

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 517**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 61/36 (2006.01)

C07C 9/08 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2008 E 11164609 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2357033**

54 Título: **Sistemas y métodos para la separación de propileno y propano**

30 Prioridad:

08.01.2007 US 884013 P
02.01.2008 US 968507

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.09.2014

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
Direction de la Propriété Intellectuelle 75 quai
d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**SANDERS, EDGAR y
NOEL, FREDERIC**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 492 517 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

Sistemas y métodos para la separación de propileno y propano

5 Las olefinas, particularmente etileno y propileno, son importantes cargas de alimentación. Típicamente, se encuentran en la naturaleza o se producen como productos primarios o subproductos en mezclas que contienen hidrocarburos saturados y otros componentes. Antes de poder usar las olefinas crudas, usualmente se deben purificar a partir de estas mezclas. Se han encontrado numerosas dificultades en este tipo de separación. Debido a sus volatilidades relativamente similares, se han usado típicamente columnas de destilación intensivas en energía, intensivas en capital y de múltiples bandejas para la purificación de olefinas ligeras.

10 En la Figura 1, se ilustra un ejemplo de una columna de destilación de la técnica anterior para la separación de propileno y propano. En un ejemplo de método de funcionamiento, se introduce una carga de alimentación cruda de propileno calidad refinería (RGP por sus siglas en inglés) que comprende 70% de propileno y 30% de propano, en la columna de destilación 205 a lo largo de la tubería o tuberías de alimentación 200. La columna de destilación 205 comprende, generalmente, múltiples bandejas o niveles. En una realización, la columna de destilación 205 comprende 135 bandejas. El funcionamiento de una columna de destilación se determina principalmente mediante una combinación del número de bandejas y la relación de reflujo. En general, cuantas más bandejas hay en una columna de destilación, mayor es la separación a una relación de reflujo constante, pero también es mayor el coste de capital. En cambio, se pueden usar menos bandejas si se aumenta el reflujo, pero aumenta el coste de capital. En la columna de destilación, los componentes más ligeros tienden a subir y los componentes más pesados tienden a bajar. Por consiguiente, es posible extraer una corriente de producto de propileno a lo largo de la tubería 235. En una realización, el propileno se extrae como propileno calidad comercial (CGP, por sus siglas en inglés, nominalmente 93% de propileno).

25 Una segunda corriente que comprende propileno y otros componentes más ligeros se puede extraer de la columna 205, recondensar e inyectar de vuelta en la columna 205 a lo largo de la tubería 210. Se puede extraer un producto de propano típicamente superior a 95% de propano, mediante la tubería 215. Los productos extraídos se pueden pasar a través de los intercambiadores de calor 245 y/o 225 para ayudar en el control o cambio de diversas corrientes dentro del procedimiento.

La columna 205 es meramente un ejemplo de columna de destilación de propileno y propano. Un experto en la técnica entenderá fácilmente, que son posibles muchas variaciones.

35 Los resultados típicos de una columna de destilación única, con una alimentación de propileno de 70%, produce un producto de propileno de 93% de pureza y un producto de propano de 95%. En consecuencia, un sistema mejorado produce resultados, por lo menos, tan buenos como los de una típica columna de destilación de la técnica anterior.

40 En el campo de la técnica se ha deseado usar un sistema basado en membrana. En las patentes de EE.UU. 3.758.603 y 3.864.418, a nombre de Robert D. Hughes y Edward F. Steigelmann, se describen membranas usadas en conjunción con técnicas complejantes de metales para facilitar la separación de etileno a partir de etano y metano. Complejos de metales y procedimientos híbridos de membrana similares, llamados membranas de transporte facilitado, se han descrito en la patente de EE.UU. 4.060.566 a nombre de Robert L. Yahnke y en la patente de EE.UU. 4.614.524 a nombre de Menahem A. Kraus.

45 Se han tomado en cuenta otras membranas para la separación de olefinas a partir de parafinas, como una alternativa a la destilación. Sin embargo, la separación es difícil mayormente debido a tamaños de moléculas y condensabilidad similares de los componentes que se desea separar. La membrana debe funcionar en un ambiente hidrocarbonado bajo condiciones de alta presión y temperatura, resultando con frecuencia en plastificación y puede causar pérdida de selectividad y/o velocidad de permeación. Dichas duras condiciones tienden a afectar adversamente la durabilidad y estabilidad en el rendimiento de la separación de muchos materiales de membrana. Es altamente deseable, un sistema de membrana con suficientemente alta selectividad olefina/parafina, alta productividad, y suficiente durabilidad en contacto a largo plazo con corrientes hidrocarbonadas bajo alta presión y temperatura.

55 La técnica está repleta de procedimientos para fabricar membranas que posean, tanto alta selectividad como altos flujos. Sin flujos suficientemente altos, las áreas de membrana requeridas serían tan grandes que harían que la técnica fuese poco económica. Es ahora bien conocido, que numerosos polímeros son mucho más permeables a gases polares (ejemplos incluyen H₂O, CO₂, H₂S y SO₂) que a gases no polares (N₂, O₂ y CH₄), y que los gases de pequeño tamaño molecular (He, H₂) permean más fácilmente a través de los polímeros que las moléculas grandes (CH₄, C₂H₆).

60 Sin embargo, incluso considerando estas dificultades, la utilización de separación por membrana ha ocupado un importante lugar en la tecnología química para usar en una amplia gama de aplicaciones. En los últimos 15 años, la separación de gases se ha convertido en una importante aplicación industrial de la tecnología de membrana. La tecnología basada en membranas para la producción de nitrógeno a partir de aire, la eliminación de dióxido de

carbono del gas natural y la purificación de hidrógeno, ahora ocupa cuotas significativas de los mercados para estos procedimientos.

5 Se han expuesto sistemas y materiales de membrana para separar hidrocarburos olefinicos a partir de una mezcla de hidrocarburos olefínicos y saturados, pero ninguno se puede conformar de manera fácil y económica en membranas que ofrezcan la combinación única de alta selectividad y durabilidad en condiciones de procesamiento industrial para proporcionar una viabilidad económica.

10 Por ejemplo, se han estudiado varios materiales de membrana inorgánicos y polímero/ materiales inorgánicos con buena selectividad propileno/propano. Sin embargo, la técnica anterior ha encontrado difícil fabricar estas membranas en forma de membranas industriales prácticas. De modo similar, las membranas de transporte facilitado de líquido han demostrado tener un rendimiento de separación positivo en el laboratorio, pero han sido difíciles de llevar a mayor escala, y han exhibido un rendimiento en declive en ambientes típicos de una corriente industrial de propileno/propano.

15 Las membranas de transporte facilitado de electrolito polimérico sólido, han mostrado que es posible su fabricación en forma de membranas de película fina más estables para la separación de etileno/etano. (Véase, Ingo Pinnau y L. G. Toy, "Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation", J. Membrane Science, 184 (2001) pp. 39-48). Sin embargo, estas membranas están severamente limitadas por su estabilidad química en el ambiente industrial de olefina/parafina.

20 Las membranas de fibra hueca de carbono han mostrado ser prometedoras en los ensayos de laboratorio ("Propylene/Propane Separation", información del producto de Carbon Membranes, Ltd., Israel), pero son vulnerables a la degradación causada por compuestos orgánicos condensables o agua presentes en las corrientes industriales. Asimismo, las membranas de carbono son frágiles y difíciles de conformar en módulos de membrana de relevancia comercial.

25 Las membranas basadas en polímeros gomosos tienen típicamente una selectividad olefina/parafina muy baja para una separación económicamente útil. Por ejemplo, Tanaka *et al.*, informan que la selectividad propileno/propano de gas único es de sólo 1,7 para una membrana de polibutadieno a 50°C. (K. Tanaka, A. Taguchi, Jianquiang Hao, H. Kita, K. Okamoto, J. Membrane Science 121 (1996) pp. 197-207) e Ito informa de una selectividad propileno/propano sólo ligeramente superior a 1,0 en caucho de silicona a 40°C. (Akira Ito y Sun-Tak Hwang, J. Applied Polymer Science, 38 (1989) pp. 483-490).

30 Las membranas basadas en polímeros vítreos tienen el potencial de proporcionar una selectividad olefina/parafina útilmente alta, debido a la difusividad preferencial de la olefina, la cual tiene menor tamaño molecular que la parafina.

35 Las películas de membrana de poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) exhibieron una selectividad propileno/propano de gas puro de 9,1 (Ito y Hwang, *Ibid.*). Ilinitich *et al.*, han informado sobre una selectividad superior (J. Membrane Science 98 (1995) pp. 287-290, J. Membrane Science 82 (1993) pp. 149-155 y J. Membrane Science 66 (1992) pp. 1-8). Sin embargo, la membrana mostró plastificación, lo más probable, debida a la presencia de hidrocarburos.

40 Las membranas de poliimida se han estudiado extensamente para la separación de gases. Lee *et al.*, (Kwang-Rae Lee y Sun-Tak Hwang, "Separation of propylene and propane by polyimide hollow-fiber membrane module", J. Membrane Science 73 (1992) pp. 37-45). El artículo describe una membrana de fibra hueca de una poliimida que exhibe una selectividad propileno/propano de gas mixto en el intervalo de 5-8 con baja presión de alimentación (2-4 bares).

45 Krol *et al.*, (J. J. Krol, M. Boerrigter, G. H. Koops, en "Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments", J. Membrane Science, 184 (2001) pp. 275-286) informan de una membrana de fibra hueca de una poliimida compuesta de dianhídrido bifeniltetracarboxílico y diaminofenilindano que exhibieron una selectividad propileno/propano de gas puro de 12. Sin embargo, esta membrana se plastificó incluso a menores presiones.

50 Muchas de estos métodos de la técnica anterior basados en membranas para la separación de propano/propileno utilizan un modo de pervaporación (alimentación líquida, permeado gaseoso) o modo de separación de gas (alimentación gaseosa, permeado gaseoso). En el modo pervaporación de funcionamiento, la alimentación líquida es "evaporada" a la corriente de permeado. El calor latente de vaporización es elevado y una gran disminución de temperatura acompaña la separación. La separación basada en pervaporación tiene similitudes con la refrigeración de propano. La alimentación a alta presión permea la membrana a baja presión. Este procedimiento es similar a la expansión de propano a través de una válvula de expansión en un sistema de refrigeración de propileno.

Un método matemático conveniente de describir la pervaporación es dividir la separación en dos etapas. La primera es evaporación de la alimentación líquida para formar una hipotética fase de vapor saturada en el lado de alimentación de la membrana. La segunda es la permeación de este vapor a través de la membrana al lado del permeado a baja presión de la membrana. Aunque realmente no tiene lugar ninguna evaporación en el lado de alimentación de la membrana durante la pervaporación, este enfoque es matemáticamente sencillo y es termodinámicamente equivalente al procedimiento físico.

En la pervaporación, la permeación transmembrana se induce típicamente manteniendo la presión en el lado del permeado más baja que la presión de vapor de la alimentación líquida. La presión del lado del permeado se puede reducir, por ejemplo, aplicando un vacío en el lado del permeado de la membrana, barriendo el lado del permeado para retirar de manera continua el vapor permeante, o enfriando la corriente de vapor del permeado para inducir la condensación. La alimentación también se puede calentar para elevar la presión de vapor en el lado de la alimentación o para al menos compensar parcialmente la caída de temperatura durante la permeación.

Ciertos problemas acompañan el uso de la pervaporación, a saber, y considerado típicamente como el más importante, la disminución de temperatura causa que la productividad de la membrana disminuya y además aumenta la selectividad de la membrana. Este es un problema inherente de la pervaporación. Es muy difícil suministrar suficiente calor en el sitio correcto (cara de la membrana) para mantener una temperatura constante. Como resultado, la productividad disminuye exponencialmente y el recuento de módulo llega a ser inaceptablemente alto. Además, la gran caída de temperatura de la alimentación a la membrana debida a la caída de presión con frecuencia condensa la alimentación.

Por lo menos una patente de la técnica anterior ha identificado que la temperatura tiene un efecto sobre el rendimiento de la membrana. La patente de EE.UU. 5.679.133 describe una membrana de polímero vítreo que funciona a temperaturas inferiores a aproximadamente 5°C para la separación de componentes de gas. La patente reivindica, en una realización, un método de permeación que comprende poner en contacto un primer lado de una membrana de separación de gas que comprende una región o capa discriminadora de un polímero vítreo, en donde para el polímero se excluye triacetato de celulosa, con la mezcla de gas al tiempo que se mantiene una diferencia de potencial químico desde primer lado de la membrana al segundo lado de la membrana, de manera que por lo menos un primer gas componente de la mezcla de gas permee selectivamente con respecto a por lo menos un segundo gas componente en la mezcla de gas, desde el primer lado de la membrana a través de la membrana al segundo lado de la membrana, ocurriendo el contacto a una temperatura de - 5°C o inferior, en donde la membrana que tiene una región vítrea se selecciona de manera que, cuando se usa una mezcla de 80 por ciento en moles de nitrógeno y 20 por ciento en moles de oxígeno como una alimentación a 30°C con una presión de 207 KPa (30 psia) sobre el primer lado de la membrana y un vacío inferior a 133 Pa (1 mm de Hg) sobre el segundo lado de la membrana, la permeabilidad de oxígeno en barreras es inferior a 2.000. Esta patente ilustra que las temperaturas inferiores a la ambiente se podrían utilizar en procedimientos de permeación.

La solicitud de patente de EE.UU. 2004/0182786 A1 describe un procedimiento para la preparación de propileno y propano, combinando una etapa de destilación fraccional con una o más etapas de separación a través de membranas selectivas permanentes sólidas.

La solicitud de patente de EE.UU. 2004/0000513 A1 describe una pluralidad de módulos de membrana dispuestos en un primer grupo de producto, un segundo grupo de producto y opcionalmente uno o más grupos intermedios, usados para recuperar de manera simultánea un producto permeado muy puro y un producto no-permeado deseado, a partir de una mezcla que contiene compuestos orgánicos. Se proporcionan ejemplos de separación de propileno/propano simulados por medio de un modelo informático. La realización preferida es un sistema de tres membranas con selectividad de propileno sobre propano. Las realizaciones describen una carga de alimentación bombeada (aproximadamente 70% de propileno y 30% de propano) en forma líquida a un vaporizador y luego a la primera membrana. El permeado que fluye a través, se comprime, enfría a 200°C y pasa a través de una segunda membrana. El permeado se recoge como una corriente que comprende más de 95% de propileno. El no-permeado de la primera membrana se pasa a una tercera membrana. El permeado procedente de la tercera membrana se comprime y se pasa de vuelta a través de la segunda membrana. El no-permeado procedente de la tercera membrana se recoge como un producto de propano.

La patente de EE.UU. 6.986.802 describe un dispositivo de membrana, que comprende múltiples membranas selectivas permanentes que son capaces de efectuar la separación de una mezcla de dos o más compuestos en una carga de alimentación, que cuando se somete a condiciones apropiadamente alteradas de temperatura y/o presión exhiben un punto de burbuja. La entalpía de la carga de alimentación se ajusta por medio de un intercambiador de calor. El índice de eficiencia de membrana del fluido no-permeado, cuando se extrae, está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5. El índice de eficiencia de membrana (MEI por sus siglas en inglés) se define como una relación de la diferencia entre la entalpía específica de la corriente de alimentación que entra en el dispositivo de membrana y una entalpía específica del efluente fluido no-permeado con respecto a la diferencia entre la entalpía específica de la corriente de alimentación y la entalpía específica de punto de burbuja del

fluido no-permeado a la presión y composición del producto no-permeado. A un MEI de uno, el no-permeado se describe como un líquido en su punto de burbuja.

5 La patente de EE.UU. 7.070.694 describe un aparato que comprende una columna de destilación fraccional y uno o más dispositivos de membrana, que utilizan membranas selectivas permanentes sólidas. Los procedimientos se consideran adecuados para usar en la recuperación simultánea de un producto permeado muy puro, una corriente de no-permeado deseada y uno o más productos destilados a partir de una mezcla de fluidos que contiene por lo menos dos compuestos de diferentes temperaturas de punto de ebullición. La patente describe el efecto de refrigeración producido por una membrana, cuando se produce un permeado a baja presión a partir de una carga de alimentación a alta presión. Esto es debido al efecto de Joule-Thompson. La patente expresa además la necesidad de la incorporación de aparatos de membrana de calor integrado con separaciones de membrana dirigidas por presión.

10 Sin embargo, estos diversos enfoques de la técnica anterior requieren excesivos costes de capital y una multitud de módulos de membrana. Por consiguiente, existe la necesidad en el campo de la técnica de una membrana y/o sistema de membrana mejorados para la separación de propileno y propano que use menos módulos de membrana y requieran un menor coste de capital.

15 La presente invención proporciona un método para separar corrientes orgánicas no ideales. Para los fines de la patente, la condición no ideal se define por la incapacidad de la ley de gas ideal de describir el comportamiento de PVT (presión volumen temperatura) del gas. La condición no ideal de los gases orgánicos aumenta con el peso molecular: metano es más ideal que etano, etano es más ideal que propano; propano es más ideal que butano y/o similares. La separación basada en membrana de gases orgánicos no-ideales lleva a una disminución de la temperatura durante la separación. El cambio de temperatura aumenta con el aumento de la condición no ideal de la corriente. El cambio de temperatura surge debido a la reducción de presión del gas permeado, desde la presión de alimentación a la presión del permeado. Este cambio de temperatura se puede obtener mediante el procedimiento de expansión de Joule-Thompson (dT/dP)_H. La presente invención proporciona un medio para minimizar la caída de temperatura durante la separación de gases. Este método es particularmente útil en la separación de compuestos orgánicos, en donde el procedimiento de permeación causa una significativa caída de temperatura. Esta invención es particularmente aplicable a la separación de corrientes orgánicas, más particularmente de propileno y propano, en donde se eliminan muchos aspectos negativos de la separación basada en membrana de propileno y propano.

20 Los actuales sistemas y métodos permiten la separación basada en membrana de propileno y propano, sin un gran cambio de temperatura dentro o en la superficie del separador de membrana, permitiendo por tanto retirar una corriente de permeado y una corriente de residuo a, o a aproximadamente, la temperatura de la corriente de alimentación. El funcionamiento casi isotérmico simplifica grandemente el diseño y el funcionamiento del sistema.

25 La invención se refiere a un procedimiento para la separación basada en membrana de propano y propileno, según la reivindicación 1. Para describir la manera en la que se obtiene lo expuesto anteriormente y otras ventajas y objetos de la invención, se proporciona una descripción más particular de la invención antes descrita brevemente por referencia a realizaciones específicas de la misma, las cuales se ilustran, en las figuras anexas. Entendiendo que estas figuras sólo ilustran realizaciones típicas de la invención y, por lo tanto, no se deben de considerar limitativas de su alcance, la invención se describirá con detalle y especificidad adicional, a través del uso de las figuras anexas en las que:

30 La Figura 1, es una ilustración de un diagrama de flujo que muestra una columna de destilación de la técnica anterior para la separación de propileno y propano.

La Figura 2, es una ilustración de un diagrama de flujo según la técnica anterior, que muestra una realización del actual sistema y/o método que usa un enfoque de separación por membrana generalmente atérmica aplicado a una separación de propileno/propano.

35 La Figura 3, es una ilustración de un diagrama de flujo según la invención.

La Figura 4, es una ilustración de una realización alternativa de un diagrama de flujo que muestra una realización del actual sistema y/o método.

La Figura 5, es una tabla que ilustra la condensación y cambio de temperatura a diversas presiones de funcionamiento en la separación de propileno.

40 Las siguientes definiciones y explicaciones suponen y pretenden ejercer control en cualquier construcción futura, a menos que se modifique claramente y sin ambigüedad en la siguiente descripción o cuando la aplicación del significado convierte a cualquier construcción irrelevante o esencialmente irrelevante. En los casos en donde la construcción del término lo convierte en irrelevante o esencialmente irrelevante, la definición debe obtenerse del

diccionario Webster, 3ra edición. Las definiciones y/o interpretaciones no se deben de incorporar partiendo de otras solicitudes de patente, patentes, o publicaciones, relacionadas o no, a menos de que se indique específicamente en esta especificación o si la incorporación es necesaria para mantener su validez.

5 Los ejemplos de descripciones y/o realizaciones no limitativas de membranas de separación de propano/propileno que se pueden usar con diversas realizaciones de la presente invención, se describen en las patentes de EE.UU. 4.374.657, 4.444.571, 4.857.078, 4.952.751, 4.978.430, 5.057.641, 5.273.572, 5.326.385, 5.679.133, 6.187.196, 6.187.987, 6.517.611, 6.986.802, 6.693.018, 7.025.804 y 7.070.694, cuyos contenidos se incorporan en su totalidad en la presente memoria por referencia, como si se hubieran presentado en la misma. En general, es posible usar cualquier aparato de membrana en la separación de propileno y propano en las diversas realizaciones de la presente invención con diversos grados de rendimiento, como será fácilmente evidente para el experto en la técnica.

Como se usa en la presente memoria, un "fluido" es una sustancia continua y amorfa cuyas moléculas se mueven libremente entre sí y que tiene la tendencia a adoptar la forma de su recipiente, por ejemplo, un líquido o un gas.

15 Como se usa en la presente memoria, "aparato de membrana" significa y se refiere a membranas de lámina plana, membranas de lámina plana enrolladas en espiral, laminas en tubo, membranas tubulares, membrana de fibra hueca, y/o otras membranas usadas comúnmente en la industria.

Como se usa en la presente memoria, "RGP" significa y se refiere a propileno calidad refinería. El propileno calidad refinería es nominalmente 70% de propileno con propano como el otro componente principal. La composición de propileno RGP varía ampliamente. Para los fines de esta invención RGP puede variar de 50% a 90%

20 Como se usa en la presente memoria, "CGP" significa y se refiere a propileno calidad química. El propileno calidad química es nominalmente 93% de propileno con propano como el otro componente principal. El contenido de propileno del CGP puede ser superior a 93% pero es típicamente inferior a 99% de propileno.

25 Diversas realizaciones de la presente invención tienen amplia aplicabilidad en el campo de la técnica de sistemas y métodos para la separación de propileno y propano. En esta descripción se analizará la aplicación de la mejoras de la presente invención, puesto que esta se refiere principalmente a un sistema basado en membranas para la separación de propileno y propano, en donde el fluido de alimentación es posible que sea un líquido y las corrientes de producto producidas es posible que sean líquidas.

Exceptuando en los ejemplos de funcionamiento, o donde se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades de los componentes usados en la presente memoria, se deben de entender como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

30 En general, diversas realizaciones de un sistema de la presente invención comprende al menos un primer aparato de membrana, una bomba y un evaporador, para producir un producto de CGP y un producto de propano a partir de una corriente de alimentación que comprende propileno y propano, tal como, pero no limitada a, una carga de alimentación de RGP. Más específicamente, en una realización de la presente invención, se introduce una alimentación líquida que comprende propileno y propano en una realización de un sistema de la presente invención y se extrae un producto de propileno purificado y un producto de propano enriquecido.

En la presente invención, se eliminan muchos de los aspectos negativos de la separación basada en membranas de una corriente fluida no ideal. En diversas realizaciones de este procedimiento, la alimentación se bombea o comprime inicialmente a una presión relativamente alta. Un factor para la selección de una presión para la alimentación es de manera que se minimice el coeficiente de Joule Thompson.

40 A continuación, se vaporiza la corriente de alimentación presurizada. La vaporización de la corriente tras la presurización reduce el calor requerido para la vaporización con respecto a la vaporización previa a la presurización. Esto es debido al hecho de que el calor de vaporización disminuye con el aumento de la presión. La presurización de la alimentación tiene beneficios adicionales. Una presión más elevada reduce el número total de membranas (es decir, el número de membranas requerido). Una presión más elevada aumenta la relación de presión (es decir, la presión de alimentación a la membrana dividida por la presión del permeado procedente de la membrana). Una mayor relación de presión mejora el rendimiento de la separación, en diversas realizaciones.

50 En diversas realizaciones de este procedimiento, la porción de no-permeado de la corriente de alimentación se puede condensar o al menos condensar parcialmente durante la separación. Puesto que la porción de no-permeado se condensa, se convierte en calor. Esto se denomina comúnmente calor de condensación. La evolución del calor al menos parcialmente compensa la reducción de temperatura creada por el procedimiento de permeación, para mantener la temperatura del separador de membrana esencialmente constante. A través de la optimización de la presión de alimentación, la separación se puede realizar esencialmente de manera atérmica, es decir, que

permanece a una temperatura esencialmente constante. Sin embargo, diversas realizaciones de la presente invención permiten algún cambio de temperatura, de manera que la separación no es esencialmente atérmica.

Ahora con respecto a la Figura 2, se describe una ilustración de una realización de un sistema de la técnica anterior para la separación de propileno y propano. El sistema 2 comprende diversos elementos, tales como, pero no se limitan a, la bomba 5, el intercambiador de calor 15 y la primera membrana 25. Estos elementos están interconectados por cualquier medio común de conexión en la técnica, tal como, pero no limitado a, tubería o tuberías, tubos, válvulas, y/o similares. Por ejemplo, en la Figura 2, una tubería introduce el fluido de alimentación 1 en la bomba 5, una tubería transporta el fluido de alimentación presurizado 10 al intercambiador de calor 15; una tubería transporta la al menos parcialmente gaseosa alimentación 20 a la primera membrana 25. Desde la primera membrana 25, una tubería transporta una corriente de propileno enriquecida 30 y/o una tubería transporta una corriente de propano enriquecida 40.

En una realización de funcionamiento del sistema 2, una carga de alimentación o corriente de alimentación que comprende al menos propileno y propano se introduce o inyecta en el sistema 2. En una realización, la corriente de alimentación es propileno calidad refinería (RGP) que comprende aproximadamente 70% de propileno. Sin embargo, es posible y aceptable el RGP que comprende otras concentraciones de propileno. En general, se puede usar cualquier carga de alimentación que comprenda cualquier concentración de propano y propileno en diversas realizaciones de la presente invención.

Como se describe, la corriente de alimentación 1 se bombea a presión en la bomba 5. En diversas realizaciones, la presión a la que se bombea la corriente de alimentación 1 es de aproximadamente 2.069 kPa (300 psia) a aproximadamente 4.826 kPa (700 psia) antes de su introducción en la membrana 25. En una realización, la presión a la que se bombea la corriente de alimentación 1 es de aproximadamente 2.069 kPa (300 psia) a aproximadamente 4.136 kPa (600 psia) antes de su introducción en la membrana 25. En una realización alternativa, la presión a la que se bombea la corriente de alimentación 1 es de aproximadamente 2.758 kPa (400 psia) a aproximadamente 3.447 kPa (500 psia) antes de su introducción en la membrana 25. Realizaciones adicionales de una corriente de alimentación 1 son gas o al menos parcialmente gas y la presión se eleva por compresión.

La membrana 25 es selectiva para propileno sobre propano. En general, se puede usar cualquier membrana capaz de efectuar una separación de propileno/propano. En diversas realizaciones, son preferidas las membranas capaces de funcionar en un ambiente hidrocarbonado condensante y efectuar una separación de propileno/propano. Un ejemplo de una membrana capaz de funcionar en un ambiente hidrocarbonado condensante es una membrana de poliimida, y en particular una membrana de poliimida fabricada a partir de polímeros comercializados con el nombre comercial P84 o P84HT de HP Polymers GmbH. Las membranas preferidas de P84 o P84HT se describen en la patente de EE.UU. 7.018.445, titulada "*Polyimide blends for gas separation membranas*", y la solicitud de patente de EE.UU. titulada "*Improved separation membrane by controlled annealing of polyimide polymers*", presentada a trámite el 2 de Marzo de 2005. Las descripciones de estas solicitudes se incorporan en su totalidad en la presente memoria mediante esta referencia.

En general, la selectividad propileno/propano de la membrana para el propileno debería ser de al menos aproximadamente 3,0 a aproximadamente 20,0. En una realización, la selectividad de propileno es de aproximadamente 6,0 a aproximadamente 15,0. En una realización alternativa, la selectividad de propileno es de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 13,0. En aún otra realización alternativa, la selectividad de propileno es de aproximadamente 10,0 a aproximadamente 12,0.

En una realización alternativa, la selectividad propileno/propano de la membrana debería ser de al menos aproximadamente 2,5 para el propileno. En una realización alternativa, la selectividad de propileno es superior a aproximadamente 6,0. En una realización alternativa, la selectividad de propileno es superior a aproximadamente 8,0. En aún otra realización alternativa, la selectividad de propileno es superior a aproximadamente 10,0.

La corriente de no-permeado 30 saldrá de la membrana 25 a aproximadamente la temperatura a la que entró la corriente 20 en la membrana 25. Sin embargo, debido al efecto refrigerante de la membrana 25, cabe esperar que la corriente 40, en diversas realizaciones, sea más fría que la corriente 20. Cualquiera o ambas corrientes 30 y/o corriente 40 se pueden procesar posteriormente como se desee. Otras realizaciones describirán diversos procedimientos adicionales.

En una realización, la corriente de permeado, enriquecida de propileno, pasará de la membrana 25 y se recogerá como un producto. En una realización, la pureza de la corriente 30 es de al menos aproximadamente 93% de propileno. Sin embargo, en diversas realizaciones, la pureza puede variar según se haya diseñado. En una realización, el producto de propileno extraído se usa como un producto de CGP. En diversas realizaciones, es posible recoger un producto gaseoso.

En diversas realizaciones alternativas, el porcentaje de recuperación de propileno es de aproximadamente 50% a aproximadamente 99%. En una realización alternativa, el porcentaje de recuperación de propileno es de aproximadamente 75% a aproximadamente 99%. En una realización alternativa, el porcentaje de recuperación de propileno es de aproximadamente 85% a aproximadamente 99%.

- 5 En diversas realizaciones, el porcentaje de recuperación de propano es de aproximadamente 75% a aproximadamente 99. En una realización alternativa, el porcentaje de recuperación de propano es de aproximadamente 80% a aproximadamente 92%.

10 Ahora con respecto a la Figura 3, se describe una ilustración de una realización alternativa de un sistema de la presente invención para la separación de propileno y propano. El sistema 300 comprende diversos elementos, tales como, pero no limitados a, la bomba 315, el intercambiador de calor 325, la primera membrana 335, la segunda membrana 345, el primer compresor 395, el segundo compresor 365, el primer evaporador 325 y el primer condensador 375.

15 Estos elementos están interconectados por cualquier medio común de conexión en la técnica, tal como, pero no limitado a, tubería o tuberías, tubos, válvulas, y/o similares. Por ejemplo, en la Figura 3, una tubería introduce el fluido de alimentación 301 en la bomba 315, una tubería transporta el fluido de alimentación presurizado 320 al primer intercambiador de calor 325; una tubería transporta la al menos parcialmente gaseosa alimentación 330 a la primera membrana 335. Desde la primera membrana 335, una tubería transporta la corriente de no-permeado 340 y/o una tubería transporta una corriente enriquecida de propileno 390.

20 Se transporta la corriente 390 al primer compresor 395 y se transporta como una corriente de propileno a alta presión 397. La corriente 397 se puede recoger como un producto, enviar para posterior procesamiento, usar en cualquier otra parte del procedimiento, y/o similares.

25 Típicamente, en la corriente 340 se agota el propileno en comparación con la corriente 330. Sin embargo, es posible que un componente importante de la corriente sea propileno. En una realización, la corriente 340 se transporta a la segunda membrana 345. La segunda membrana 345 es selectiva para propileno sobre propano, de manera que se extrae una corriente enriquecida de propano 350 y se extrae una corriente enriquecida de propileno 360.

30 En general, la selectividad propileno/propano de la membrana para el propileno debería ser de al menos aproximadamente 3,0 a aproximadamente 20,0. En una realización, la selectividad de propileno sobre propano es de aproximadamente 6,0 a aproximadamente 15,0. En una realización alternativa, la selectividad de propileno sobre propano es de aproximadamente 8,0 a aproximadamente 13,0. En aún otra realización alternativa, la selectividad de propileno sobre propano es de aproximadamente 10,0 a aproximadamente 12,0.

35 En una realización alternativa, la selectividad propileno/propano de la membrana debería ser superior a al menos aproximadamente 3,0. En una realización alternativa, la selectividad de propileno sobre propano es superior a aproximadamente 6,0. En una realización alternativa, la selectividad de propileno sobre propano es superior a aproximadamente 8,0. En aún otra realización alternativa, la selectividad de propileno sobre propano es superior a aproximadamente 10,0.

La corriente de no-permeado 340 saldrá de la membrana 335 a aproximadamente la temperatura a la que entró la corriente 330 en la membrana 335. Sin embargo, debido al efecto refrigerante de la membrana 335, cabe esperar que la corriente 350, en diversas realizaciones, sea más fría que la corriente 330.

40 La corriente de permeado 360, enriquecida de propileno, pasará desde la membrana 345 al interior de un segundo compresor 365. A continuación, la corriente a alta presión 370 se transporta al condensador 375, en donde es posible inyectar una corriente enriquecida de propileno líquida en la corriente 1, formando una corriente combinada 310.

45 Ahora con respecto a la Figura 4, se describe una ilustración de una realización alternativa de un sistema de la presente invención para la separación de propileno y propano. El sistema 400 comprende diversos elementos, tales como, pero no limitados a, la bomba 415, el primer intercambiador de calor 425, la primera membrana 435, la segunda membrana 445, el primer compresor 465 y el primer condensador 475.

La primera membrana 435 y la segunda membrana 445 tienen la capacidad de construirse/formarse para que sean selectivas para una variedad de componentes. En una realización, la membrana 435 y la membrana 445 son selectivas para propileno sobre propano.

50 Otras realizaciones comprenden además membranas adicionales según se desee. Asimismo, se pueden usar diferentes disposiciones de intercambiadores de calor, evaporadores, compresores y condensadores dentro de las

líneas generales de la presente invención. La adición de otra membrana permite mejorar la pureza del propileno sin la necesidad de mejorar o modificar la estructura de la membrana, es decir, la selectividad de la membrana y/o similares. En una realización, añadir al menos una membrana adicional aumenta la pureza del propileno hasta el 99%.

5 **Ejemplos**

Se ha descubierto que una mayor presión reduce el recuento de módulo y a una mayor relación de presión (presión de alimentación a la membrana dividida por la presión del permeado desde la membrana) mejora el rendimiento de la separación. Además, la evolución del calor por la condensación del fluido de la alimentación del procedimiento, ayuda a mantener la temperatura constante y reduce el coste de capital y coste operacional del sistema.

10 Se ha encontrado que los sistemas de separación de gas tradicionales requieren 95% más de membranas, 12% más de caballos de potencia y 9,5% más de energía para procesar el RGP que las realizaciones del actual procedimiento de la invención. El actual procedimiento de la invención, usa 1/3 más de caballos de potencia en la bomba que el enfoque tradicional de separación de gas.

15 Con respecto a la Figura 5, ilustra el efecto de variar la presión de una alimentación de gas en la realización de una membrana de separación de propileno, propileno calidad refinería (RGP), a una temperatura de 90°C sobre la temperatura del gas permeado y la proporción vapor/líquido (V/L) asociada del gas permeado. Los resultados indican que las presiones de alimentación entre aproximadamente 2.758 kPa (400 psia) y aproximadamente 3.447 kPa (500 psia) (2,76e+3 kPa a 3,45e+3 kPa) producen un permeado sustancialmente líquido, sin una caída significativa de la temperatura.

20 La aplicación de estos conceptos se ilustra en los siguientes ejemplos. Para cada uno de estos ejemplos, se presume una membrana con una selectividad de propileno a propano de 11.

Ejemplo 1

25 Se realizó una simulación basada en el sistema ilustrado en la Figura 2. La finalidad de este sistema es la recuperación de propileno de mayor pureza. El sistema incorpora una membrana (25) con selectividad de propileno a propano de 11. Ahora con respecto a la Figura 2, se describe un ejemplo de un sistema de la presente invención para la separación de propileno y propano. Se introduce una alimentación de 3.540 Nm³/h (3 MMscfd) a 1.379 kPa (200 psia) y 30°C en el sistema 2. La bomba 5 presuriza la corriente 3.447 kPa (500 psia). El evaporador (15) vaporiza la alimentación alcanzando una temperatura máxima de 90°C. La membrana (25) con una selectividad inherente de propileno a propano de 11, se usa para separar la alimentación en un producto enriquecido de propileno (40) y un producto enriquecido de propano (30). El producto de propileno se recupera con 93% de pureza de propileno a 276 kPa (40 psia). La recuperación de propileno es de 70%. La pureza del propano es de 57% y la recuperación del propano es de 88%. La bomba para este sistema requiere 44 kW y el evaporador (intercambiador de calor) requiere 662 kW. La Tabla 1, enumera las diversas propiedades de las corrientes para el Ejemplo 1.

Tabla 1: Propiedades de las corrientes para el Ejemplo 1

Nº de corriente	1	10	20	30	40
T (°C)	30	33	95	77	77
P (en kPa) (1 Pa = 6894 psia)	1.379	3.447	3.447	276	3.440
V/L	0	0	1	1	0,8
Caudal en Nm ³ /h (1 MMscfd = 1.180 Nm ³ /h)	3.540	3.540	3.540	1.888	1.652
% de propileno	70	70	70	93,1	43
% de propano	30	30	30	6,9	57

35

Ejemplo 2

40 Se realizó también una simulación basada en el sistema ilustrado en la Figura 3. El sistema es capaz de una alta recuperación de propileno de pureza aumentada y una alta recuperación de propano de pureza aumentada. Se introduce una alimentación de 3.540 Nm³/h (3 MMscfd) a 1.379 kPa (200 psia) y 30°C en el sistema representado en la Figura 2. La bomba (315) presuriza la corriente a 3.447 kPa (500 psia). El evaporador (intercambiador de calor) (325) vaporiza la alimentación alcanzando una temperatura máxima de 90°C. La membrana (335) separa la alimentación en un producto enriquecido de propileno a 276 kPa (40 psia) (390). El producto de propileno se

ES 2 492 517 T3

5 comprime a una presión de alimentación del sistema mediante el compresor (395). La corriente de no-permeado (340) se recalienta a 90°C y se procesa luego mediante la membrana (335) obteniéndose un producto de propano al 95% (50) y una corriente enriquecida de propileno a baja presión. La corriente 360 se comprime por medio del compresor (364) y, a continuación, se condensa por medio del condensador (375). La corriente resultante se combina con la alimentación (301). La corriente combinada se alimenta al sistema de membrana. Un sistema basado en la Figura 3, es capaz de producir 93% de propileno con 98% de recuperación y 95% de producto de propano con 83% de recuperación. Los requisitos de energía para el sistema son como sigue.

Bomba (315): 13,8 kW

Evaporador (intercambiador de calor) (325): 921 kW

10 Condensador (375): 344 kW

Compresor (365): 96 kW

Compresor (395): 175 kW

La Tabla 2 enumera las diversas propiedades de las corrientes para el Ejemplo 2.

15 Comparado con el Ejemplo 1, el actual sistema aumenta la recuperación de propileno y produce una corriente de propano de alta pureza.

Tabla 2: Propiedades de las corrientes para el Ejemplo 2

Nº de corriente	301	320	330	390	340	341	350	360
T(°C)	30	33	90	80	80	90	35	35
P (en kPa) (1 Pa = 6.894 psia)	1.379	3.447	3.447	276	3.440	3.440	344	207
V/L	0	0	1	1	0,8	1	0,5	1
Caudal en Nm ³ /h (1 MMscfd = 1.180 Nm ³ /h)	3.540	4.921	4.921	2.620	2.301	2.301	932	1.369
% de propileno	70	69,8	69,8	93,1	43	43	4,9	69,7
% de propano	30	30,2	30,2	6,9	57	57	95,1	30,3

Ejemplo 3

20 Se realizó también una simulación basada en el sistema ilustrado en la Figura 4. El sistema es capaz de una alta recuperación de propileno de pureza aumentada y una alta recuperación de propano de pureza aumentada y eliminación del compresor de producto de propileno. Se introduce una alimentación de 3.540 Nm³/h (3 MMscfd) a 1.379 kPa (200 psia) y 30°C en el sistema representado en la Figura 3. La bomba (415) presuriza la corriente a 3.447 kPa (500 psia). El evaporador (325) vaporiza la alimentación alcanzando una temperatura máxima de 90°C. La membrana (435) separa la alimentación en un producto enriquecido de propileno a 1.379 kPa (200 psia) (490).
 25 No se requiere compresión para lograr una presión de alimentación del sistema. La corriente de no-permeado (340) se recalienta a 90°C y se procesa posteriormente mediante la membrana (435) obteniéndose un producto de propano al 95% (50) y una corriente enriquecida de propileno a baja presión. La corriente 460 se comprime por medio del compresor (465) y, a continuación, se condensa por medio del condensador (475). La corriente resultante se combina con la alimentación (301). La corriente combinada se alimenta al sistema de membrana.

30 Un sistema basado en la Figura 3, es capaz de producir 93% de propileno con 98% de recuperación y 95% de un producto de propano con 83% de recuperación. Los requisitos de energía para el sistema son como sigue.

Bomba (315): 18 kW

Evaporador (intercambiador de calor) (325): 1.210 kW

Condensador (375): 737 kW

35 Compresor (365): 203 kW

ES 2 492 517 T3

El Ejemplo 3 muestra idéntico rendimiento al Ejemplo 2, sin la necesidad de compresión del producto de propileno.

Tabla 4: Propiedades de las corrientes para el Ejemplo 3

Nº de corriente	401	420	430	490	440	441	450	460
T(°C)	30	32	90	82	82	90	35	35
P (en kPa) (1 Pa = 6.894 psia)	1.379	3.447	3.447	276	3.440	3.440	3.440	207
V/L	0	0	1	1	0,8	1	0,5	1
Caudal en Nm ³ /h (1 MMscfd = 1180 Nm ³ /h)	3.540	6.478	6.478	2.596	3.859	3.859	920	2.938
% de propileno	70	76,29	76,29	93,1	63,7	63,7	4,9	82,1
% de propano	30	23,71	23,71	6,9	36,3	36,3	95,1	17,8

5 Las realizaciones descritas se deben de considerar en todos los aspectos sólo ilustrativas y no restrictivas. Por lo tanto, el alcance de la invención se indica más bien a través de las reivindicaciones anexas que a través de la descripción anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la separación de propano y propileno basada en membranas, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 5 - Alimentar una corriente de alimentación de propileno calidad refinería (301,401), la cual es un fluido de alimentación de 50% a 90% de propileno con propano como el componente principal, a la bomba (315,415), por lo que se produce una corriente de alimentación presurizada (320, 420);
- 10 - Transportar dicha corriente de alimentación presurizada de propileno calidad refinería (320, 420) a un intercambiador de calor (325, 425), por lo que se produce una alimentación al menos parcialmente gaseosa (330, 430);
- 15 - Alimentar dicha alimentación al menos parcialmente gaseosa (330, 430) que comprende propileno y propano a la primera membrana (335, 435), comprendiendo dicha primera membrana un puerto de alimentación, un puerto de residuo y un puerto de no-permeado, a una temperatura en el punto de rocío de propileno y a una presión entre 2.758 kPa y 4.136 kPa, teniendo dicha primera membrana una selectividad de propileno a propano superior a 10, por lo que al menos una porción de una primera corriente de no-permeado (340) se condensa sobre dicha primera membrana;
- Extraer una primera corriente enriquecida de propileno de permeado (390, 490), en donde dicha corriente de permeado se extrae a la misma temperatura que dicha corriente de alimentación.
- 20 - Transportar opcionalmente dicha corriente enriquecida de propileno (390) a un primer compresor (395), por lo que se produce una corriente de propileno con mayor presión (397);
- 25 - Alimentar dicha corriente de no-permeado (340, 440) a la segunda membrana (345, 445), comprendiendo dicha segunda membrana un puerto de alimentación, un puerto de residuo y un puerto de no-permeado, a una temperatura en el punto de rocío de propileno y a una presión entre 2.758 kPa y 4.136 kPa, teniendo dicha segunda membrana una selectividad de propileno a propano superior a 10, por lo que al menos una porción de una corriente enriquecida de propano de no-permeado (350, 450) se condensa sobre dicha segunda membrana;
- Extraer una segunda corriente enriquecida de propileno de permeado (360, 460), en donde dicha segunda corriente enriquecida de propileno de permeado se extrae a la misma temperatura que la corriente de alimentación,
- 30 - Presurizar dicha segunda corriente enriquecida de propileno (360, 460) en el interior de un segundo compresor (365, 465), por lo que se produce una segunda corriente enriquecida de propileno con mayor presión (370, 470);
- Transportar dicha segunda corriente enriquecida de propileno con mayor presión (370, 470) a un condensador (375, 475), por lo que se produce una corriente enriquecida de propileno líquida (380, 480) y
- 35 - Combinar dicha corriente enriquecida de propileno líquida (380, 480) con dicha corriente de alimentación (301, 401) formando una corriente combinada (310, 410).

2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de condensar dicha primera corriente de permeado (390, 490).

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde se recupera propileno de una pureza superior a 93%.

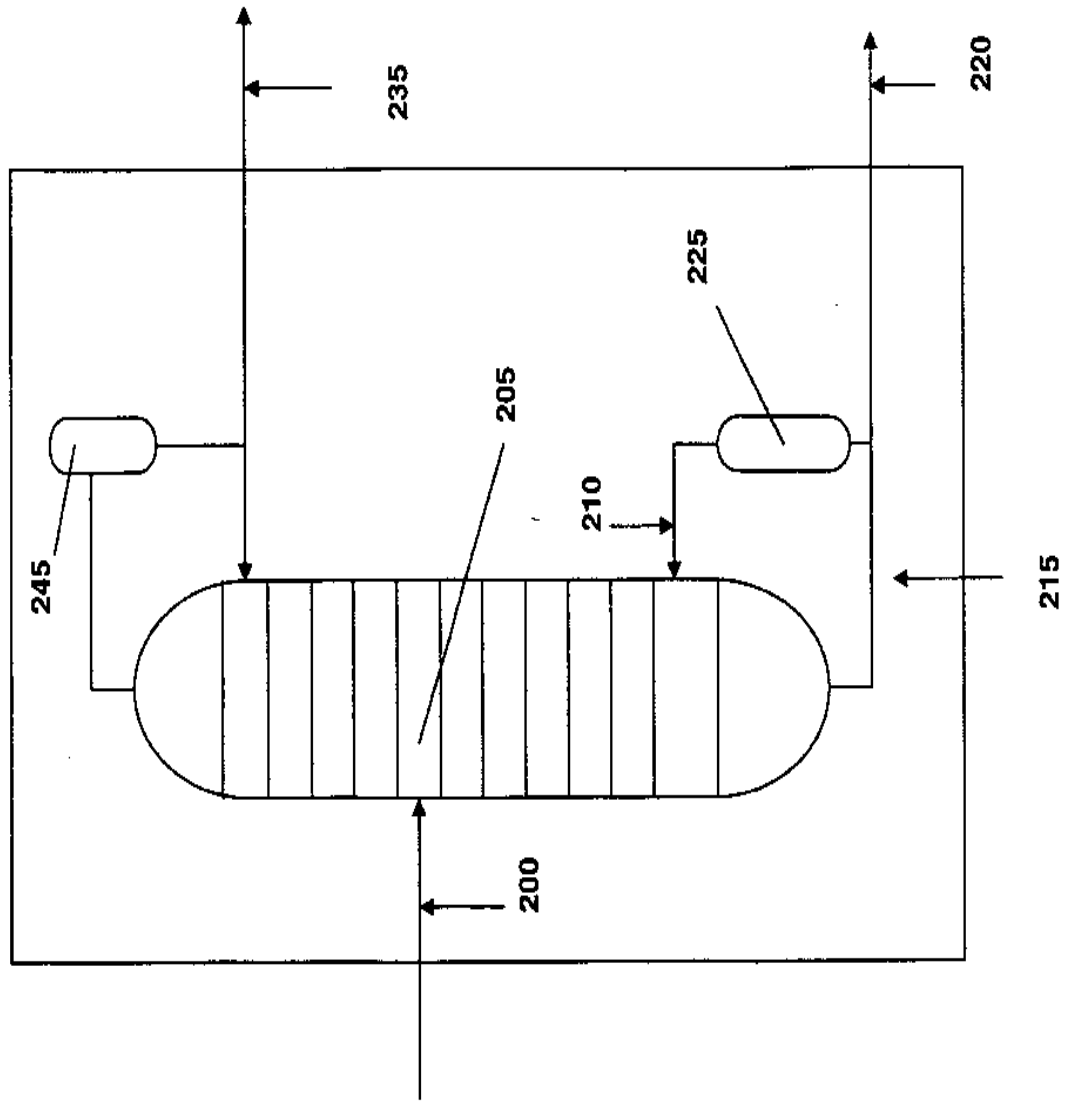
40 **4.** El procedimiento según la reivindicación 1, en donde se recupera propano de una pureza de al menos 95%.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, en donde la corriente de producto de propano se recoge como un líquido o como una corriente de dos fases gas/líquido que tiene una pureza de propano de al menos 95%.

6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha corriente de alimentación comprende 70% de propileno.

45

FIGURA 1



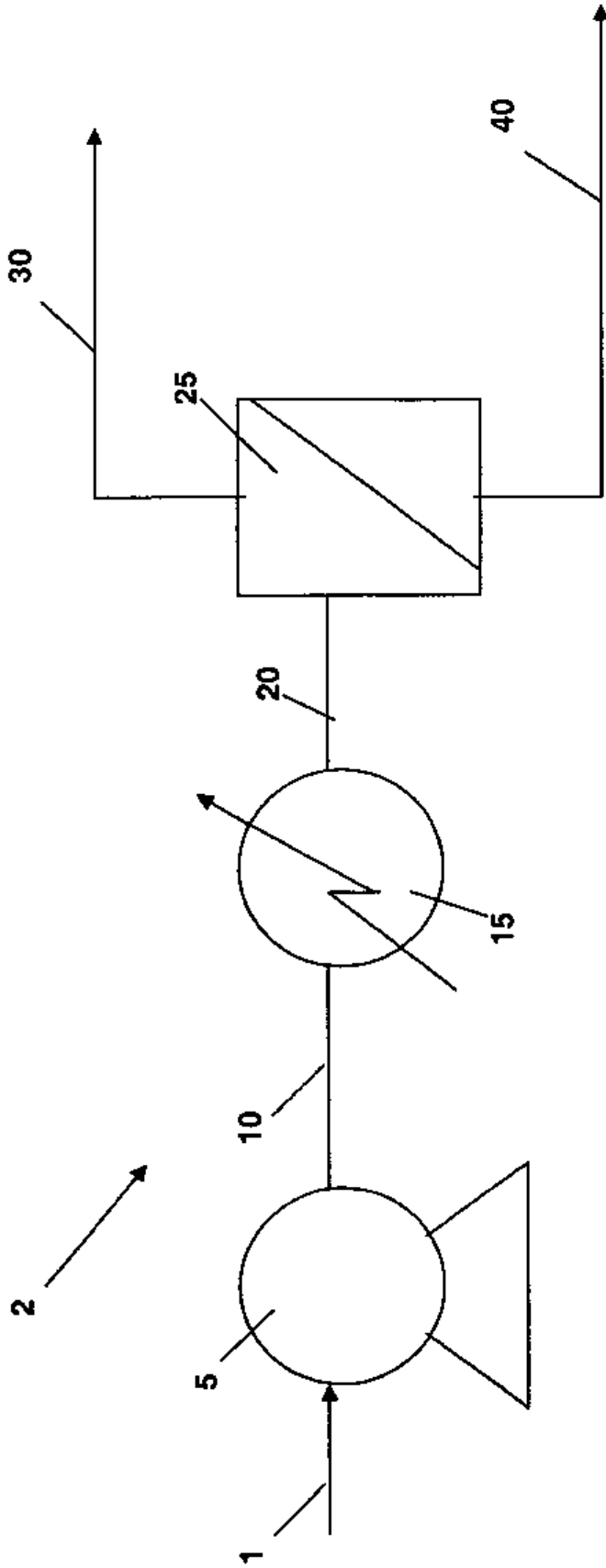


FIGURA 2

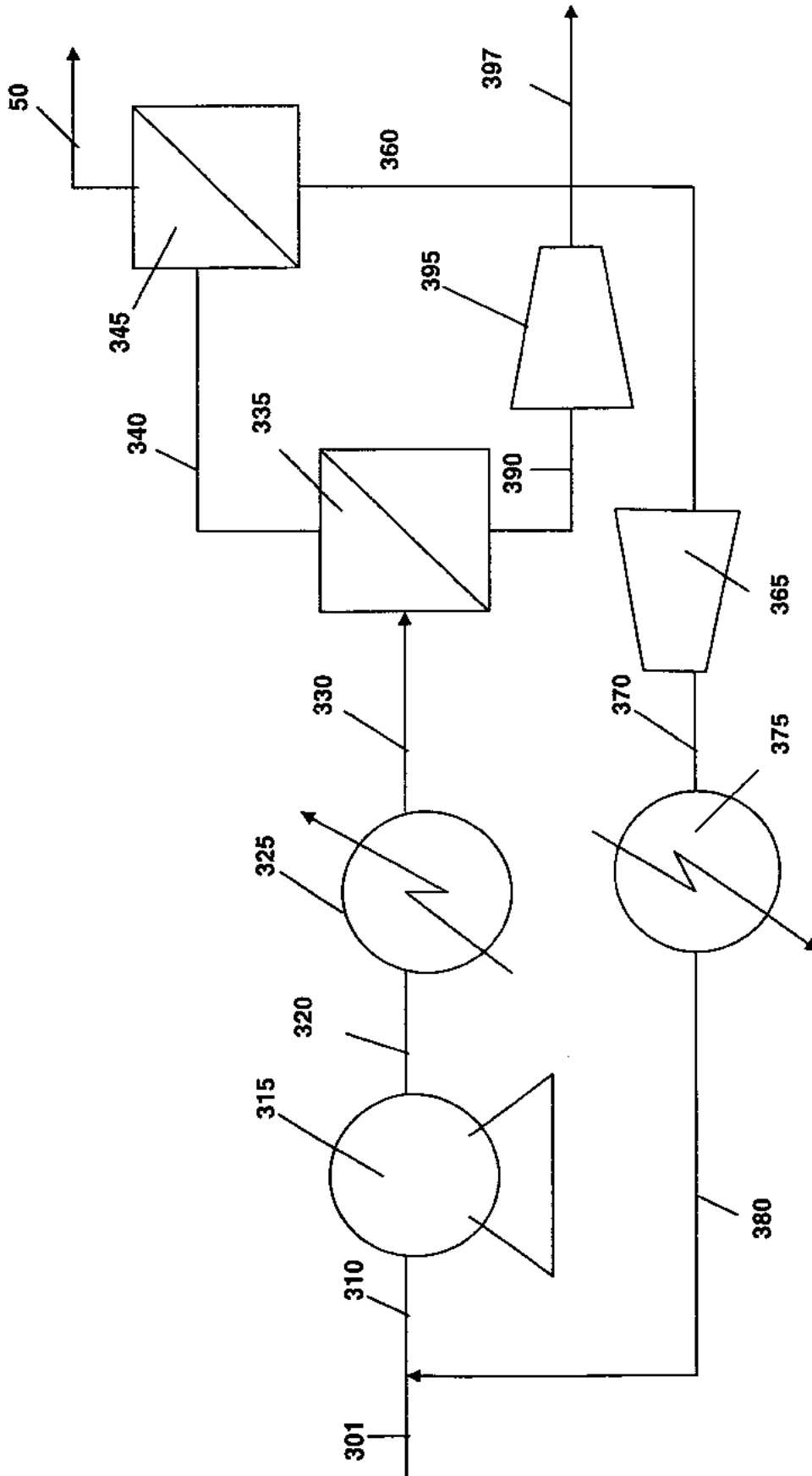


FIGURA 3

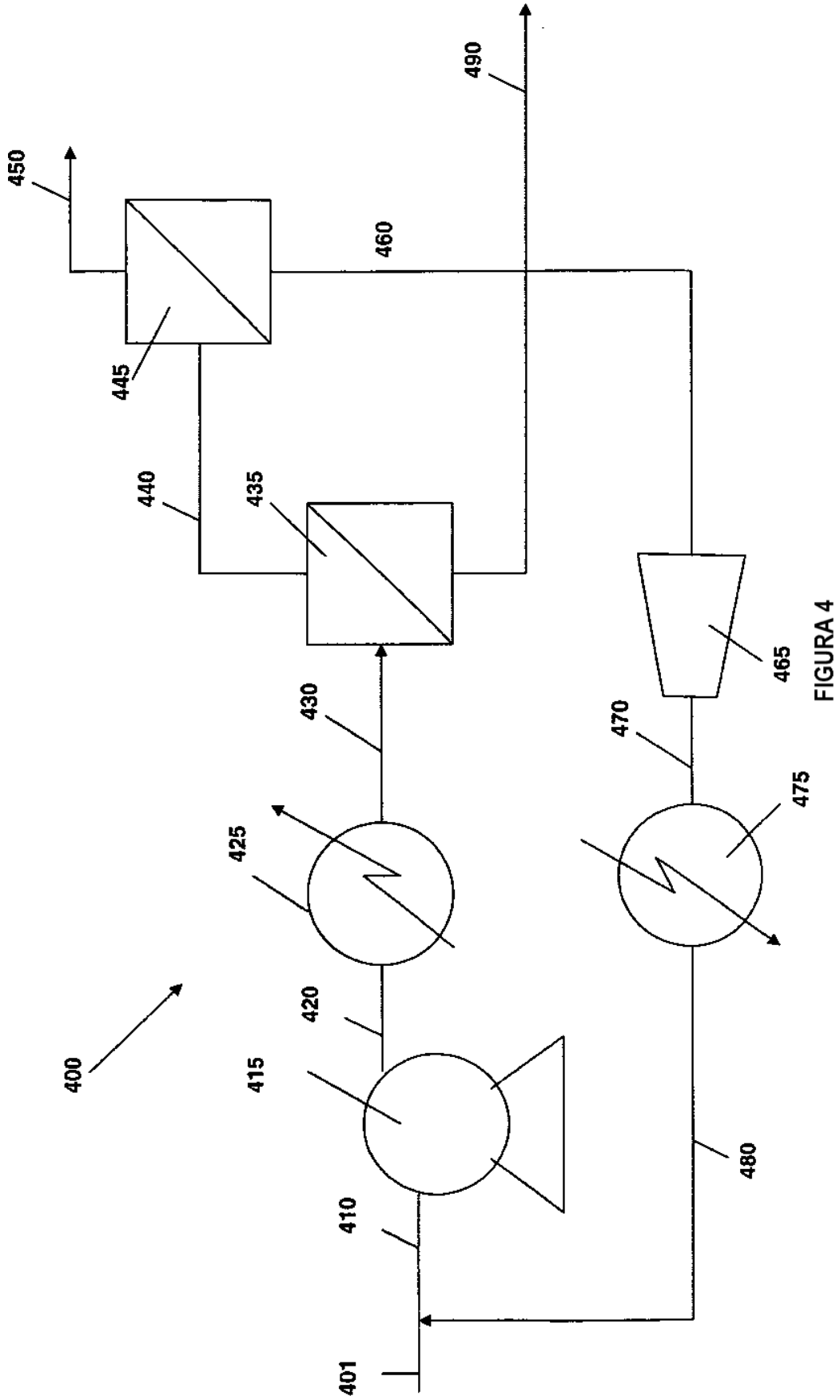


FIGURA 4

FIGURA 5

P (alimentación) (psi /KPa)	T (alimentación)(°C)	V/L alimentación	T (Residuo y permeado) (°C)	V/L Residuo
314/2,16e+3	90	1,00	77	1,00
400/2,76e+3	90	1,00	77	0,912
500/3,45e+3	90	1,00	87	0,330
600/4,14e+3	90	0,992	77	0
700/4,83e+3	90	0	20	0