

AÑO 1958

Expediente núm.



245882

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

THE BRITISH OXYGEN COMPANY LIMITED

, de nacionalidad

británica

domiciliado en Bridgewater House,

15, Cleveland Row, St. James's, Londres, Inglaterra.

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROGENO LIQUIDO"

Nº 10895

Agente Sr.

ELZABURU

245862

P- 17.653

Case N^o A212

22 DIC. 1958

245862



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de THE BRITISH OXYGEN COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en Bridgewater House, Cleveland Row, St. James's Londres, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE HIDROGENO LIQUIDO"

Esta invención se refiere a la preparación de hidrógeno líquido partiendo de metano o de un gas que contenga una proporción elevada de metano, por ejemplo, gas natural.

Es sabido que se produce hidrógeno por la pirolisis o combustión parcial de metano. El hidrógeno gaseoso obtenido de este modo puede licuarse después por procedimiento de refrigeración.

De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la producción de hidrógeno líquido comprende las operaciones de someter metano gaseoso o un gas rico en metano a descomposición

2 45 862

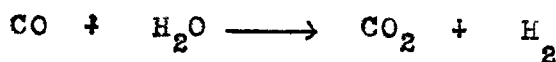
221



térmica para producir hidrógeno gaseoso, y posteriormente, licuar el hidrógeno gaseoso así obtenido, derivando por lo menos, una parte del frío necesario para dicha licuación, de la vaporización de metano líquido o un gas licuado rico en metano, utilizando el metano vaporizado o el gas rico en metano para proporcionar por lo menos una parte de a carga a la operación de descomposición térmica.

La descomposición térmica del metano gaseoso o del gas rico en metano para producir hidrógeno puede realizarse por cualquiera de diferentes métodos conocidos. Por ejemplo, puede pirolizarse el gas de alimentación. Esta reacción transcurre en ausencia de catalizadores dando como productos principales hidrógeno y negro de humo además de 5% de metano residual, de 1 a 2% de hidrocarburos pesados y pequeñas cantidades de monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Alternativamente, puede hacerse reaccionar el gas que contenga metano o el metano, con vapor a 700-800° C, en presencia de un catalizador adecuado para dar un producto constituido principalmente por hidrogeno y monóxido de carbono. Si se desea este producto puede hacerse reaccionar con nuevas cantidades de vapor para convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono con formación de más hidrógeno según la fórmula:



Por ejemplo en Industrial & Engineering Chemistry, vol. 30, página 1139, se da una descripción de este procedimiento tal como se aplica al gas natural. Se hace reaccionar un gas natural de composición aproximada 90% de metano, 8% de etano, 1,5% de nitrógeno, e indicios de otros gases, con un volumen igual de vapor de agua, haciendo pasar la mezcla a través de tubos de ace-



2 45 862

ro aleado, rellenos con catalizador, a una temperatura de 870 ° C.
 Resulta un gas craquinizado que tiene la composición aproximada
 de 75% de hidrógeno, 21% de monóxido de carbono, 1% de dióxido
 de carbono y 1% de metano. Este gas se mezcla con 5 partes más
 5 en volumen, de vapor y se mantiene a 300-350°C para favorecer
 la reacción de desplazamiento agua-gas con transformación de mo-
 nóxido de carbono en bióxido de carbono. El producto de esta
 reacción contiene aproximadamente 80% de hidrógeno y 20% de dió-
 xido de carbono con pequeñas cantidades de otros gases. Después
 10 de separar el dióxido de carbono por lavado con una mezcla de
 amina, la mezcla de gas final contiene 96% de hidrógeno, 0,2 %
 de dióxido de carbono, 0,5% de monóxido de carbono, 0,2 de oxí-
 geno, 1,2 % de metano y 1,9% de nitrógeno.

Según otra variante, el metano o el gas rico en metano
 15 puede someterse a combustión parcial con oxígeno a una tempera-
 tura de 800-900°C., en presencia de un catalizador de níquel,
 para producir hidrógeno y monóxido de carbono de acuerdo con la
 ecuación;



Lo mismo que antes, el monóxido de carbono puede convertirse en
 dióxido de carbono por reacción con vapor de agua para producir
 más hidrógeno.

25 El oxígeno para el proceso de combustión parcial puede
 suministrarse convenientemente por una instalación de separación
 de aire, cuya refrigeración viene dada por la vaporización de me-
 tano líquido o de un gas licuado rico en metano, según se des-
 cribe en nuestra patente N° 237.012. El metano o el gas rico en
 30 metano vaporizado de este modo puede utilizarse también para su-



2 45862

ministrar una parte de la carga a la operación de descomposición térmica, o puede utilizarse para cualquier otro fin, por ejemplo para enriquecer el gas del alumbrado.

Se observará que en los tres tratamientos de descomposición térmica alternativos descritos arriba, el gas producido contiene cantidades considerables de dióxido de carbono y pequeñas cantidades de otros gases, que pueden incluir metano residual, monóxido de carbono, oxígeno y nitrógeno. Según se ha descrito arriba, el dióxido de carbono puede separarse fácilmente lavando con un líquido absorbente adecuado, por ejemplo, agua, una amina, o una mezcla de aminas en solución acuosa, o un álcali caustico. Si se desea, pueden emplearse sucesivamente dos o más de tales líquidos.

Las impurezas gaseosas restantes pueden eliminarse por cualquier método adecuado pero, de acuerdo con otras características de la presente invención, estas impurezas se eliminan por lo menos en parte por licuación fraccionada, derivando el frío necesario de la vaporización de metano líquido o de un gas licuado rico en metano. El metano o el gas rico en metano vaporizado así puede utilizarse de nuevo para suministrar una parte de la carga a la operación de descomposición térmica, o para cualquier otro fin.

El gas producido que contiene hidrógeno, procedente de la operación de descomposición térmica, después de la separación del dióxido de carbono, se enfría, preferentemente, tanto para lograr la licuación de las impurezas condensables como para contribuir a la licuación subsiguiente del hidrógeno, por lo menos en parte por intercambio térmico con un refrigerante externo que a su vez se enfría en metano líquido que se vaporiza o un gas licuado rico en metano. El gas producido que contiene hidrógeno



2 45862

puede también enfriarse por intercambio térmico con el metano vaporizado frío o el gas rico en metano, antes de cargar este último a la operación de descomposición térmica.

5 Un refrigerante externo conveniente es nitrógeno líquido, que puede derivarse, cuando la descomposición térmica implica combustión parcial con oxígeno de la unidad de separación del aire que proporciona el oxígeno.

10 La invención se describirá ahora más particularmente con referencia al dibujo que se adjunta, que explica esquemáticamente un método para la puesta en práctica de la invención. En esta realización se utiliza metano líquido como fuente de frío para licuar el hidrógeno, pero se observará que puede utilizarse gas natural licuado u otro gas licuado rico en metano, sin ninguna modificación sustancial del proceso o del aparato. Se observará también
15 que este método de realizar el procedimiento de la invención se describe únicamente a modo de ejemplo y que los expertos en esta técnica deducirán lógicamente otras variantes que pueden también usarse.

20 Con referencia al dibujo, se suministra oxígeno de pureza 95-100 % desde una instalación de separación de aire (no representada) a través de una tubería 1 a un compresor 2, donde se comprime a una presión comprendida entre 10 y 20 atmosferas, y después, a través de la tubería 3, a una vasija de reacción 4. Se comprime metano gaseoso, obtenido según se describe después,
25 a la misma presión, en un compresor 5, y se carga por una tubería 6, en un precalentador 7, donde se precalienta, y luego, a través de la tubería 8 para unirse a la corriente de oxígeno en la vasija de reacción o reactor 4.

30 En la vasija de reacción 4, se efectúa la combustión parcial del metano sobre un catalizador de níquel a una temperatura



1958

2 45 862

de 800-900° C., según la fórmula:



5 El producto de reacción gaseoso sale de la vasija de reacción 4 a través de la tubería 9 y se satura con agua en una vasija 10 desde la cual pasa, a través de la tubería 11 a un convertidor de desplazamiento 12 donde el monóxido de carbono se convierte en dióxido de carbono con formación simultánea de hidrógeno por reacción con el vapor de agua que penetra en el convertidor 12 por la tubería 13, según la ecuación:



15 En lugar de realizar estas reacciones a una presión de 10-20 atmosferas, según se ha descrito arriba, es decir la combustión parcial de metano y la reacción entre los productos de combustión y de vapor de agua, pueden realizarse a la presión atmosférica. Sin embargo, en este caso será necesario comprimir 20 el gas que sale del convertidor 12 a una presión de 10-20 atmosferas.

25 El gas que sale del convertidor 12, que contiene todavía algo de monóxido de carbono, nitrógeno y aproximadamente 3-5% de metano sin transformar, junto con dióxido de carbono, pasa por la tubería 14 a un lavador 15 donde se elimina la mayor parte del dióxido de carbono presente, por lavado con un líquido absorbente adecuado por ejemplo, agua o una solución de monoetanolamina en agua. Desde el lavador 15, el gas pasa por la tubería 16 a un segundo lavador 17, donde se elimina el dióxido de carbono remanente por lavado con solución de sosa cáus-

30

220



2 45 862

5 tica. El gas purificado, que está constituido ahora por hidrógeno impurificado con pequeñas cantidades de monóxido de carbono, nitrógeno y metano, se hace pasar luego por la tubería 18 a un compresor 19 donde se comprime a 150 atmosferas abs. El gas comprimido pasa luego por la tubería 20 a un vaporizador de metano líquido en dos fases, 21 y 21a donde se enfria a una temperatura de -160°C por intercambio térmico con un flujo de metano líquido en contracorriente, procedente de un depósito 22. El metano líquido se carga desde el depósito 22 a la segunda fase 21a del vaporizador a través de la tubería 23, y después de pasar por ambas fases del vaporizador donde él mismo se vaporiza y se calienta, pasa por la tubería 24 al compresor 5 y luego, según se ha descrito a la vasija de reacción 4. El metano, evaporado en el depósito 22, tanto por entrada de calor como por 10 intercambio térmico con un refrigerante externo, según se describe después, se retira por la parte superior de la vasija 22 y se carga por la tubería 25 en la corriente de metano líquido en un punto situado entre las dos fases 21 y 21a del vaporizador.

20 El hidrógeno bruto pasa también en intercambio térmico en contracorriente con hidrógeno gaseoso frío y con las impurezas gaseosas licuadas al vaporizador 21, 21a como se describe después.

25 El enfriamiento del hidrógeno bruto a 160°C en el vaporizador 21, 21a causa la licuación parcial de metano, monóxido de carbono y nitrógeno que se separan en un separador 26 al que pasa el hidrógeno bruto que sale del vaporizador, a través de la tubería 27. Las impurezas separadas se hacen pasar por una válvula de expansión 28 y la tubería 29, al vaporizador 21, 21a por donde pasan en intercambio térmico en contracorriente con el hidrógeno bruto, vaporizándose y descargándose las mismas 30

220

2 45 862



por la tubería 30, como desperdicio.

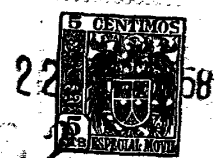
Desde el separador 26, el hidrógeno bruto pasa por la tubería 31 a un cambiador térmico 32 donde se enfría por intercambio térmico en contracorriente con hidrógeno de baja presión frío, y se suministra nitrógeno frío desde un ciclo de refrigeración independiente, según se describe más adelante.

El hidrógeno bruto se enfría aproximadamente a -208°C en el cambiador térmico 32, con una nueva condensación de parte de las impurezas gaseosas remanentes y se hace pasar por la tubería 33 a un segundo separador 34 donde se eliminan las impurezas condensadas. Estas impurezas condensadas se cargan por una válvula de expansión 34a y la tubería 35 para unirse a las impurezas condensadas que salen del separador 26 por la tubería 28.

El hidrógeno bruto se pasa desde el separador 34 por la tubería 36 a dos absorbedores de baja temperatura 37 y 37a, en paralelo donde el hidrógeno se purifica finalmente de los últimos vestigios de metano, monóxido de carbono y nitrógeno, mediante carbon u otro sorbente adecuado.

El hidrógeno de alta presión purificado se pasa desde los absorbedores 37 y 37a por la tubería 38 a un cambiador térmico 39, donde se enfría de nuevo por intercambio térmico con hidrógeno gaseoso de baja presión, se licúa por expansión a la presión atmosférica a través de una válvula de expansión 40 y se recoge en una vasija 41 desde donde el hidrógeno líquido se retira según se requiere por la tubería 42 controlada por una válvula 43.

El hidrógeno a baja presión que sale por ebullición de la vasija 41 pasa por la tubería 44 al cambiador térmico 39 donde pasa en intercambio térmico en contracorriente con el hidrógeno a alta presión, según se ha descrito arriba. Desde el



245032

cambiador térmico 39, el hidrógeno gaseoso pasa por la tubería 45 al cambiador 32 y luego, por la tubería 46. al vaporizador 21, 21a. Desde el vaporizador, pasa por la tubería 47 a un gasómetro 48 que actúa como vasija de compensación y puede retornar hidrógeno al ciclo a través de la tubería 49 que se une a la tubería 18 aguas arriba del compresor 19.

El ciclo refrigerante externo que se utiliza para enfriar el hidrógeno bruto en el cambiador térmico 32, como se describió anteriormente, utiliza nitrógeno como refrigerante en un ciclo cerrado. El nitrógeno se comprime a una presión de 21 atmosferas por una unidad de bomba de vacío compresor, 50 y pasa por una tubería 51 a un cambiador térmico 52 donde se enfria por cambio térmico en contracorriente con nitrógeno frío a presión inferior a la atmosférica. Desde el cambiador 52, el nitrógeno comprimido frío pasa por una tubería 53 a un serpentín de cambio térmico 54 introducido en el metano líquido en la vasija 22. En el serpentín 54, el nitrógeno se licúa en metano líquido que se evapora. Desde el serpentín 54, el nitrógeno licuado pasa por la tubería 55 a una válvula de expansión 56 donde se expande a una presión menor que la atmosférica, de unos 10 cm. de mercurio y desde donde pasa, a través de una tubería 57, a un cambiador térmico 32, donde pasa en cambio térmico en contracorriente con hidrógeno bruto, según se ha descrito antes, y desde donde pasa, por la tubería 58, el cambiador térmico 52, donde pasa en cambio térmico en contracorriente con nitrógeno comprimido, según se ha descrito arriba. El nitrógeno pasa luego por la tubería 59 a la unidad compresor/bomba de vacío 50. La cantidad de nitrógeno en el ciclo de refrigeración puede completarse según sea necesario alimentando líquido en la tubería 57 por una bifurcación 60. Se observará que, como alternativa al serpentín 54 en el de-



2 45 862

pósito de metano líquido 22, el nitrógeno comprimido que sale del cambiador térmico 52, puede licuarse en un cambiador térmico separado o condensador cargado con metano líquido retirado del depósito 22.

5 En lugar de pasar al gasómetro 48, el hidrógeno de baja presión puro que sale del vaporizador, 21 puede recomprimirse y guardarse en botellas si se desea.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 11 de Diciembre de 1957, bajo el n.º 38511/57 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España para que sean objeto de esta Patente de Invención por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.º.- Un procedimiento para la producción de hidrógeno líquido que comprende las operaciones de someter metano gaseoso o un gas rico en metano a descomposición térmica para producir hidrógeno gaseoso y, posteriormente licuar el hidrógeno gaseoso así producido, derivando, por lo menos una parte del frío requerido para dicha licuación de la vaporización de metano líquido o de un gas licuado rico en metano, utilizando el metano vaporizado o el gas rico en metano para proporcionar una parte, por

25 lo menos, de la carga de la operación de descomposición térmica.

 2.º.-Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el metano o el gas rico en metano se somete a pirolisis



2 45 862

en ausencia de un catalizador.

3^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el metano o el gas rico en metano se hace reaccionar con vapor de agua a 700-800°C en presencia de un catalizador para dar un producto constituido principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono.

4^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 en el que dicho producto se hace reaccionar con una nueva cantidad de vapor de agua para convertir el monóxido de carbono presente en bióxido de carbono e hidrógeno.

5^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el metano o el gas rico en metano se somete a combustión parcial con oxígeno a una temperatura de 800-900°C en presencia de un catalizador de níquel para dar un producto constituido principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno.

6^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que dicho producto se hace reaccionar con vapor de agua para convertir el monóxido de carbono presente en dióxido de carbono e hidrógeno.

7^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 o la 6 en el que el oxígeno necesario para la combustión parcial del metano o del gas rico en metano se deriva de la separación de aire a baja temperatura, porcediendo la refrigeración requerida para dicha separación de la vaporización de metano líquido o de un gas licuado rico en metano.

8^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el metano o el gas rico en metano vaporizado para proporcionar refrigeración para la separación a baja temperatura del aire, se utiliza para suministro una parte de la alimentación a la operación de descomposición térmica.

2 45 862²²



5 9^a.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las impurezas gaseosas contenidas en el producto que contiene hidrógeno procedentes de la operación de descomposición térmica, después de eliminar dióxido de carbono se suprimen, por lo menos en parte, por licuación fraccionada, derivandose el frio necesario para dicha licuación de la vaporización de metano líquido o de un gas licuado rico en metano.

10 10^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que el metano o el gas rico en metano vaporizado para proporcionar frio para la licuación fraccionada de dichas impurezas gaseosas se usa para suministrar una parte de la alimentación a la operación de descomposición térmica.

15 11^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o la 10 en el que el producto que contiene hidrógeno procedente de la operación de descomposición térmica después de eliminar dióxido de carbono se enfría para efectuar la condensación de impurezas gaseosas por intercambio térmico con un refrigerante externo que se enfría él mismo al vaporizar metano líquido o un gas licuado rico en metano.

20 12^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 en el que dicho refrigerante externo es nitrógeno líquido.

25 13^a.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en cuanto depende de la reivindicación 7 o la 8, en el que dicho nitrógeno líquido procede de la separación a baja temperatura del aire utilizada para suministrar el oxígeno para la operación de combustión parcial.

30 14^a.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el producto que contiene hidró-

22 D



2 45 862

geno procedente de la operación de descomposición térmica se enfría por intercambio térmico con metano vaporizado o gas rico en metano fríos antes de cargar este último en la operación de descomposición térmica.

5 15^a.- Un procedimiento para la producción de hidrógeno líquido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

lo Esta Memoria consta de trece hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 22 DIC. 1958

P.A.A.

Alberto de Eizaburu

245862

P13682



220

