

313064

P.- 29.257

SGH/NG/PN 6620

23 JUN 1965

1965



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
formulada el 18 de mayo de 1.965, con el número 313.064.

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PETROCARBON DEVELOPMENTS LIMITED, entidad británica, establecida en Berkeley Square House, Berkeley Square, Londres, Inglaterra, por:

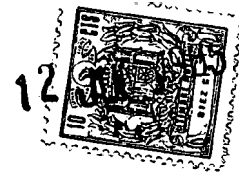
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE HIDROGENO GASEOSO CONTAMINADO CON METANO"

Este invento se refiere a la purificación de hidrógeno, y mas particularmente se refiere a la separación de metano desde una mezcla de hidrógeno-metano por un procedimiento de condensación a baja temperatura para obtener hidrógeno puro.

5

Son conocidos métodos para purificar hidrógeno contaminado con metano o con metano y otros hidrocarburos ligeros tales como etano, etileno, e hidrocarburos C_3 a C_5 por enfriamiento del hidrógeno impuro para condensar los hidrocarburos y por separación de la fase gaseosa que comprende hidrógeno purificado. Cuando el hidrógeno impuro contiene cantidades significati-

10



de otros hidrocarburos asi como metano, éstos hidrocarburos han sido hasta ahora completamente separados en etapas de - enfriamiento preliminares, dejando una mezcla gaseosa de re- siduo consistente en hidrogeno y metano. Esta mezcla residual ha sido entonces nuevamente enfriada para licuar el metano, y el gas hidrógeno purificado no condensado ha sido separado y recuperado.

Cuando se utilizan métodos de condensación a baja - temperatura para la separación de metano desde gas hidrógeno contaminado con metano, normalmente no es practicable enfriar la mezcla por debajo del punto de congelación del metano líquido, 90,7°K a la presión atmosférica. A esta temperatura la fase gaseosa contiene todavia aproximadamente 3,5 moles % de metano, dependiendo el porcentaje exacto de la presión impuesta. Un nuevo enfriamiento de la mezcla para condensar el gas metano residual hace que se congele el condensado, lo cual es indeseable. Por esto el hidrógeno purificado de metano simplemente por condensación a baja temperatura contenia hasta ahora al menos 3,5 a 4 moles % de metano no condensado.

Un objeto de este invento es obtener hidrógeno de mayor pureza que la que se ha obtenido hasta ahora simplemente - por un procedimiento de condensación a baja temperatura.

Es conocido que las mezclas de metano con etano, etileno o propano, en determinadas proporciones, tienen un punto de congelación mas bajo que el del metano puro. Se ha encontrado ahora que una mezcla gaseosa consistente predominantemente en hidrógeno pero que contiene metano y un hidrocarburo seleccionado de etano, etileno, o propano en las proporciones - requeridas, puede ser enfriada a una temperatura mas baja, sin congelación de los hidrocarburos condensados, que si el hidró-



5 geno contiene sólo metano. El enfriamiento adicional, cuando se efectua a una presión elevada, apropiadamente entre 10 y 50 atmósferas, realiza la condensación de cantidades adicionales de gas metano, y por ésto el gas residual no condensado es hidrógeno más aproximado al puro.

10 De acuerdo con el invento se crea un procedimiento para la purificación de gas hidrógeno contaminado con metano, enfriándolo para separar por condensación una cantidad aprecia-
ble del metano presente, en cuyo procedimiento se disminuye el
15 punto de congelación del metano, preferiblemente al menos en
1,5°K, por la presencia de etano, etileno o propano, o mezclas
de éstos, y el gas hidrógeno contaminado es enfriado a una tem-
peratura por debajo del punto de congelación del metano puro
pero por encima de la temperatura a la que ha sido disminuido
20 el punto de congelación, a una presión elevada tal que una can-
tidad adicional de hidrocarburo es condensada cuando la tempe-
ratura es disminuida por debajo del punto de congelación del -
metano, y la fase hidrógeno purificada gaseosa es separada de
la fase hidrocarburo líquido. El enfriamiento puede tener lugar
25 apropiadamente bajo una presión entre 10 y 50, y preferiblemen-
te entre 20 y 40, atmósferas, y el punto de congelación del me-
tano puede ser disminuido preferiblemente en 3 a 5°K.

El gas hidrógeno deberá estar sustancialmente exento
de compuestos distintos del etano, etileno y propano con un pun-
25 to de congelación por encima del punto del metano puro.

Si la mezcla de metano e hidrógeno se deriva de una
fuente que estaba sustancialmente exenta de etano y etileno, -
se deben añadir cantidades apropiadas de etano o etileno antes
o durante el enfriamiento de la mezcla de hidrógeno-metano.

30 Sin embargo, normalmente, la mezcla de hidrógeno-me-
tano se deriva de gas de escape de refineria o de gas de esca-



pe de reformador o de la separación de gases derivados de procedimientos de craquización, u otras fuentes similares, y por consiguiente contiene originalmente etano, juntamente con, en algunos casos, algunos alcanos C_3 a C_5 y, algunas veces, etileno. Una composición molar característica de dicho hidrógeno impuro será de 74% de hidrógeno, 13,5% de metano, 7,4% de etano 3,6% de propano y 1,5% de butanos y pentanos mezclados. Dicho gas deberá ser enfriado o tratado de otra forma en una operación preliminar para separar los butanos y pentanos y cualesquiera otros componentes con un punto de congelación sustancialmente por encima del del metano puro. Cuando están presentes etano o etileno en la mezcla original, se puede controlar la extensión de este enfriamiento preliminar para separar las impurezas de mayor punto de congelación, de manera que no se condense todo el etano o etileno. Se pueden obtener así mezclas de hidrógeno y metano con etano, etileno, propano o mezclas de éstos en proporciones apropiadas para su uso en el procedimiento del invento, directamente sin necesidad de adición de etano, etc.

Aunque normalmente se utilizan etano o etileno solos en el procedimiento del invento, se pueden utilizar mezclas de etano y etileno, con tal que las proporciones totales sean tales que el punto de congelación de la mezcla de metano-etano-etileno esté por debajo de la temperatura a la que se requiere enfriar el gas. Similarmente, el propano disminuye el punto de congelación del metano. Sin embargo, se plantean problemas para volver a evaporar el propano al nivel de baja temperatura, y en la realización preferida del procedimiento no se utilizaría.

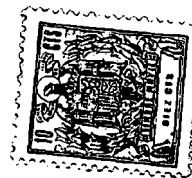
En los dibujos anejos, la figura 1 muestra la variación del punto de congelación y de fusión, con la composición,



para una mezcla de metano y etano a la presión atmosférica. Los puntos de congelación, es decir la temperatura a la que el líquido comienza a congelarse, están dados por la línea continua superior, y el punto de fusión, es decir la temperatura a la que el sólido comienza a fundirse, por la línea continua inferior. La figura 2 muestra la variación de los puntos de congelación y fusión, con la composición, para una mezcla de metano y etileno, representando la línea superior el punto de congelación y la línea inferior el punto de fusión. Las curvas se refieren a mezclas que no contienen hidrógeno, pero la presencia de hidrógeno tiene un efecto despreciable, al igual que la utilización de presiones por encima de la atmosférica, al menos hasta aproximadamente 60 atmósferas.

Refiriéndose a la figura 1 de los dibujos anejos, es evidente que las mezclas de metano y etano que contienen al menos hasta 95 moles % de etano, tienen un punto de congelación por debajo del del metano puro. Sin embargo, no se puede obtener una ventaja adicional en lo que se refiere a la pureza de hidrógeno por utilización de mas de 33 moles % de etano, es decir la composición eutéctica y la cantidad adicional de gas a licuar y, normalmente, a evaporar subsiguientemente a las mas bajas temperaturas, hace indeseable la utilización de tales cantidades. Por consiguiente, el margen deseado de contenido en etano está entre aproximadamente 2 y aproximadamente 33 moles % del contenido en hidrocarburos.

Dentro del margen deseado, la cantidad de etano presente se escoge preferiblemente de acuerdo con el grado de pureza en hidrógeno requerido. Para evitar dificultades innecesarias para evaporar el contenido en hidrocarburos del gas impuro, la cantidad de etano presente es preferiblemente todo lo



pequeña posible compatible con la producción de nitrógeno de la pureza requerida. Deseablemente, el punto de congelación se reduce entre aproximadamente $1,5^{\circ}$ y aproximadamente 5° K, es decir la proporción en etano del contenido en hidrocarburos deberá estar entre aproximadamente 2 y aproximadamente 8 moles %. Un porcentaje de 5 moles % de etano reduce el punto de congelación a aproximadamente $87,5^{\circ}$ K, produciendo hidrógeno aproximadamente de 99 moles % de pureza.

Refiriéndose a la figura 2 de los dibujos anejos, el amplio margen del contenido en etileno apropiado para el invento es hasta de aproximadamente 25 moles % del contenido en hidrocarburos. Utilizando argumentos similares a los adoptados para mezclas de metano-etano, un margen deseable está entre aproximadamente 5 y aproximadamente 13 moles %, preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10 moles % en etileno, basados sobre el contenido en hidrocarburos.

Si el hidrógeno está contaminado también con nitrógeno monóxido de carbono u otras impurezas que hierven por debajo del punto de congelación de la mezcla de hidrocarburos, estas impurezas generalmente no serán separadas en cantidades significativas por el procedimiento del invento, y su presencia no afectará sustancialmente el procedimiento para separar metano. Sin embargo, si su concentración en el gas impuro es suficientemente alta, se condensarán parcialmente y tendrán un efecto beneficioso al disminuir el punto de congelación de la fase líquida. El agua y otras impurezas con altos puntos de congelación deberán ser separadas antes de emplear el procedimiento del invento.

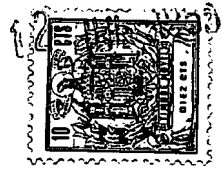
Preferiblemente, el hidrógeno enfriado y las fracciones de hidrocarburos se utilizan para enfriar nuevas cantidades de gas impuro, normalmente por intercambio de calor indirecto.



Cuando la condensación se efectúa sucesivamente en un cierto número de etapas para separar por condensación hidrocarburos superiores, etc. las fracciones separadas en frío pueden ser recicladas sucesivamente a etapas anteriores para enfriar el gas antes de cada etapa, proporcionando de esta manera la mayor parte del enfriamiento requerido.

Preferiblemente las fracciones líquidas de hidrocarburos son expandidas durante el proceso de reciclación para evaporarlas más fácilmente y para proporcionar enfriamiento adicional para el gas impuro que entra. El gas impuro penetra deseablemente en el sistema a una presión por encima de la atmosférica tal como 10 o 15 a 50 atmósferas, preferiblemente 20 a 40 atmósferas, y la presión se puede mantener sustancialmente a los mismos valores o ligeramente más bajos. hasta que la mezcla está completamente separada. Las fracciones líquidas pueden ser expandidas subsiguientemente, deseablemente aproximadamente hasta la presión atmosférica durante el paso a través de o entre los intercambiadores de calor. La corriente de hidrógeno puro puede ser mantenida sustancialmente a la misma presión que el gas impuro o puede ser expandida a cualquier presión deseada.

En una realización preferida del invento, algo del hidrógeno purificado o posiblemente el hidrógeno impuro u otro gas incondensable se añade a la fracción separada de metano-etano, deseablemente después de expansión de la última. El hidrógeno añadido junto con el hidrógeno ya disuelto en la fracción de metano-etano reduce la presión parcial de hidrocarburos y hace que la mezcla se evapore en un margen más bajo de temperaturas. El contenido en hidrógeno de la mezcla es deseablemente de aproximadamente 8-12 moles% de la mezcla. Mas detalles de las ventajas y ejecución de esta mejora se pueden encontrar en la memoria



de la patente británica nº 930.682. Algunas veces es deseable calentar la fracción líquida final ligeramente antes de expandir, y añadir algo del hidrógeno o gas incondensable, para evitar la congelación de la fracción líquida.

5 Como resultado de la ejecución de este procedimiento es posible generalmente recuperar del 94 al 97% del hidrógeno presente en el gas de alimentación en forma de hidrógeno sustancialmente puro, aunque el porcentaje recuperado exacto dependerá del porcentaje de impurezas presentes en el gas de alimentación.

10

La figura 3 de los dibujos anejos es un diagrama de flujo de un procedimiento de purificación de hidrógeno que constituye una realización preferida del invento.

15

Refiriéndose a la figura 3, el aparato consiste principalmente en un secador 10, y una serie de intercambiadores de calor 11, 13, 15, 16 y 17 con separadores intermedios 12, 14, y 18 para separar las mezclas de gas-líquido producidas después de enfriar en el precedente intercambiador de calor.

20

Al ejecutar el procedimiento ilustrado por la figura 3 con un gas de alimentación constituido por una mezcla de hidrógeno e hidrocarburos ligeros, hasta e incluidos los pentanos, con algo de agua, el gas de alimentación es introducido por la conducción 31 a una presión elevada, por ejemplo de 30 atmósferas, y es secado en el secador 10. Seguidamente es hecho pasar a través de la conducción 32 al intercambiador de calor 11 donde es enfriado para condensar principalmente las impurezas de butano y pentano pero también algo de propano, y desde allí a través de la conducción 33 a un separador 12, donde la fase líquida es separada de la fase gaseosa, que ahora comprende solamente hidrógeno, metano, etano y pequeñas cantidades residuales de propano.

30



La fase gaseosa que pasa desde el separador 12 a través de la conducción 34 es enfriada en un segundo intercambiador de calor 13 que es cuidadosamente controlado de manera que el propano y una parte del etano presentes en la mezcla se condensan dejando una fase gaseosa consistente, en estas condiciones, en hidrógeno y metano con una pequeña proporción de etano, por ejemplo una relación molar de metano a etano de 19:1. La mezcla parcialmente condensada es hecha pasar a través de la conducción 35 a un separador 14 donde la fracción líquida es separada de la fracción gaseosa que sale por la conducción 36 y es dividida en dos partes, pasando por medio de las conducciones 37 y 38 a dos intercambiadores de calor 15 y 16 dispuestos en paralelo. Las condiciones, es decir caudal y proporción de corriente etc, en cada uno de los intercambiadores 15 y 16, se regulan de manera que cada parte de la fracción gaseosa es enfriada en igual extensión. Las fracciones gaseosas enfriadas que abandonan los intercambiadores de calor 15 y 16 a través de las conducciones 39 y 40 son vueltas a mezclar y son hechas pasar por la conducción 41 al intercambiador de calor 17 donde son nuevamente enfriadas, a una temperatura por debajo del punto de congelación del metano puro, pero por encima del punto de congelación de la mezcla de metano/etano para condensar sustancialmente todo el metano y el etano residual en la mezcla, sin congelar el condensado. Para una relación molar de 19:1 de metano a etano, la mezcla puede ser enfriada apropiadamente a aproximadamente $87,5^{\circ}\text{K}$, unos 3°K por debajo del punto de congelación del metano puro. La mezcla parcialmente condensada que pasa desde el intercambiador 17 por la conducción 42, es separada en el separador 18, y se obtiene en la conducción 43 una fracción gaseosa que comprende hidrógeno sustancialmente puro, por ejemplo de -



aproximadamente 99 moles %.

La corriente de hidrógeno gaseoso separada en el separador 18 es devuelta sucesivamente a través de los intercambiadores de calor 15, 13 y 11 por las conducciones 43, 44 y 45 respectivamente. En los intercambiadores de calor, es calentada y proporciona enfriamiento por intercambio de calor indirecto para la condensación de impurezas de hidrocarburos en nuevas cantidades de gas de alimentación. Después de abandonar el intercambiador de calor 11, está disponible en la conducción 46 a una presión ligeramente por debajo de la presión del gas de alimentación.

Las fracciones de hidrocarburos separadas son también utilizadas para enfriar el gas de alimentación que penetra. La fracción líquida de metano-etano separada en el separador 18 es devuelta por la conducción 47 al intercambiador de calor 16 donde es calentada y proporciona enfriamiento por intercambio de calor indirecto. Después de abandonar el intercambiador de calor 16 a través de la conducción 48, es expandida a través de una válvula 48a a una presión que apropiadamente puede estar justamente por encima de 1 atmósfera y es mezclada con una pequeña cantidad, por ejemplo aproximadamente 1 a 4, preferiblemente 2-4, moles % del hidrógeno purificado que es introducido a través de la conducción 49, para reducir el margen de temperaturas por encima del cual se evapora. Seguidamente es calentada en el intercambiador de calor indirecto 15, al que abandona por la conducción 50, y es mezclada con el condensado líquido (etano y propano) separado en el separador 14, y es subsiguientemente expandida en la válvula 51a e introducida por la conducción 51. La mezcla resultante es calentada en el intercambiador de calor 13, al que abandona por la conducción 52, y es mezclada con el con -



densado líquido (butanos y pentanos) separado en el separador 12 y es subsiguientemente expandida en la válvula 53a e introducida a través de la conducción 53, esta mezcla es calentada seguidamente en el intercambiador de calor 11, saliendo finalmente del sistema a través de la conducción 54.

Se proporciona enfriamiento exterior para el sistema por un ciclo cerrado de refrigeración con nitrógeno. Un compresor 20 comprime gas nitrógeno que pasa seguidamente por la conducción 61 al enfriador 21 donde el calor de compresión es retirado por el agua de enfriamiento. El nitrógeno comprimido es enviado por la conducción 62 al secador 32, desde allí a través de la conducción 63 al intercambiador 23 donde es nuevamente enfriado y desde allí por la conducción 64 a la turbina 24 donde es expandido y enfriado. El nitrógeno expandido y frío pasa por la conducción 65 al intercambiador de calor 17 donde proporciona enfriamiento para la mezcla de hidrógeno-metano-etano, y es reciclado a través de la conducción 66, intercambiador de calor 23 y conducción 67 al compresor 20. Se pueden emplear, si se desea, otros métodos conocidos de proporcionar refrigeración. Por ejemplo, se puede instalar una máquina de expansión en la corriente de producto de hidrógeno a alta presión si se requiere que el hidrógeno se suministre por debajo de la presión original.

El siguiente ejemplo ilustra mas aun el invento.

Ejemplo: Utilizando el aparato descrito anteriormente; una mezcla de gas, después de enfriarla en el intercambiador de calor 11 y de separar el condensado en el recipiente separador 12 para eliminar los constituyentes de alto punto de ebullición desde el gas de alimentación, tiene la siguiente composición:

313064



H ₂	79,1% molar
CH ₄	13,9% molar
C ₂ H ₆	5,9% molar
C ₃ H ₈	1,1% molar

5 Este gas es enfriado seguidamente en el intercambiador de calor 13 a una temperatura cuidadosamente controlada - para proporcionar la relación requerida de metano a etano que queda en el vapor. A una presión de 40 atmósferas y con el objeto de producir hidrógeno de 99% de pureza, esta temperatura es de 134°K. Después de enfriar a 134°K, la composición del vapor restante es:

H ₂	91,6% molar
CH ₄	7,8% molar
C ₂ H ₆	0,6% molar



15 En la etapa final de enfriamiento en los intercambiadores de calor 15 y 16 y seguidamente 17, esta mezcla es enfriada a 89,0°K para condensar sustancialmente todo el metano y el etano, dejando una fase vapor que contiene 99 moles % de H₂. El condensado tiene la siguiente composición:

H ₂	2,2% molar
CH ₄	89,9% molar
C ₂ H ₆	7,9% molar



20 y tiene un punto de congelación de 85,8°K que está por debajo del punto de congelación del metano puro, es decir, 90,7°K. La baja temperatura de la separación final posibilita lograr una alta pureza del hidrógeno.

25 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña con fecha 19 de mayo de 1.964 bajo el número 20634/64, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

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

1.- Un procedimiento para la purificación de hidrógeno gaseoso contaminado con metano por enfriamiento para separar por condensación una cantidad apreciable del metano presente, en el que se disminuye el punto de congelación del metano por la presencia de etano, etileno, propano o mezclas de estos, y se enfria el hidrógeno gaseoso contaminado hasta una temperatura por debajo del punto de congelación del metano puro, pero por encima de la temperatura hasta la cual ha sido disminuido el punto de congelación, bajo una presión por encima de la atmosférica tal que se condensa una cantidad adicional de hidrocarburo cuando se hace descender la temperatura por debajo del punto de congelación del metano, y se separa del condensado al gas no condensado, consistente en hidrógeno sustancialmente puro.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se disminuye el punto de congelación del metano en al menos 1,5°K por la presencia de etano, etileno, propano o mezclas de estos y se lleva a cabo el enfriamiento bajo una presión de 10 a 50 atmósferas.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que el hidrógeno gaseoso contaminado con metano está al principio sustancialmente exento de otros hidrocarburos y se añade suficiente etano o etileno para disminuir el punto de congelación del metano.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2



2, en el que el hidrógeno gaseoso contaminado con metano contiene inicialmente un componente adicional seleccionado de etano, etileno, propano y mezclas de estos y es enfriado inicialmente para condensar una parte del componente adicional y separar una mezcla gaseosa no condensada que contiene hidrógeno, metano y suficiente componente adicional para disminuir el punto de congelación del metano.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el hidrógeno gaseoso contaminado con metano contiene inicialmente uno o más butanos o pentanos, que son separados por una o más operaciones de condensación preliminares.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el hidrógeno gaseoso contaminado sometido a enfriamiento por debajo del punto de congelación del metano consiste esencialmente en hidrógeno, metano y etano.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el etano está presente en el hidrógeno gaseoso contaminado sometido a enfriamiento por debajo del punto de congelación del metano en una cantidad de 2 a 33 % molar del contenido total de etano y metano.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el etano está presente en una cantidad de 2 a 8 % molar del contenido total de etano y metano.

9.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, en el que el hidrógeno gaseoso contaminado sometido a enfriamiento por debajo del punto de congelación del metano consiste en hidrógeno, metano y etileno que está presente en una cantidad de 5 a 13 % molar del contenido total de metano y etileno.

10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se disminuye el punto de congela-



ción del metano de 3º a 5º K y se lleva a cabo el enfriamiento a una presión de 20 a 40 atmósferas.

5 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se emplean el gas enfriado sin condensar y el condensado para enfriar el gas entrante por intercambio de calor indirecto en una o más etapas, expandiéndose el condensado a una presión inferior antes de al menos la etapa final de intercambio de calor.

10 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que se lleva a cabo el enfriamiento del hidrógeno gaseoso contaminado a una presión de 10 a 50 atmósferas absolutas y se expande el condensado a aproximadamente 1 atmósfera absoluta.

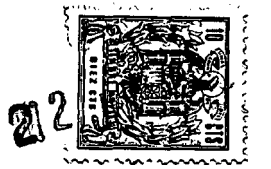
15 13.- Un procedimiento según las reivindicaciones 11 o 12, en el que se añade hidrógeno gaseoso purificado o impuro al condensado en una cantidad de 2 a 4 moles % después de la expansión del condensado.

20 14.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se proporciona el enfriamiento por un ciclo cerrado de refrigeración por nitrógeno.

25 15.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se proporciona el enfriamiento por expansión del hidrógeno gaseoso purificado con realización de un trabajo externo e intercambio de calor indirecto entre el gas purificado expandido y el gas contaminado a purificar.

16.- Un procedimiento para la purificación de hidrógeno gaseoso contaminado con metano.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y con los fines



que se han especificado.

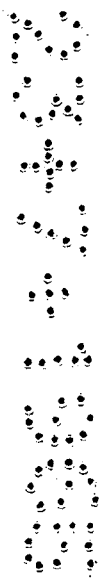
Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

23 JUL 1965

P.A.

Alberto de Euzkadi
Por Poder



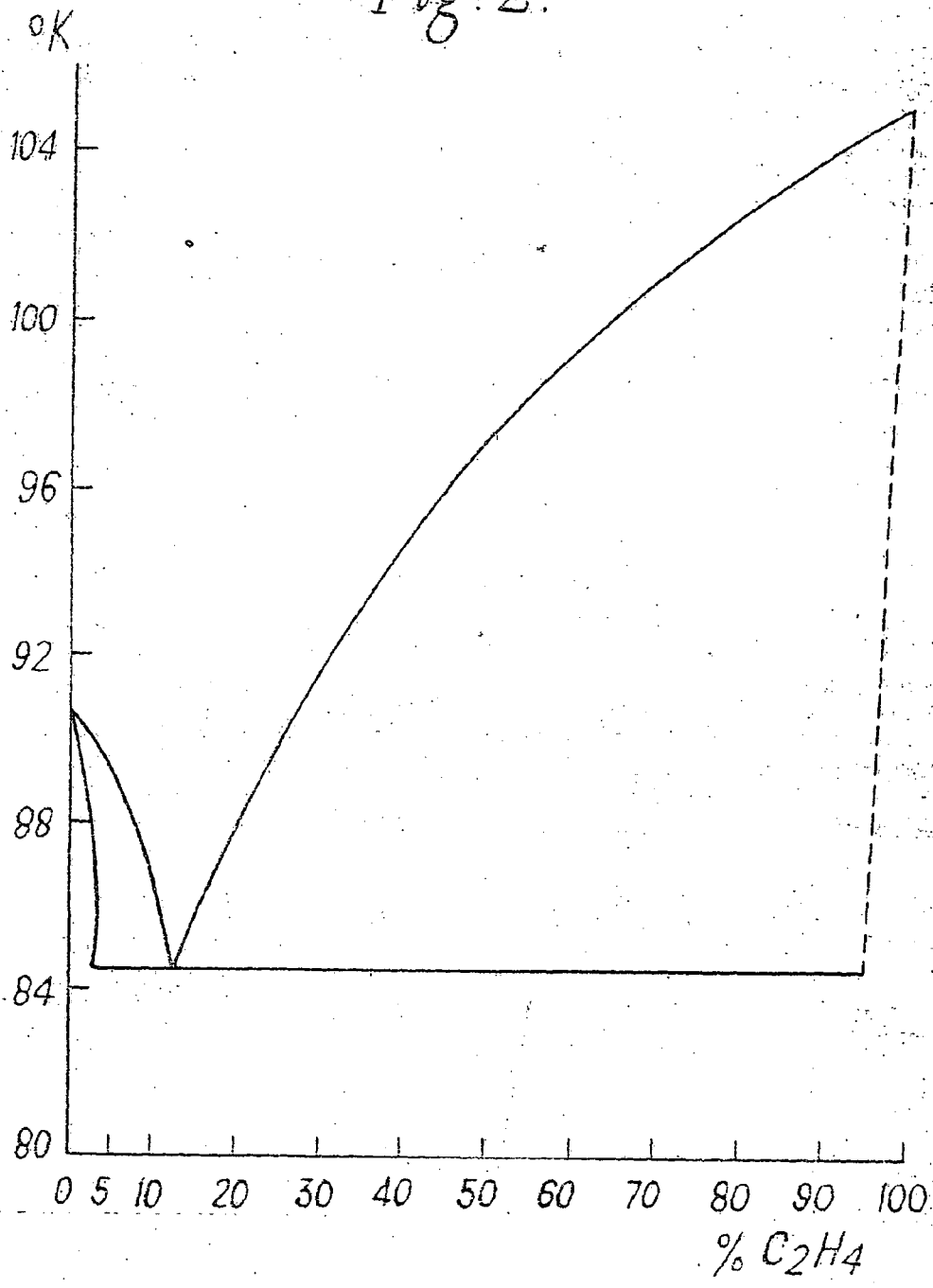
313064

Handwritten signature or initials



313064

Fig. 2.



[Handwritten signature or initials]

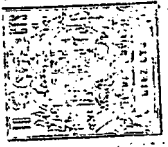
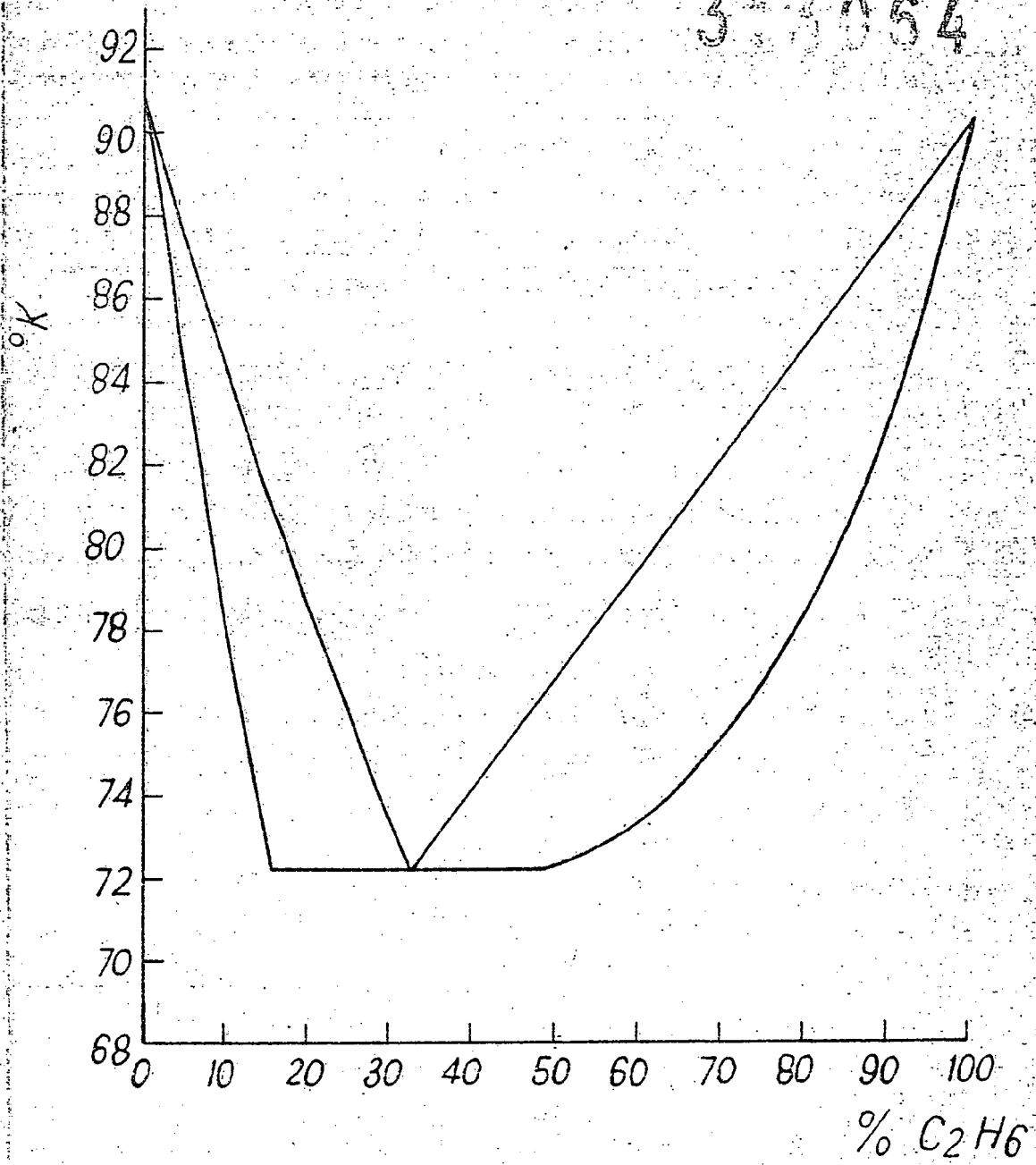


Fig. 1.

3-3064



[Handwritten signature or initials]