

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54045

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.V.1965 (P 109 141)

Pierwszeństwo: 19.V.1964 Wielka
Brytania

Opublikowano: 31.X.1967

Kl. 12 i, 1/26

MKP C 01 b

CZYTELNIA

1/26
17.V.1965-1961-874 36

Współtwórcy wynalazku: Paul Lane Charlesworth, Martin Siegfried
William Ruhemann

Właściciel patentu: Petrocarbon Developments Limited, Londyn (Wielka
Brytania)

Sposób oczyszczania wodoru od metanu i innych lekkich węglowodorów

1 Wynałazek dotyczy sposobu oczyszczania wodoru od metanu i innych lekkich węglowodorów jak etan, etylen i propan na drodze kondensacji tych zanieczyszczeń w niskiej temperaturze.

Znane są metody czyszczenia wodoru zanieczyszczonego metanem lub innymi lekkimi węglowodorami, takimi jak etan, etylen i węglowodory o 3—5 atomach węgla, przez ochładzanie zanieczyszczonego wodoru w celu skondensowania węglowodorów i oddzielenie fazy gazowej, zawierającej oczyszczony wodór. Według tych znanych sposobów, węglowodory inne niż metan usuwa się do-
tychczas całkowicie w pierwszym etapie ochładzania otrzymując gazową mieszaninę wodoru z metanem, którą ochładza się w drugim etapie dalej
w celu skroplenia metanu, przy czym uzyskuje się nieskondensowany oczyszczony gazowy wodór.

W drugim etapie, w celu skondensowania metanu, mieszaniny wodoru z metanem nie ochładza się do temperatury niższej od temperatury zamarzania ciekłego metanu ($-182,3^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem atmosferycznym). W tej temperaturze faza gazowa zawiera jeszcze około 3,5% molowych metanu, przy czym ilość ta zależy od stosowanego ciśnienia. Dalsze ochładzanie mieszaniny w celu skroplenia reszty metanu powoduje niepożądane zamarznięcie kondensatu. Dlatego też, wodór oczyszczany od metanu metodą kondensacji w niskiej temperaturze zawiera co najmniej 3,5—4% molowych nieskroplonego metanu.

2 Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania wodoru od metanu i innych lekkich węglowodorów, pozwalający na uzyskanie znacznie większej jego czystości, niż to ma miejsce w stosowanej dotychczas metodzie.

Jak wiadomo, mieszaniny metanu z etanem, etylenem lub propanem w określonej ilości i stosunku zamarzają w temperaturze niższej niż czysty metan. Stwierdzono, że gazową mieszaninę zawierającą głównie wodór oraz domieszkę takich węglowodorów jak metan, etan, etylen lub propan, można ochłodzić do temperatury niższej (nie powodując zamarznięcia) niż w przypadku mieszaniny wodoru z samym metanem. Dodatkowe ochładzanie przy podwyższonym ciśnieniu, korzystnie 10—15 atmosfer, powoduje kondensację dalszej ilości metanu, dzięki czemu pozostały nieskroplony gaz jest dużo czystszy.

Sposobem według wynalazku oczyszczania gazowego wodoru od metanu, oraz etanu, etylenu i propanu prowadzi się przez skroplenie zanieczyszczeń na drodze stopniowego ochładzania mieszaniny gazów pod zwiększonym ciśnieniem, przy czym w pierwszym etapie kondensuje się tylko część etanu i/lub etylenu i/lub propanu, pozostawiając w gazie poddawanyemu oziębianiu w drugim etapie tyle tych węglowodorów, ażeby z jednej strony temperaturę kondensacji metanu wraz z tymi węglowodorami obniżyć co najmniej o $1,5^{\circ}\text{C}$ w stosunku do temperatury zamarzania czystego metanu, a z drugiej

strony uzyskać temperaturę kondensacji wyższą od temperatury zamarzania metanu w mieszaninie z etanem i/lub etylenem i/lub propanem.

Ochładzanie prowadzi się pod ciśnieniem 10—50, korzystnie 20—40 atmosfer. Przy korzystnym składzie mieszaniny węglowodorów poddawanej kondensacji w drugim etapie, oraz przy zastosowaniu korzystnego ciśnienia mieszanina ta może wykazywać temperaturę zamarzania o 3—5°C niższą od temperatury zamarzania czystego metanu.

Gazowy wodór oczyszczany według wynalazku nie powinien zasadniczo zawierać oprócz metanu innych związków niż etan, etylen i propan, o temperaturze zamarzania wyższej od temperatury zamarzania czystego metanu.

Taki wodór, zanieczyszczony węglowodorami o 3—5 atomach węgla i czasami etylenem pochodzi zazwyczaj z gazu odpadowego po procesach rafinacji lub krakingu węglowodorów lub z innych podobnych źródeł. Typowy skład molowy zanieczyszczonego wodoru jest następujący: 74% wodoru, 13,5% metanu, 7,4% etanu, 3,6% propanu i 1,5% butanów i pentanów. Z gazu takiego należy wstępnie, w dowolny sposób (np. przez oziębianie) usunąć butany, pentany i ewentualne inne składniki zamarzające w temperaturze wyższej od temperatury zamarzania czystego metanu. Korzystnie jest, przed rozpoczęciem oczyszczania według wynalazku usunąć również propan. W tym przypadku w pierwszym etapie ochładzania według wynalazku kondensuje się tylko część etanu lub etylenu.

Można również w pierwszym etapie tak prowadzić ochładzanie, ażeby w gazie podawanym kondensacji w drugim etapie pozostała mieszanina etanu z etylenem z tym, że stosunek tych składników musi być taki, by temperatura zamarzania pozostawionej mieszaniny metanu, etanu i etylenu była o 1,5°C niższa od temperatury zamarzania czystego metanu. Propan również obniża temperaturę zamarzania metanu lecz powstaje problem odparowania propanu w niskiej temperaturze, to też według korzystnej odmiany sposobu według wynalazku usuwa się go we wstępnym etapie oczyszczania.

Na załączonych rysunkach fig. 1 przedstawia zmiany temperatury zamarzania i topnienia w zależności od składu mieszaniny metanu z etanem pod ciśnieniem atmosferycznym. Temperaturę zamarzania obrazuje górna linia ciągła wykresu, a temperaturę topnienia linia dolna. Fig. 2 przedstawia zmiany temperatury zamarzania i topnienia w zależności od składu mieszaniny metanu z etylenem, przy czym górna linia wykresu obrazuje temperaturę zamarzania, a dolna — temperaturę topnienia. Wykresy te dotyczą mieszanin nie zawierających wodoru. W przypadku obecności wodoru oraz w przypadku ciśnienia większego od atmosferycznego nawet do 60 atmosfer uzyskuje się podobne zależności jak przedstawione na wykresach fig. 1 i fig. 2.

Z fig. 1 wynika, że temperatura zamarzania mieszanin metanu z etanem zawierających do 95% molowych etanu jest niższa od temperatury zamarzania czystego metanu. Czystość wodoru nie zwiększa się natomiast przez wykraplanie miesza-

niny metanu i etanu o zawartości większej niż 33% molowych etanu, czyli mieszaniny eutektycznej, a dodatkowa ilość gazu do skraplania i odparowania w najniższych temperaturach czyni zastosowanie mieszanin o takich zwiększonych ilościach etanu niekorzystnym.

Korzystna ilość etanu powinna zatem wynosić około 2—33% molowych, przy czym dokładna ilość etanu zależy od żądanego stopnia czystości wodoru. W celu uniknięcia niepotrzebnych trudności z odparowywaniem węglowodoru z gazu pozostawia się korzystnie jak najmniejszą ilość etanu, pozwalającą na uzyskanie wodoru o żądanej czystości. Temperaturę zamarzania obniża się korzystnie o 1,5°—5°C, czyli zawartość etanu w fazie węglowodorowej poddawanej kondensacji w drugim etapie winna wynosić około 2—8% molowych. Zawartość 5% molowych etanu obniża temperaturę zamarzania fazy węglowodorowej do około 87,5°K (—185,5°C) i pozwala na uzyskanie wodoru o czystości około 95% molowych.

Fig. 2 uwidocznia, że obniżenie temperatury zamarzania mieszaniny metanu i etylenu w stosunku do temperatury zamarzania czystego metanu zachodzi przy zawartości w niej etylenu do około 25% molowych. Z tych samych co wyżej względów, odpowiednia ilość pozostawionego etylenu powinna wynosić 5—13, a korzystnie 5—10% molowych w stosunku do całkowitej zawartości mieszaniny metanu i etylenu.

W przypadku, gdy wodór jest zanieczyszczony również azotem, tlenkiem węgla lub innymi gazami wrzącymi w temperaturze niższej od temperatury zamarzania mieszaniny węglowodorowej, gazy te nie zostaną usunięte sposobem według wynalazku, a ich obecność nie wpływa zasadniczo na proces usuwania metanu. Jeżeli jednak stężenie tych zanieczyszczeń w gazie jest wystarczająco wysokie, to ulegają one częściowej kondensacji i wpływają korzystnie na obniżenie temperatury zamarzania fazy ciekłej. Wodę i inne zanieczyszczenia o wysokiej temperaturze zamarzania należy usunąć przed zastosowaniem sposobu według wynalazku.

Ochłodzony wodór i frakcje węglowodorowe stosuje się korzystnie do ochładzania dalszych ilości zanieczyszczonego gazu, zwykle drogą pośredniej wymiany cieplnej. Gdy kondensację prowadzi się w kilku kolejnych etapach w celu skondensowania węglowodorów, wyodrębnione frakcje zwraca się kolejno do wcześniejszych etapów w celu ochłodzenia gazu przed kolejnym etapem.

Ciekłe frakcje węglowodorowe w celu obniżenia ich temperatury korzystnie rozpręża się podczas zwracania do obiegu. Gaz ten wprowadza się pod ciśnieniem 10—50 atmosfer, korzystnie 20—40 atmosfer, przy czym ciśnienie to utrzymuje się na tym samym lub nieco niższym poziomie do momentu całkowitego rozdzielenia mieszaniny. Ciekłe frakcje rozpręża się wtedy do ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego podczas przepływu przez wymienniki ciepła, a strumień czystego wodoru utrzymuje się pod tym samym ciśnieniem co gaz zanieczyszczony lub rozpręża się go w żądanym stopniu.

Korzystna odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że część oczyszczonego wodoru lub zanieczyszczony wodór czy inny nie dający się skondensować gaz wprowadza się do wyodrębnionej frakcji metanowo-etanowej, korzystnie po jej rozprężeniu. Dodany wodór wraz z wodorem już rozpuszczonym we frakcji metanowo-etanowej obniża cząstkowe ciśnienie węglowodoru i powoduje wyparowywanie mieszaniny w niższym zakresie temperatur. Zawartość wprowadzonego wodoru w mieszaninie wynosi korzystnie 8—12% molowych.

Dalsze szczegóły dotyczące zalet i przebiegu procesu opisane są w brytyjskim opisie patentowym nr 930 682. Czasami korzystnie jest ogrzać lekko końcową frakcję ciekłą przed jej rozprężeniem i dodaniem wodoru lub nie dającego się skondensować gazu, w celu uniknięcia zamarzania tej frakcji.

Sposobem według wynalazku odzyskuje się 94—97% czystego wodoru z gazu wyjściowego, przy czym dokładna ilość tego wodoru zależy od zawartości procentowej zanieczyszczeń w tym gazie.

Fig. 3 przedstawia schemat urządzenia do oczyszczania wodoru, prowadzonego zgodnie z korzystną odmianą sposobu według wynalazku.

Urządzenie składa się głównie z suszarki 10 i szeregu wymienników ciepła 11, 13, 15, 16 i 17 z rozdzielaczami 12, 14 i 18 do rozdzielania gazowociekłych mieszanin po ochłodzeniu w poprzednim wymienniku ciepła.

Gaz, który stanowi wodór z domieszką lekkich węglowodorów (włącznie z pentanami) oraz niewielką ilością wody, wprowadza się przewodem 31 pod podwyższonym ciśnieniem, na przykład 30 atmosfer do suszarki 10. Następnie suchy gaz przechodzi przewodem 32 do wymiennika ciepła 11, gdzie zostaje ochłodzony, przy czym następuje skroplenie głównie butanu i pentanu, oraz pewnej ilości propanu, a stąd przewodem 33 do rozdzielacza 12, w którym faza ciekła zostaje oddzielona od fazy gazowej, przy czym ta ostatnia zawiera teraz tylko wodór, metan, etan i niewielkie ilości propanu.

Z rozdzielacza 12 faza gazowa przechodzi przewodem 34 do drugiego wymiennika ciepła 13, w którym zostaje ochłodzona tak, że skropleniu ulegają propan i część etanu, a pozostaje faza gazowa złożona z wodoru, metanu i niewielkiej ilości etanu, na przykład w stosunku molowym metanu do etanu 19:1. Częściowo skondensowana mieszanina dostaje się następnie przewodem 35 do rozdzielacza 14, gdzie frakcja ciekła zostaje oddzielona od frakcji gazowej, przy czym ta ostatnia wydostaje się przewodem 36 i zostaje rozdzielona na dwie części, które przewodami 37 i 38 przechodzą do dwóch równoległych wymienników ciepła 15 i 16. Szybkość i ilość gazu wprowadzonego do obydwu wymienników 15 i 16 ustala się tak, by każda część frakcji gazowej była ochłodzona w tym samym stopniu.

Opuszczające te wymienniki przewodami 39 i 40 ochłodzone frakcje gazowe zostają ponownie zmieszane i wprowadzone przewodem 41 do wymienni-

ka ciepła 17, gdzie zostają jeszcze bardziej ochłodzone do temperatury niższej od temperatury zamarzania mieszaniny metanu z etanem, przy czym następuje skondensowanie zasadniczo całej zawartości metanu i pozostałego jeszcze etanu bez spowodowania zamarznięcia kondensatu. Przy stosunku molowym metanu do etanu 19 ÷ 1, mieszaninę tę ochładza się do temperatury około 87,5°K, (—185,5°C), czyli około 3°C poniżej temperatury zamarzania czystego metanu. Częściowo skondensowana mieszanina opuszcza wymiennik ciepła 17 przewodem 42 i zostaje rozdzielona w rozdzielaczu 18, z którego przewodem 43 wydostaje się gazowa frakcja, której około 99% molowych stanowi czysty wodór.

Strumień gazowego wodoru z rozdzielacza 18 zostaje zawrócony kolejno do wymienników ciepła 15, 13 i 11 przewodami 43, 44 i 45. W wymiennikach strumień ten zostaje ogrzany powodując, drogą pośredniej wymiany ciepła ochładzanie dalszych ilości zanieczyszczonego gazu w celu skondensowania węglowodorów. Po opuszczeniu wymiennika ciepła 11, strumień ten zostaje odprowadzony przewodem 46 pod ciśnieniem nieco niższym niż ciśnienie gazu wyjściowego.

Do ochładzania wprowadzonego gazu stosuje się również wyodrębnione frakcje węglowodorowe. Ciekłą frakcję metano-etanową oddzieloną w rozdzielaczu 18 zawraca się przewodem 47 do wymiennika ciepła 16, w którym zostaje ogrzana powodując ochładzanie gazu drogą pośredniej wymiany cieplnej. Po opuszczeniu wymiennika ciepła 16 przewodem 48, frakcję tę rozpręża się za pomocą zaworu 48a do ciśnienia nieco wyższego od 1 atmosfery i miesza się z niewielką ilością, na przykład 1—4, korzystnie 2—4% molowymi oczyszczonym wodoru, który wprowadza się przewodem 49, w celu obniżenia zakresu temperatur, w którym frakcja ta paruje.

Następnie frakcja ta zostaje ogrzana w pośrednim wymienniku ciepła 15, który opuszcza przewodem 50, zostaje zmieszana z ciekłym kondensatem (etanem i propanem) wyodrębnionym w rozdzielaczu 14, rozprężona przez regulację zaworu 51a i wprowadzona przewodem 51. Uzyskana mieszanina zostaje ogrzana w wymienniku ciepła 13, a po opuszczeniu go przewodem 52 zostaje zmieszana z ciekłym kondensatem (butany i pentany) wyodrębnionym w rozdzielaczu 12, rozprężona przez regulację zaworu 53a i wprowadzona przewodem 53 do wymiennika 11. Następnie mieszanina ta ogrzewa się w wymienniku ciepła 11 i zostaje wreszcie odprowadzona przewodem 54.

Ochłodzenie zewnętrzne zapewnia zamknięty obieg azotu. Kompressor 20 spręża gazowy azot, który przewodem 61 przechodzi do chłodnicy 21, w której ciepło sprężania zostaje odebrane przez wodę. Sprężony azot zostaje wprowadzony przewodem 62 do suszarki 32, a stąd przewodem 63 do wymiennika ciepła 23, gdzie zostaje bardziej ochłodzony i dalej przewodem 64 do turbiny 24, gdzie zostaje rozprężony i jeszcze ochłodzony. Stąd przewodem 65 przechodzi do wymiennika ciepła 17, gdzie ochładza mieszaninę wodoru z metanem i etanem, po czym zostaje zawrócony przez przewód 66,

wymiennik ciepła 23 i przewód 67 do kompresora 20.

Poza tym można stosować inne metody ochładzania. Na przykład, jeżeli pożądane jest otrzymywanie wodoru pod ciśnieniem niższym od początkowego, w przewodzie którym płynie uzyskiwany wodór pod wysokim ciśnieniem instaluje się rozprężarkę.

Przykład. Stosuje się urządzenie przedstawione schematycznie na fig. 3. Po ochłodzeniu mieszaniny gazowej w wymienniku ciepła 11 i usunięciu kondensatu w rozdzielaczu 12 w celu wyeliminowania z gazu składników o wysokiej temperaturze wrzenia, uzyskuje się mieszaninę zawierającą 79,1% molowych H_2 , 13,9% molowych CH_4 , 5,9% molowych C_2H_4 i 1,1% molowego C_3H_8 . Gaz ten ochładza się w wymienniku ciepła 13 do temperatury takiej, by uzyskać pożądany stosunek metanu do etanu. Pod ciśnieniem 40 atmosfer i dla wytworzenia wodoru o czystości 99%, temperatura ta wynosi 134°K (—139°C). Po ochłodzeniu do 134°K (—139°C) pozostaje mieszanina 91,6% molowych H_2 , 7,8% molowych CH_4 i 0,6% molowego C_2H_6 .

W końcowym etapie ochładzania w wymiennikach ciepła 15, 16 i 17 mieszanina ta zostaje ochłodzona do 89,0°K (—184°C), przy czym zasadniczo wszystkie metan i etan zostaje skroplony i pozostaje faza zawierająca 99% molowych H_2 . Kondensat zawiera 2,2% molowych H_2 , 89,9% molowych CH_4 i 7,9% molowych C_2H_6 , a temperatura zamarzania tego kondensatu wynosi 85,8°K (—187,2°C) czyli jest niższa od temperatury zamarzania czystego metanu, która wynosi 90,7°K (—182,3°C). Niska temperatura kondensacji pozwala na uzyskanie wodoru o wysokiej czystości.

1. Sposób oczyszczania wodoru od metanu i innych lekkich węglowodorów takich jak etan, etylen i propan przez wykroplenie zanieczyszczeń na drodze stopniowego oziębiania mieszaniny gazów pod zwiększonym ciśnieniem, przy czym w pierwszym etapie gazy oziębia się do temperatury kondensacji etanu, etylenu i propanu, a w drugim etapie do temperatury kondensacji metanu, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie kondensuje się tylko część etanu, i/lub etylenu, i/lub propanu pozostawiając w gazie poddawany oziębianiu w drugim etapie tyle tych węglowodorów, ażeby z jednej strony temperaturę kondensacji metanu wraz z tymi węglowodorami obniżyć co najmniej o 1,5°C w stosunku do temperatury zamarzania czystego metanu, a z drugiej strony uzyskać temperaturę kondensacji wyższą od temperatury zamarzania metanu w mieszaninie z etanem i/lub etylenem i/lub propanem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensacji w drugim etapie poddaje się metan z taką zawartością etanu i/lub propanu, ażeby mieszanina wymienionych węglowodorów wykazywała temperaturę zamarzania niższą o 3°—5°C od temperatury zamarzania czystego metanu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że ochładzanie gazu prowadzi się pod ciśnieniem 10–50 atmosfer, korzystnie 20–40 atmosfer.

Fig. 1.

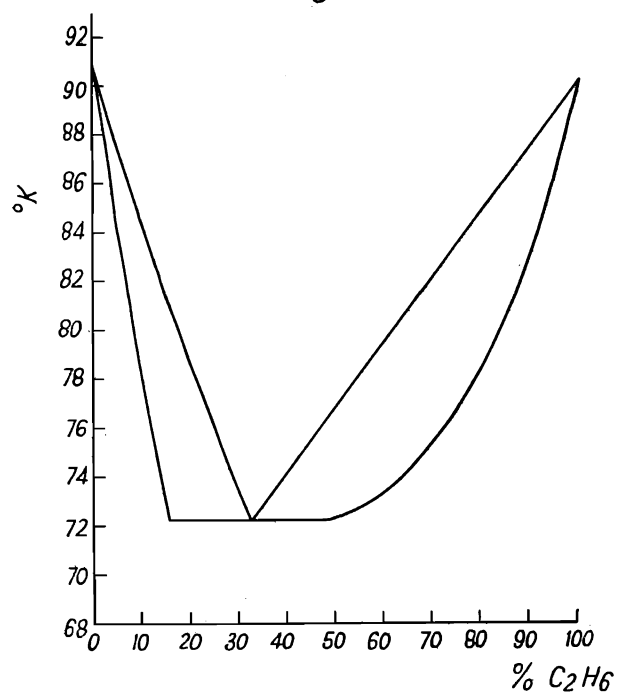


Fig. 2.

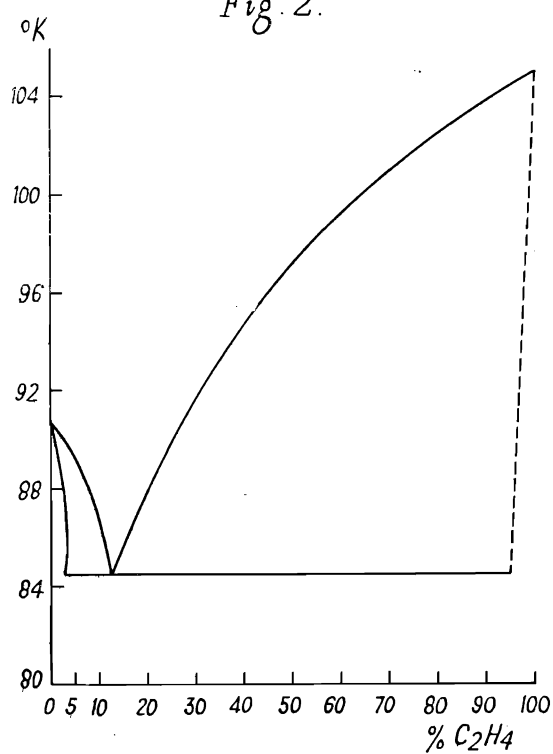


Fig. 3.

