejemplo Robeson, "Corelation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes," J. Memb. Sci. 62, 165-185 (1991)) que la disminución de la selectividad generalmente conduce a valores superiores de permeabilidad. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla II. Tanto PGP como LPG se obtuvieron simultáneamente utilizando el proceso de la FIG. 2 a una selectividad de 15. Sin embargo, cuando la selectividad disminuyó por de bajo de aproximadamente 10, no fue posible obtener tanto PGP como LPG utilizando un proceso de membrana de tres etapas.

TABLA III

COMPRESIÓN TOTAL 0,151 MJ/kg (0,092 kWh/lb) de producto filtrado +		
MÓDULO	Área de Membrana ( $\times 10^{-3} \text{ft}^2$ ) $\times 10^{-3} \text{m}^2$	Concentración de propileno (%)
Producto no filtrado	22,5 (242)	5,0
Intermedio	17,7 (190)	
Producto filtrado	6,4(69)	99,6
+ Total es para los compresores entre etapas y el compresor del producto filtrado		

[0081] La Tabla III muestra que el trabajo total requerido en este ejemplo fue el 70 por ciento superior que el requerido en el Ejemplo 1 a una selectividad de 35. El efecto de disminución de la selectividad fue aumentar la cantidad de material que necesita recircularse en el proceso para cumplir las características de rendimiento de PGP y LPG. La Tabla II también muestra que el área de membrana total disminuyó en este ejemplo en aproximadamente 24 por ciento de los niveles requeridos en el Ejemplo 1. Esto es debido al hecho que se utilizó una permeabilidad al propileno superior en el Ejemplo 2. Esto muestra que existe una compensación entre la compresión total y el área de membrana que se introduce cuando se tiene en cuenta la relación entre la selectividad y la permeabilidad. La relación entre los costes de compresión y los costes de membrana determinarán si es deseable una selectividad superior o una permeabilidad superior.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

[0082] Este ejemplo se basa en el procedimiento dibujado en la FIG. 2, excepto que las corrientes de alimentación suministradas desde la fuente 212 y la fuente 266 se han sustituido con una única alimentación (no mostrada) que se introdujo en el equipo en una ubicación diferente, es decir en la primera zona del módulo del segundo producto 220. Igual que antes, el área de membrana para los módulos del producto filtrado y del producto no filtrado se ajustó de manera que los productos alqueno y alcanos cumplieran las características de PGP y LPG, respectivamente, y el área de membrana para el módulo intermedio se ajustó para minimizar el trabajo de compresión total.

[0083] La Tabla IV muestra que la posición donde se introduce la alimentación afecta en gran medida a los requisitos de compresión y de área de membrana necesarios para cumplir con las características de PGP y LPG.

TABLA IV

COMPRESIÓN TOTAL 0,144 MJ/kg (0,088 kWh/lb) de producto filtrado +		
MÓDULO	Área de Membrana ( $\times 10^{-3} \text{ft}^2$ ) $\times 10^{-3} \text{m}^2$	Concentración de propileno (%)
Producto no filtrado	179,3 (1930)	5,0
Intermedio	31,4 (338)	
Producto filtrado	13,7(147)	99,6
+ Total es para los compresores entre etapas y el compresor del producto filtrado		

## EJEMPLO 4

[0084] Este ejemplo documenta un aspecto de la realización preferida de la invención esquematizada en la FIG. 1. La alimentación se suministró en los módulos 140 desde la fuente 112. Para estos cálculos se utilizó una membrana de selectividad de propileno de 35 y una permeabilidad de propileno de  $7,50 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (1 Barrer) en cada módulo de membrana.

[0085] Se ajustó el área de membrana para los módulos de producto no filtrado y para los módulos de producto no filtrado de manera que la corriente de producto filtrado final 164 cumpliera las características de polímero de grado propileno (PGP) y, al mismo tiempo, la corriente de producto no filtrado final 122 cumpliera la característica de gas de petróleo licuado (LPG) HD-5 de la norma de la asociación de procesos de gas (Gas Processor's Association) 2140-92. También se ajustó el área de membrana para los módulos intermedios 140 para minimizar el trabajo de compresión requerido, que es un mayor controlador de costes. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla V. Cuando la selectividad de membrana bajó por debajo de aproximadamente 25, el flujo del material en la corriente 124 aumentó y la concentración de propileno en la corriente 152 disminuyó de tal manera que no fue ya posible obtener un producto filtrado final que cumpliera las características de PGP. A estas selectividades de membrana menores se requiere un equipo similar al mostrado en la FIG. 2, donde la etapa de producto no filtrado se dirige a una etapa intermedia.

TABLA V

COMPRESIÓN TOTAL 0,09 MJ/kg (0,055 kWh/lb) de producto filtrado +		
MÓDULO	Área de Membrana ( $\times 10^{-3} \text{ft}^2$ ) $\times 10^{-3} \text{m}^2$	Concentración de propileno (%)
Producto no filtrado	11,2 (121)	5,0
Intermedio	38,6 (415)	
Producto filtrado	14,5(156)	99,6
+ Total es para los compresores entre etapas y el compresor del producto filtrado		

[0086] No fue posible cumplir las características de PGP y LPG utilizando el procedimiento mostrado en la FIG. 1 a selectividades por debajo de 25. Comparando la Tabla II y la Tabla III, la disminución de la selectividad de las membranas aumenta sorprendentemente la cantidad de área utilizada en el módulo de producto no filtrado relativa a la cantidad total de área necesaria. Por tanto, el efecto de by-pasar el filtrado del módulo del producto no filtrado alrededor del módulo intermedio fue mucho más fuerte a selectividades más bajas.

## EJEMPLOS COMPARATIVOS 5 Y 6

[0087] Los cálculos se realizaron para el procedimiento mostrado en la FIG. 4 que utiliza dos pares de selectividad-permeabilidad para cada grupo de membrana: (5) una selectividad de propileno de 35 y una permeabilidad de propileno de  $7,50 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (1 Barrer) y (6) una selectividad de propileno de 80 y una permeabilidad de propileno de  $6,00 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (0,08 Barrer). De nuevo, la permeabilidad de propileno disminuyó al aumentar la selectividad de propileno para igualar la tendencia entre estas dos variables habitualmente observadas en las membranas. La cantidad de área de membrana en el módulo del producto filtrado se ajustó de manera que la composición del producto filtrado final cumpliera las características del PGP. Entonces, la cantidad de área de membrana en el módulo de producto no filtrado se varió y los caudales, composiciones y requisitos energéticos del proceso se monitorizaron.

[0088] Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla VI y la Tabla VII. A medida que se aumentó el área de membrana del módulo del producto no filtrado, la cantidad de recirculado requerido para obtener el producto filtrado final cumpliendo las características de PGP aumentó. Los requisitos de trabajo del compresor entre los módulos de filtrado y no filtrado también aumentaron a medida que el área de membrana del módulo del producto no filtrado y la cantidad de recirculado aumentaron. Los resultados mostrados se evaluaron a la concentración mínima de propileno en el producto no filtrado.

[0089] El contenido de propileno del producto no filtrado final llegó a un mínimo al aumentar el área de membrana del módulo del producto no filtrado y el caudal recirculado. Una vez alcanzado este mínimo, ya no fue posible disminuir el contenido de propileno del producto no filtrado final adicional aumentando el área de membrana o recirculado. Se destaca que no fue posible obtener un producto no filtrado final que cumpliera los requisitos de LPG para selectividades de propileno inferiores a aproximadamente 80 utilizando un proceso de dos etapas.

## ES 2 388 918 T3

[0090] La Tabla VI y la Tabla VII muestran que el área de membrana y el trabajo del compresor total requerido en ambas selectividades de propileno fueron bastante elevadas para el proceso mostrado en la FIG. 4.

TABLA VI

COMPRESIÓN TOTAL 0,0914 MJ/kg (0,056 kWh/lb) de producto filtrado +		
PRODUCTO	Área de Membrana 35/1x10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> (x10 <sup>-3</sup> ft <sup>2</sup> )	Concentración de propileno (%)
Producto no filtrado	112,4 (12100)	5,0
Producto filtrado	14,2(153)	99,5
+ Total es para los compresores entre etapas y el compresor del producto filtrado		

TABLA VII

COMPRESIÓN TOTAL 0,0864 MJ/kg (0,052 kWh/lb) de producto filtrado +		
PRODUCTO	Área de Membrana 80/0,08x10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup> (x10 <sup>-3</sup> ft <sup>2</sup> )	Concentración de propileno (%)
Producto no filtrado	52303 (563000)	5,0
Producto filtrado	210,9(2270)	99,5
+ Total es para los compresores entre etapa y el compresor del producto filtrado		

### 5 EJEMPLO COMPARATIVO 7

[0091] Los cálculos se realizaron para el proceso mostrado en la FIG. 3 que utiliza una selectividad de propileno de 35 y una permeabilidad de propileno de 7,50x10<sup>-18</sup> m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> (1 Barrer) para cada etapa de membrana. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla VIII. El área de membrana para la etapa del producto filtrado se ajustó de manera que el producto de la etapa de filtrado cumpliera las características de compuesto químico de grado propileno (CGP). Al mismo tiempo, el área de membrana para la etapa del producto no filtrado se ajustó de manera que el producto de la etapa no filtrado cumpliera con los requisitos de LPG.

10

TABLA VIII

SEPARACIONES UTILIZANDO MÓDULOS DE MEMBRANA DISPUESTOS EN DOS GRUPOS				
COMPRESIÓN TOTAL	ÁREA DE MEMBRANAS (1.000 ft <sup>2</sup> )	LAS X10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup>	PRODUCTO NO FILTRADO, por ciento Propileno	PRODUCTO FILTRADO, por ciento Propileno
0,0328 (0,020)	43,4 (467)		5,0	94
+ Total es para el compresor entre etapas y el compresor del producto propileno en MJ/kg (kgWh/lb) del producto filtrado				

### EJEMPLO COMPARATIVO 8

15 [0092] Los cálculos realizados en el Ejemplo 7 se repitieron utilizando una selectividad de propileno de 15 y una permeabilidad de propileno de 2 Barrer para cada etapa de membrana. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla IX. Tanto CGP como LPG se obtuvieron simultáneamente utilizando el proceso de la FIG. 3 a una selectividad de propileno de 15.

TABLA IX

SEPARACIONES UTILIZANDO MÓDULOS DE MEMBRANA DISPUESTOS EN DOS GRUPOS				
COMPRESIÓN TOTAL	ÁREA DE MEMBRANAS (1.000 ft <sup>2</sup> )	LAS X10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup>	PRODUCTO NO FILTRADO, por ciento Propileno	PRODUCTO FILTRADO, por ciento Propileno
0,0490 (0,030)	28,1 (303)		5,0	94
+ Total es para el compresor entre etapas y el compresor del producto propileno en MJ/kg (kgWh/lb) del producto filtrado				

EJEMPLO COMPARATIVO 9

[0093] Los cálculos se realizaron para el proceso mostrado en la FIG. 4 que utiliza una selectividad de propileno de 35 y una permeabilidad de propileno de  $7,50 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (1 Barrer) para cada etapa de membrana. Las áreas de membrana del producto no filtrado y las etapas de producto filtrado se ajustaron de Nuevo para cumplir simultáneamente los requisitos de LPG y CGP, respectivamente. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla X. La Tabla X muestra que el trabajo de compresión total y la cantidad de membrana requerida para el proceso mostrado en la FIG. 4 a una selectividad de 35 fue mucho mayor que la requerida para el proceso mostrado en la FIG. 3 a una selectividad de propileno de 35. La única diferencia entre los procesos mostrados en la FIG. 3 y la FIG. 4 es la posición en el proceso donde se introduce la alimentación. Los cálculos indicaron que el lugar donde se introduce la alimentación generalmente afecta los requisitos de compresión y de área de membrana necesarios para cumplir con las características de CGP y LPG.

TABLA X

SEPARACIONES UTILIZANDO MÓDULOS DE MEMBRANA DISPUESTOS EN DOS GRUPOS			
COMPRESIÓN TOTAL	ÁREA DE MEMBRANAS (1.000 ft <sup>2</sup> )	LAS MEMBRANAS X10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup>	PRODUCTO NO FILTRADO, por ciento
0,0864 (0,054)	212,3 (2285)	5,0	94
+ Total es para el compresor entre etapas y el compresor del producto propileno en MJ/kg (kgWh/lb) del producto filtrado			

EJEMPLOS COMPARATIVOS 10 Y 11

[0094] Los cálculos en los Ejemplos 10 y 11 se realizaron al mismo caudal de alimentación total pero con una composición de alimentación diferente a la de los ejemplos 1 a 9. El efecto de esta diferencia es que existe más propileno y menos propano para procesar en los Ejemplos 10 y 11 que en los Ejemplos 1 a 9. Así, las comparaciones en la compresión total entre los ejemplos, en los ejemplos 1 a 9 y los ejemplos 10 y 11, se realizaron en una unidad a base de producto filtrado final.

EJEMPLO COMPARATIVO 10

[0095] Los cálculos se realizaron para el proceso mostrado en la FIG. 2 que utiliza una selectividad de propileno de 35 y una permeabilidad de propileno de  $7,50 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (1 Barrer) para cada etapa de membrana. Las áreas de membrana de los módulos de filtrado y no filtrado se ajustaron de Nuevo para cumplir simultáneamente las características de PGP y LPG, respectivamente, y el área del módulo intermedio se ajustó para minimizar el trabajo del compresor total requerido. La Tabla XI muestra los resultados de estos cálculos. La compresión total en la Tabla XI fue el 14 por ciento inferior a la de la compresión total en el Ejemplo 1. El área de membrana requerido en la Tabla X fue el 13 por ciento inferior al área de membrana requerido en el Ejemplo 1. Así, cambiando la composición de alimentación conduce a disminuciones similares tanto en el área de membrana como en la compresión total. Estos cálculos muestran que se necesita menos compresión y área de membrana para cumplir las características de PGP y LPG que utilizan el proceso mostrado en la FIG. 2 cuando el contenido de propileno de la alimentación es superior.

EJEMPLO COMPARATIVO 11

[0096] Los cálculos realizados en el Ejemplo 10 se repitieron utilizando el proceso mostrado en la FIG. 2, donde la corriente de alimentación desde la fuente 212 y la fuente 266 se ha sustituido por una única alimentación que se introduce en la primera zona del módulo del segundo producto 220. La Tabla XII muestra los resultados de estos cálculos. Tal como se ha observado en el Ejemplo 10, parece que fue necesario menos compresión y área de membrana para cumplir las características de PGP y LPG cuando el contenido de propileno de la alimentación fue superior.

TABLA XI

COMPRESIÓN TOTAL 0,0785 MJ/kg (0,048 kWh/lb) de producto filtrado +		
MÓDULO	Área de Membrana (x10 <sup>-3</sup> ft <sup>2</sup> )x10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup>	Concentración de propileno (%)
Producto no filtrado	5,67 (61)	5,0
Intermedio	30,6 (329)	
Producto filtrado	16,9(182)	99,6
+ Total es para los compresores entre etapas y el compresor del producto filtrado		

TABLA XII

COMPRESIÓN TOTAL 0,140 MJ/kg (0,87 kWh/lb) de producto filtrado +		
MÓDULO	Área de Membrana ( $\times 10^{-3} \text{ft}^2$ ) $\times 10^{-3} \text{m}^2$	Concentración de propileno (%)
Producto no filtrado	218,3 (2350)	5,0
Intermedio	38,6 (415)	
Producto filtrado	16,9(182)	99,6
+ Total es para los compresores entre etapas y el compresor del producto filtrado		

[0097] Comparando los resultados de compresión total de los Ejemplos 1, 3, 10 y 11 puede observarse que el proceso mostrado en la FIG. 2 conduce a la cantidad más inferior de la compresión total requerida para cumplir las características de PGP y LPG a pesar del contenido de propileno alimentado.

EJEMPLO COMPARATIVO 12

[0098] Este ejemplo documenta un aspecto del proceso esquematizado en la FIG. 2 donde solo la corriente de alimentación desde la fuente 212 se introdujo al equipo, y los módulos de membrana tenían propiedades de membrana diferentes. En particular, se utilizaron en estos cálculos dos pares de permeabilidad-selectividad de propileno: permeabilidad de propileno de  $1,500 \times 10^{-17} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$  (2 Barrer) con una selectividad de propileno de 15 y una permeabilidad de propileno de  $7,500 \times 10^{-18} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$  (1 Barrer) con una selectividad de propileno de 35.

[0099] El área de membrana para el producto filtrado se ajustó de manera que el producto filtrado final cumpliera las características de polímero de grado propileno (PGP). Al mismo tiempo, el área de membrana para el módulo de producto no filtrado final se ajustó de manera que el producto no filtrado final cumpliera la característica de gas petróleo licuado (LPG) HD-5 de la norma de la asociación de procesos de gas (Gas Processor's Association) 2140-92. También el área de membrana para el módulo intermedio se ajustó para minimizar el trabajo de compresión requerido total.

[0100] Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla XIII. Estos resultados muestran que es necesario menos energía y más área de membrana cuando se utilizan membranas de selectividad superior. Sin embargo, estos resultados muestran el resultado inesperado que cómo se requiere exactamente mucha menos energía depende de la etapa en la que se utilice la membrana de selectividad superior. Se destaca que la utilización de membranas con una selectividad de propileno de 35 en las etapas de módulos intermedios o productos filtrados reduce la energía necesaria hasta aproximadamente el 30 por ciento de la energía necesaria cuando se utilizan membranas con una selectividad de propileno de 15 en cada etapa aunque es necesario aumentar el área de membrana aproximadamente sólo el 5 por ciento. La utilización de membranas con selectividades de propileno de 35 en los módulos intermedios y de producto filtrado requiere aproximadamente la misma cantidad de energía que utilizando membranas con selectividades de propileno de 35 en todas la tres etapas mientras se utiliza aproximadamente 10 por ciento menos de área de membrana. Estos resultados sugieren que la energía y las características del área de membrana pueden ajustarse utilizando selectividades diferentes en cada etapa.

TABLA XIII

SEPARACIONES UTILIZANDO MEMBRANAS QUE TIENEN DOS NIVELES DE SELECTIVIDAD SEGÚN LA CUAL SE DISPONEN LOS MÓDULOS EN TRES GRUPOS			
DISPOSICIÓN DE LA SELECTIVIDAD DE LA MEMBRANA +	COMPRESIÓN TOTAL	ÁREA DE LAS MEMBRANAS $\times 10^3 \text{m}^2$ (1.000 ft <sup>2</sup> )	REDUCCIÓN DE LA ENERGÍA REQUERIDA en porcentaje
15-15-15	0,137 (0,084)	47,4 (510)	0,0
35-35-35	0,0,082 (0,050)	62,7 (675)	40,5
15-35-35	0,083 (0,051)	56,4 (607)	39,3
35-15-35	0,094 (0,058)	63,5 (684)	31,0
35-35-15	0,090 (0,056)	65,1 (701)	33,3
35-15-15	0,126 (0,078)	90,9 (978)	7,1
15-35-15	0,097 (0,059)	49,9 (537)	29,8
15-15-35	0,101 (0,061)	49,1 (528)	27,4
+ Disposición en el orden Módulo de producto no filtrado-Módulo intermedio-Módulo de producto filtrado.			
++ Total es para el compresor entre etapas y el compresor del producto propileno en MJ/kg (kgWh/lb) de producto filtrado			

[0101] Para los fines de la presente invención, "predominantemente" se define como más de aproximadamente 50 por ciento, "sustancialmente" se define como que ocurre con suficiente frecuencia o que está presente en proporciones tales que para afectar de forma medible las propiedades macroscópicas de un compuesto asociado o sistema. Cuando la frecuencia o proporción para tal impacto no es clara, generalmente debe considerarse aproximadamente el 20 por ciento o más. El término "esencialmente libre de" se define como absolutamente excepto que se permiten pequeñas variaciones que no tienen más que un efecto insignificante sobre las cualidades macroscópicas y resultados finales, generalmente hasta aproximadamente el uno por ciento.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 13

[0102] Este ejemplo documenta un aspecto del proceso representado en la FIG. 2 donde se han introducido corrientes de alimentación diferentes desde la fuente 212 y la fuente 266 en el equipo en dos lugares diferentes. Para mayor claridad, se han utilizado membranas con la misma permeabilidad-selectividad en cada etapa del equipo en este ejemplo: permeabilidad de propileno de 1 Barrer con una selectividad de propileno de 35. Para una comparación fácil con los ejemplos anteriores, se ha utilizado el mismo caudal de alimentación total 1590 m<sup>3</sup>/día (10.000 BPD) para estos cálculos y se han dividido por igual entre la fuente 212 y la fuente 266 795 m<sup>3</sup>/día (5.000 BPD cada una). Como antes, el área de membrana para los módulos de producto filtrado y de producto no filtrado se ajustó de manera que los productos de propileno y propano cumplieran las características de PGP y LPG, respectivamente, y el área de membrana para el módulo intermedio se ajustó para minimizar el trabajo de compresión total requerido. Este ejemplo ilustra el efecto de la composición en las corrientes de las fuentes 212 y 266 en el trabajo de compresión total requerido y el área de membrana necesaria para cumplir las características de PGP y LPG. Las composiciones específicas utilizadas en este ejemplo se seleccionaron para mantener la cantidad total de propileno constante (70 por ciento) y la misma que la utilizada en los ejemplos anteriores.

[0103] La Tabla IX muestra los resultados de estos cálculos. Se recuerda que en el ejemplo anterior donde se utilizó una permeabilidad de propileno de  $7,500 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (1 Barrer) y una selectividad de propileno de 35 en cada etapa y se introdujo una alimentación con 70 por ciento de propileno sólo desde la fuente 212, el trabajo de compresión requerido total fue de 0,0227 MJ/kg (0,050 kWh/lb) de producto de propileno y el área de membrana requerido total fue de 627077 m<sup>2</sup> (675.000 ft<sup>2</sup>). La Tabla V muestra que el trabajo requerido y el área de membrana aumentan cuando la alimentación que contiene 70 por ciento de propileno se introduce desde las fuentes 212 y 266. Sin embargo, la Tabla V muestra que el trabajo total y los requisitos de membrana dependen del contenido de propileno de las corrientes de las fuentes 212 y 266. Cuando el contenido de propileno de la fuente 266 ascendió por encima de aproximadamente 83 por ciento y el contenido de propileno de la fuente 212 cayó por debajo de aproximadamente 57 por ciento, el trabajo total y los requisitos de área de membrana disminuyeron por debajo de los niveles que hubieran sido necesarios si estas corrientes se hubieran mezclado e introducido sólo en las etapas intermedias. Este ejemplo muestra que en función del contenido de propileno de las fuentes de alimentación es posible reducir el trabajo total y el área de membrana requerida para obtener PGP y LPG mediante la introducción de las alimentaciones en más de un lugar.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 14

[0104] Este ejemplo se basa en el proceso representado en la FIG. 2, excepto que las corrientes de alimentación suministradas por la fuente 212 y la fuente 266 se han sustituido por una única alimentación (no mostrada) que se ha introducido en el equipo en un lugar diferente, es decir, en la primera zona del módulo del segundo producto 220. Se han utilizado membranas con la misma permeabilidad-selectividad en cada etapa del equipo en este ejemplo: permeabilidad de propileno de 1 Barrer con una selectividad de propileno de 35. Igual que antes, el área de membrana para los módulos de filtrado y no filtrado se ajustaron de manera que los productos propileno y propano cumplieran las características de PGP y LPG, respectivamente, y el área de membrana para el módulo intermedio se ajustó para minimizar el trabajo de compresión requerido. La Tabla X muestra que la posición donde se introduce la alimentación afecta enormemente a la compresión y a los requisitos del área de membrana necesarios para cumplir las características de PGP y LPG.

## ES 2 388 918 T3

TABLA IX

SEPARACIONES UTILIZANDO DOS SITOS DE ALIMENTACIÓN CON MÓDULOS DISPUESTOS EN TRES GRUPOS +								
CONTENIDO DE PROPILENO FUENTE porcentaje	DE 212, en	DE LA en	CONTENIDO DE PROPILENO FUENTE porcentaje	DE 266, en	DE LA en	COMPRESIÓN TOTAL	ÁREA DE MEMBRANAS (1.000 ft <sup>2</sup> )	DE LAS X10 <sup>3</sup> m <sup>2</sup>
70			70			0,112 (0,069)	75,5 (813)	
65			75			0,101 (0,062)	71,5 (770)	
60			80			0,090 (0,055)	66,7 (718)	
55			85			0,076 (0,047)	60,9 (656)	
50			90			0,065 (0,040)	55,8 (597)	

+ El caudal de alimentación de la fuente 212 es 794,95 m<sup>3</sup>/día (5.000 BPD) y el caudal de alimentación de la fuente 266 es 794,95 m<sup>3</sup>/día (5.000 BPD) en cada caso.

++ Total es para el compresor entre etapas y el compresor del producto filtrado final, MJ/kg (kgWh/lb) de producto filtrado

TABLA X

SEPARACIONES UTILIZANDO UNA UBICACIÓN DE ALIMENTACIÓN SIN MÓDULOS DISPUESTOS EN LOS TRES CRUPOS Y COMPRESIÓN TOTAL 0,144 MJ/kg (0,088 kWh/lb) de producto filtrado +		
MÓDULO	Área de Membrana (x10 <sup>-3</sup> ft <sup>2</sup> )x10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup>	Concentración de propileno (%)
Producto no filtrado	179,3 (1930)	5,0
Intermedio	31,4 (338)	
Producto filtrado	13,7(147)	99,6

+ Total es para los compresores entre etapas y el compresor del producto filtrado final, producto filtrado MJ/kg (kWh/lb)

- 5 [0105] Para los fines de la presente invención, "predominantemente" se define como más de aproximadamente 50 por ciento, "sustancialmente" se define como que ocurre con suficiente frecuencia o que está presente en proporciones tales que para afectar de forma medible las propiedades macroscópicas de un compuesto asociado o sistema. Cuando la frecuencia o proporción para tal impacto no es claro, generalmente debe considerarse aproximadamente el 20 por ciento o más. El término "una materia prima que consiste esencialmente de " se define como por lo menos el 95 por ciento de la materia prima por volumen. El término
- 10 "esencialmente libre de" se define como absolutamente excepto que se permiten pequeñas variaciones que no tienen más que un efecto insignificante sobre las cualidades macroscópicas y resultados finales, generalmente hasta aproximadamente el uno por ciento.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento que utiliza membranas selectivamente permeables en múltiples grupos para la recuperación simultánea de un producto filtrado y un producto no filtrado deseado a partir de una mezcla fluida de compuestos, cuyo procedimiento comprende:
- 5 (a) proporcionar una corriente de alimentación que comprende una mezcla de un compuesto alcano que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y un compuesto alqueno que tiene el mismo número de átomos de carbono como componente predominante de la corriente de alimentación,
- 10 (b) proporcionar un equipo que comprende una pluralidad de módulos de membrana incluyendo cada uno una primera y una segunda zona separadas por una membrana sólida de permeabilidad selectiva que bajo un diferencial determinado de fuerza motriz, que es predominantemente una diferencia de presión parcial entre las dos caras de la membrana, muestra una permeabilidad de por lo menos 0,1 Barrer para uno de dichos compuestos alcano y alqueno de la materia prima, teniendo cada primera zona por lo menos una entrada y una salida para el flujo del fluido en contacto con la membrana y, contiguo con el lado opuesto de la misma, una segunda zona que tiene por lo menos una salida para el flujo del filtrado y los módulos de membrana del equipo están dispuestos en un primer grupo de productos, un segundo grupo de productos y por lo menos un grupo intermedio, cuyo grupo intermedio tiene membranas con una selectividad superior para dichos compuestos alcano y alqueno de la materia prima que la de las membranas en por lo menos uno de los otros grupos,
- 15 (c) introducir la corriente de alimentación en la primera zona de uno o más de los módulos intermedios bajo condiciones adecuadas para la filtración y así obtener efluentes filtrados y corrientes no filtradas de los módulos intermedios,
- 20 (d) distribuir las corrientes no filtradas de los módulos intermedios en la primera zona de uno o más de los módulos del segundo producto bajo condiciones adecuadas para la filtración,
- (e) recoger los efluentes filtrados de las segundas zonas del grupo intermedio de los módulos y distribuir los filtrados en las primeras zonas de los módulos del primer grupo de producto bajo condiciones adecuadas para la filtración, de manera que se obtienen corrientes de no filtrado y corrientes de producto filtrado final de los módulos del primer producto, y
- 25 (f) distribuir las corrientes de no filtrado de los módulos del primer producto a la primera zona de uno o más de los módulos intermedios bajo condiciones adecuadas para la filtración, y
- (g) recoger los efluentes filtrados de las segundas zonas de los módulos del segundo producto y distribuir el filtrado en las primeras zonas de los módulos del primer grupo de producto.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la mezcla presenta una relación en volumen de líquido de compuestos alqueno respecto a alcano y la relación está en el intervalo de 1,5 a 4.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde la mezcla comprende propileno y propano.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los módulos de membrana en el segundo grupo de productos tienen membranas de selectividad inferior para el producto filtrado en por lo menos uno de los otros grupos.
- 35 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los módulos de membrana en el segundo grupo de productos tienen membranas de selectividad inferior para el producto filtrado que las membranas de los otros grupos.
- 40 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los módulos de membrana en el primer grupo de productos tienen membranas de selectividad superior para el producto filtrado que la de las membranas en por lo menos uno de los otros grupos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el fluido en contacto con las membranas en uno o más de los grupos de módulos es líquido, gas o una combinación de estos.



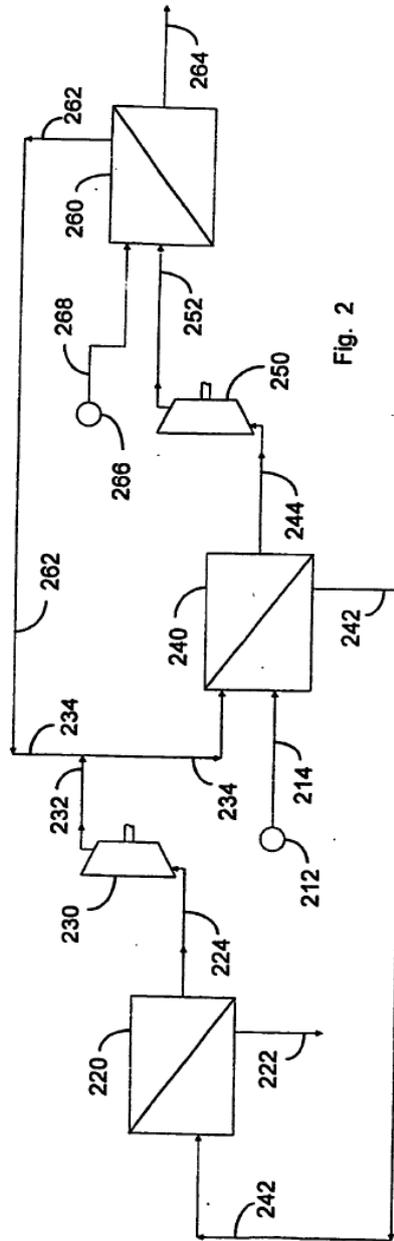


Fig. 2

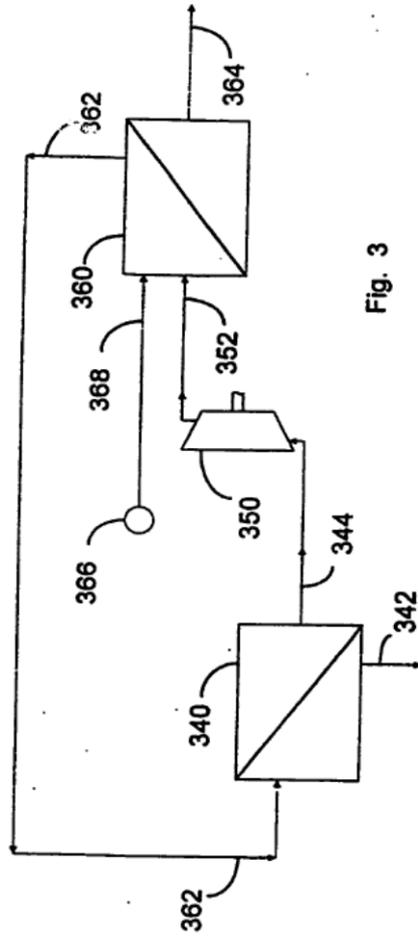


Fig. 3

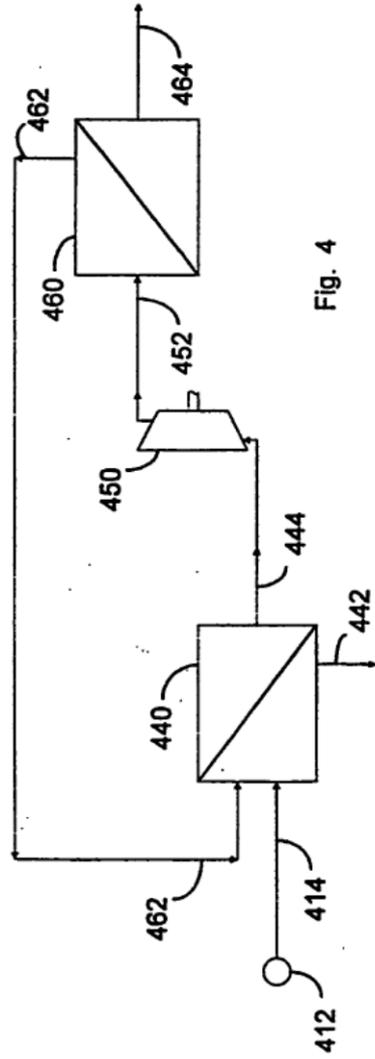


Fig. 4