



PATENTE DE INVENCIÓN

Your Ref: PA 225 Sp.

300603  
300603

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de recuperación de hidrógeno de gases industriales".

*Solicitante:* CONCH INTERNATIONAL METHANE LIMITED, entidad Islas Bahamas, residente en Sandringham House, Shirley - Street, Nassau, The Bahamas.

Esta invención se relaciona con la recuperación de hidrógeno a partir de gases industriales que contengan cantidades apreciables de hidrógeno y metano, como por ejemplo gas de horno de coque, gas de carbón, gas de petróleo, derivado por



300603

ejemplo de un gasoil, gas de craqueado de refinería de petróleo, gas acuoso carburado, etc. La recuperación de hidrógeno a partir de gas de horno de coque es una posibilidad particularmente interesante sobre una base económica y siempre que no se pierda metano; se describirá la invención con mayor detalle mediante referencia a un gas de alimentación de horno de coque.

- 5.

La presente invención, cuyo objeto es efectuar dicha recuperación, deriva de la disponibilidad en grandes cantidades de gas natural licuado, cuyo término se aplica aquí también al metano licuado y en adelante se designará por LNG.

- 10.

Este producto se está obteniendo en grandes cantidades, siendo transbordado mediante buque tanque desde áreas productoras de gas, como por ejemplo el Sahara. La utilización de la considerable energía representada en la baja temperatura de grandes cantidades del gas combustible licuado, constituye un objetivo principal de la presente invención.

- 15.

Otro objeto es la utilización de LNG para recuperar hidrógeno sustancialmente puro y sustituirlo por un gas combustible valioso en cantidades muy comparables a las del hidrógeno recuperado.

- 20.

De acuerdo con la presente invención, en un procedimiento de recuperación de hidrógeno de un gas industrial que contenga también metano, este último es parcialmente licuado, la restante fracción gaseosa lavada en LNG subrefrigerado en un absorbedor, del que se recupera el hidrógeno contaminado solamente por cantidades menores de metano, utilizándose la fracción licuada

- 25.
- 30.



300603

combinada con el producto líquido de los fondos del ab  
sorbedor como refrigerante para licuar parcialmente el  
gas de alimentación entrante. El hidrógeno que sale -  
del absorbedor pierde mas calor por dilatación, por  
5. ejemplo en una adecuada máquina de expansión, en vir -  
tud de lo cual puede recuperarse cualquier metano con  
taminador incluido en aquel, tras su solidificación, -  
cuya recuperación se realiza por ejemplo en un ciclón.  
El hidrógeno purificado así refrigerado puede servir -  
10. mediante cambio de calor para subrefrigerar la corrien -  
te de LNG o parte de dicha corriente que pasa al absor -  
bedor.

El refrigerante constituido por la mezcla -  
de la fracción licuada antes mencionada y el producto  
15. líquido de los fondos del absorbedor, puede pasarse a  
un evaporador donde se hierve mediante una retirada -  
firme o estable de vapor a un compresor y mediante par  
cial circulación a la sección de enfriamiento. En este  
evaporador, puede disponerse un haz de tubos que trans  
20. porta el gas de alimentación y, si se desea, otro haz  
de tubos que transporta el LNG. El gas de alimentación  
puede purificarse ventajosamente de modo parcial antes  
de entrar en el evaporador mediante cambio de calor con  
hidrógeno de retorno y/o gas combustible, con lo cual  
25. se recuperan como productos sólidos los constitutivos  
mas pesados tales como agua y/o dióxido de carbono. En  
el evaporador, se produce una licuación parcial del -  
gas de alimentación entrante y la separación de la ali  
mentación en dos fases puede tener lugar en un separa -  
30. dor de fases del que pasa la fracción gaseosa al fondo



300603

de un absorbedor.

- Como la absorción requiere una diferencia de temperatura mas amplia entre el LNG subrefrigerado y la alimentación entrante, puede dejarse ganar algún calor al producto gaseoso a través del cambio térmico -
5. con una corriente secundaria de hidrógeno, que a su vez ha recibido calor, por ejemplo mediante refrigeración del LNG entrante en su camino hacia el evaporador.
10. El absorbedor absorbe los constitutivos restantes de la fracción gaseosa aparte del hidrógeno, que pasa por arriba ordinariamente contaminado con una pequeña cantidad de metano. El producto líquido del fondo del absorbedor se mezcla con la fracción licuada de
15. la alimentación y se pasa el producto combinado al citado evaporador. En éste, se evapora una parte de este producto combinado, con lo que se retira calor del gas de alimentación entrante y del LNG entrante, estableciéndose una temperatura inferior de equilibrio en el
20. evaporador. El líquido frío restante, adecuadamente sobrecargado, puede circularse de nuevo para enfriar y purificar el gas de alimentación entrante en su camino hacia el evaporador. Seguidamente el vapor combustible y el combustible líquido circulados desde el evaporador
25. después de enfriar al gas de alimentación entrante, pueden combinarse en una corriente y cualquier frío sobrante que quede en esta corriente combinada puede emplearse como medio de prerrefrigeración para la alimentación gaseosa.
30. El hidrógeno recuperado puede igualmente -

300603



ayudar y suplementar al combustible líquido o gaseoso - como refrigerante para purificar los cambiadores de calor y prerrefrigerar tales cambiadores. Además, cualquier metano recuperado como producto sólido del hidrógeno del absorbedor puede mezclarse con alimentación -

5. fresca y contribuir así también al enfriamiento de esta última, como mas adelante se describirá.

Los anteriores aspectos, y otros, se describirán ahora con mayor detalle con referencia a la figura

10. 1, que muestra esquemáticamente el esquema de operaciones de una planta de recuperación de hidrógeno a partir de un gas de horno de coque.

Se enfrió mediante un refrigeración acuoso a 1-65°F y mediante otro prerrefrigerador 2 una corriente

15. de gas de horno de coque que tenía la siguiente composición aproximada:

	H <sub>2</sub>	55	% molar
	N <sub>2</sub>	12	
20.	CH <sub>4</sub>	28	
	CO <sub>2</sub>	5	
		<hr/>	
		100	

25. en cuyo prerrefrigerador 2 fué refrigerada mediante el frío elevado sobrante del gas combustible de retorno, a -35°F. La corriente gaseosa pasó a un compresor 3 de 3 etapas, donde se comprimió sucesivamente a 74, 184 y

30. baño 4. El gas comprimido salió finalmente a una tempe

300603



ratura de 65°F y pasó luego a la sección enfriadora.

- En el primer cambiador de calor 5 de la sección enfriadora, se enfrió la corriente gaseosa a -100°F. contra corrientes en retorno de hidrógeno purificado y gas combustible. Este enfriamiento fué seguido de otro en uno de un par de cambiadores de calor purificadores 6 y 6a. Aquí la refrigeración contra corrientes en retorno de hidrógeno purificado y gas combustible, redujo la temperatura a -190°F y se separó dióxido de carbono como sólido. Cuando fué necesario, debido a depósito de dióxido de carbono, se efectuó un paso al segundo cambiador de calor limpio y el depósito sólido de dióxido de carbono se purgó con aire. Seguidamente el gas, a una temperatura de -190°F y conteniendo solamente pequeñas cantidades de dióxido de carbono, pasó a la abertura central del ciclón 7 ó 7a, cuyos ciclones, como indica la línea discontinua 20, estaban acoplados de una manera que seguidamente se exponen. El gas purificado salió a -200°F. Otro cambio de calor en el cambiador 8 contra la corriente en retorno de hidrógeno purificado, redujo la temperatura a -210°F y se pasó luego el gas al lado caliente de un evaporador 9.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En este evaporador, se enfrió el gas purificado a -265°F y de esta manera se licuó parcialmente mientras se pasaba a través de un haz de tubos (no mostrado) en el evaporador. La corriente gaseosa parcialmente licuada salió a través del conducto 10 a un separador de fases 11, en el que se separó una fracción líquida que contenía aproximadamente un 2% de hidrógeno,
- 25.
- 30.

3006 3



- un 20% de nitrógeno y un 78% de metano, de una fracción gaseosa que contenía aproximadamente un 88% de hidrógeno, un 9% de nitrógeno y un 3% de metano. La fracción gaseosa de este separador de fase pasó a un cambiador de calor 12, donde se elevó a una temperatura de -250°F
5. contra una corriente lateral o secundaria de hidrógeno purificado. Desde este cambiador de calor, la fracción gaseosa pasó al absorbedor 17 funcionando aproximadamente a 440 l.p.c.
10. En el reforzador 13 se sobrecargó a 460 l.p.c LNG, en este caso particular, metano licuado a -259°F, pasándose seguidamente a través del conducto 14 al evaporador 9. Al atravesar un haz de tubos (no mostrado) - en el evaporador, el LNG fué subenfriado a -267°F y
15. salió a través del conducto 15. Luego pasó al cambiador de calor 16, donde se enfrió contra una corriente fría dilatada de hidrógeno purificado, a una temperatura de -290°F. A esta temperatura, entró en la parte superior de la columna absorbidora 17. En esta columna, la alimentación de gas de horno de coque parcialmente purificada fué efectivamente depurada para separar nitrógeno. Como se verá, el producto líquido del fondo del absorbedor estaba en comunicación mediante el conducto 18 con
20. la fracción licuada de la alimentación en el separador de fases 11.
25. El gas que salió de la parte superior del absorbedor 17 era sustancialmente una mezcla equilibrada de hidrógeno puro que contenía aproximadamente un 2,5% de metano. A una temperatura de -287°F, esta corriente
30. de hidrógeno se expansiona o dilata a través de una má-

10603



quina de expansión 19, experimentando así una caída de presión a 160 l.p.c. y un descenso de temperatura a -318°F. A esta temperatura, prácticamente todo el metano presente se congeló, pudiéndose separar al pasar al ciclón 7a.

5.

Como queda dicho, los ciclones 7 y 7a estaban acoplados entre sí y podían conmutarse para realizar sucesivamente dos funciones diferentes. Mientras el ciclón 7a recogía metano congelado, el ciclón 7 vaporizaba cualquier metano solidificado depositado en el mismo, siendo vaporizado éste y absorbido por la alimentación de gas de horno de coque entrante, que fué así adicionalmente refrigerada. El ciclón 7a se conmutó en el debido momento a la conducción de gas de alimentación entrante en lugar del ciclón 7, que asumió entonces el anterior papel de ciclón 7a, concretamente la recuperación de metano depositado desde la corriente de hidrógeno subrerrefrigerado.

10.

15.

20.

25.

El hidrógeno purificado que salió del ciclón sirvió entonces para subrerrefrigerar el LNG alimentado al absorbedor en el cambiador de calor 16. En razón a este cambio de calor, la temperatura de la corriente ascendió a -276°F. Se combinó luego con una corriente secundaria de hidrógeno recirculado, que había cedido calor a la fracción gaseosa de la alimentación en el cambiador de calor 12 y la corriente combinada adquirió una temperatura de -269°F.

30.

Al efecto de refrigerar tanto el gas de horno de coque entrante como el LNG en el evaporador, la mezcla de la fracción licuada en el separador de fa



- ses 11 y el producto líquido del fondo de absorbedor, cuya mezcla tenía aproximadamente la composición de un 3% de hidrógeno, 15% de nitrógeno y 82% de metano, fué pasada a través del conducto 21 y válvula de estrangulación 22 al evaporador 9 diseñado para funcionar a 9 l.p.c. y a una temperatura de  $-273^{\circ}\text{F}$ . Esta presión reducida se mantuvo retirando vapor a través del compresor 23, que comprimió a este vapor a 160 l.p.c. sin interrefrigeración. De esta manera, se provocó la ebullición del líquido restante y se alcanzó una temperatura de equilibrio de  $-273^{\circ}\text{F}$ . Aproximadamente la mitad del material que penetró en el evaporador quedó en fase líquida, cuyo líquido era metano sustancialmente puro. Con ayuda del reforzador 24, se sobrecargó este líquido a 160 l.p.c. y se circuló a través del conducto 25 a los cambiadores de calor purificadores 6 ó 6a, donde sirvió para purificar alimentación entrante congelando dióxido de carbono de la misma.

- La corriente de retorno de hidrógeno purificado sirvió como refrigerante en el cambiador de calor final 8 inmediatamente antes del evaporador 9 y también como refrigerante adicional en la purificación de los cambiadores de calor 6 y 6a. Una corriente secundaria de este hidrógeno pasó a través del conducto 26 y el reforzador 27 al cambiador de calor 12, saliendo luego con la corriente purificada procedente del cambiador de calor 16. El frío sobrante que quedaba todavía en la corriente de hidrógeno purificada después de salir de los cambiadores de calor 6 y 6a, se empleó para enfriar adicionalmente la alimentación entrante en el



cambiador de calor 5.

El combustible líquido que pasa desde el evaporador a través del conducto 25 a los cambiadores de calor 6 ó 6a salió de estos últimos sólo parcialmente - evaporado a una temperatura de  $-188^{\circ}\text{F}$  y esta corriente bifásica se combinó en el recipiente 28 con el vapor de gas comprimido procedente del compresor 23. Aquí, cualquier fase líquida evaporada y la corriente combinada - adquirieron una temperatura de  $-138^{\circ}\text{F}$ . En parte se empleó como refrigerante en el cambiador de calor 5 y en parte en el cambiador de calor 2, recombiniéndose seguidamente las corrientes divididas, habiendo perdido sustancialmente todo el frío sobrante.

En una modificación de las disposiciones precedentes, el líquido refrigerante del evaporador 9 fué sobrecargado primero a 160 l.p.c., luego a 460 l.p.c. y seguidamente se alimentó al LNG entrante, reduciéndose correspondientemente el volumen de suministro de este último. La cantidad realimentada se ajustó de manera - que el líquido remanente usado para refrigerar en la sección enfriadora fuese justamente suficiente para poner en funcionamiento los cambiadores de calor 5 y 6 ó 6a y se omitió la operación de preenfriar en el cambiador de calor 2.

Evidentemente, en la sección enfriadora, el frío sobrante del hidrógeno purificado y del gas combustible refrigerado puede usarse de otras maneras distintas a las anteriormente expuestas, sin apartarse de la presente invención.

La instalación para el tratamiento de  $10^8$  pies



300603

- cúbicos standard por día de gas de horno de coque, empleó 750 toneladas largas por día de LNG y produjo  $53 \times 10^6$  pies cúbicos standard por día de hidrógeno y  $80 \times 10^6$  pies cúbicos standard de gas combustible. El -
5. frío del LNG contribuyó con un 43 % de la energía requerida para la separación.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en -
10. Las Bahamas con fecha 26 de Septiembre de 1.963 bajo el número 37870/63 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de In-
15. vención por 20 años, en España "Procedimiento de recuperación de hidrógeno de gases industriales", caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- "Procedimiento de recuperación de hidrógeno de gases industriales" tales como gas de horno de coque, caracterizado porque el citado gas es parcialmente licuado, la fracción gaseosa restante lavada en un LNG sub-refrigerado, en un absorbedor, de la que se recupera hidrógeno contaminado solamente por cantidades menores de metano, y la fracción licuada combinada con
25. el producto líquido de los fondos del absorbedor se uti-
- 30.

300603



liza como refrigerante para licuar parcialmente gas de alimentación entrante.

5. 2ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el hidrógeno que sale del absorbedor es adicionalmente enfriado por dilatación y sirve para sub-enfriar LNG suministrado al absorbedor.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el hidrógeno se enfría por dilatación a fin de congelar el metano contaminador como producto sólido separado, por ejemplo en un ciclón.

15. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el citado refrigerante para la alimentación entrante sirve también para sub-enfriar LNG suministrado al absorbedor.

20. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la refrigeración de la alimentación entrante y, si se desea, del LNG se efectúa en un evaporador en el que se evapora parcialmente la fracción líquida y el producto líquido de los fondos del absorbedor, combinados.

25. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque una parte de la fracción líquida y producto líquido de los fondos del absorbedor combinados se circula para enfriar y purificar así la alimentación entrante condensando los componentes mas pesados como producto sólido.

30. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 5ª y 6ª, caracterizado porque las porciones de -

300603



fracción líquida y producto líquido de los fondos del absorbedor combinados que se evaporan y se circulan, son combinadas en una simple corriente que sirve para enfriar y purificar la alimentación entrante.

5. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el hidrógeno recuperado del absorbedor se emple también para enfriar la alimentación entrante.

10. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque una parte del hidrógeno recuperado del absorbedor, y después de su dilatación y cambio térmico con LNG, se circula de nuevo para proporcionar un intercambio térmico con la fracción gaseosa de la alimentación, y perder al mismo tiempo calor, antes de que esta última entre en el absorbedor.

20. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 9ª, caracterizado porque metano congelado como producto sólido de la corriente de hidrógeno procedente del absorbedor se combina con alimentación entrante y la enfría.

25. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5ª a 10ª, caracterizado porque parte de la fracción líquida y producto líquido de los fondos del absorbedor combinados se ponen a la misma presión que el LNG que se alimenta al evaporador, y se circula al mismo.

30. 12ª.- "Procedimiento de recuperación de hidrógeno en gases industriales"; tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria. e ilustrado



en los adjuntos dibujos. 3 2603

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 JUN 1904

CONCH INTERNATIONAL METHANE LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MOSES  
E. S.

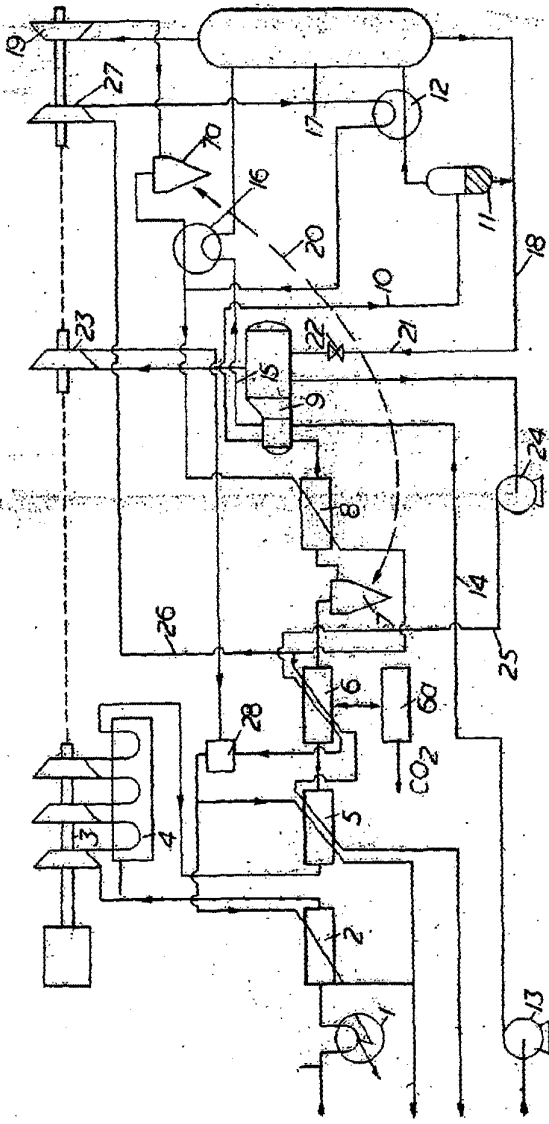
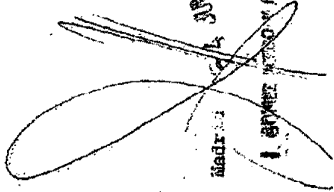
300603

300603

300603

Madrid

1.000.000.000



300603