



(19) Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: AT 394 567 B

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3267/85

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C10G 5/06

(22) Anmeldetag: 11.11.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1991

(45) Ausgabetag: 11. 5.1992

(30) Priorität:

12.11.1984 DE 3441307 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT  
D-6200 WIESBADEN (DE).

## (54) VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG EINER C<sub>2+</sub>-KOHLENWASSERSTOFF-FRAKTION AUS ERDGAS

(57) Es wird ein Verfahren zur Abtrennung von C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffen aus unter erhöhtem Druck stehendem Erdgas mittels Rektifikation vorgeschlagen. Die für die Rektifikation erforderlichen Werte der Temperatur und des Druckes werden durch Wärmetausch und zweistufige arbeitsleistende Entspannung erzielt, wobei die Rektifikation zwischen den beiden Entspannungsstufen durchgeführt wird. Die bei der Rektifikation gewonnene Methanfraktion wird zunächst auf Umgebungstemperatur angewärmt, dann arbeitsleistend entspannt und erneut auf Umgebungstemperatur angewärmt. Die Spitzenkälte für die Rektifikation wird im wesentlichen durch arbeitsleistende Entspannung des zu zerlegenden Rohgases erzeugt.

B  
AT 394 567  
AT

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung einer  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoff-Fraktion aus unter erhöhtem Druck stehendem Erdgas mittels Rektifikation, wobei die für die Rektifikation erforderlichen Werte der Temperatur und des Druckes durch Wärmetausch und zweistufige arbeitsleistende Entspannung erzielt werden, indem in einer ersten Stufe zu zerlegendes Erdgas und in einer zweiten Stufe das Kopfprodukt der Rektifikation arbeitsleistend entspannt wird und wobei die Rektifikation zwischen den beiden Entspannungsstufen durchgeführt wird.

Ein Verfahren der genannten Art ist bereits aus der DE-OS 28 49 344 bekannt. Bei diesem Verfahren wird es als wesentlich angesehen, daß die Spitzenkälte für die Rektifikation durch arbeitsleistende Entspannung des Kopfprodukts der Rektifikation erzeugt wird, während durch die arbeitsleistende Entspannung des zu zerlegenden Erdgases Kälte auf einem mittleren Niveau erzeugt wird. Die Rektifikation wird in Gegenwart begrenzter Mengen  $CO_2$  bei ausreichend hohem Druck erfolgen, so daß ein Ausfrieren von Kohlendioxid vermieden wird. Dieses Verfahren erfordert jedoch bei Verzicht auf Fremdkälte einen hohen Vordruck des Erdgases.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszustalten, daß die Kälteleistung des Verfahrens verbessert wird, so daß sich die  $C_{2+}$ -Abtrennung auch bei einem verminderter Vordruck des zu zerlegenden Erdgases ohne Einsatz von Fremdkälte erreichen läßt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Spitzenkälte für die Rektifikation im wesentlichen durch arbeitsleistende Entspannung des zu zerlegenden Erdgases nach dessen teilweiser Abkühlung erzeugt wird, und daß das Kopfprodukt der Rektifikation zunächst gegen abzukühlendes Ergas bis auf etwa die Eintrittstemperatur des zu zerlegenden Erdgases angewärmt, dann der zweiten Entspannungsstufe zugeführt und erneut gegen abzukühlendes Erdgas bis auf etwa die Eintrittstemperatur des zu zerlegenden Erdgases angewärmt wird.

Im Gegensatz zum aus der DE-OS 28 49 344 bekannten Verfahren wird erfindungsgemäß die Spitzenkälte durch arbeitsleistende Entspannung des zu zerlegenden Erdgases und die Vorkühlung durch arbeitsleistende Entspannung des Kopfprodukts der Rektifikation erzielt. Dabei ist es ein wesentliches Merkmal der Erfindung, daß das Kopfprodukt etwa bei der Eintrittstemperatur des zu zerlegenden Erdgases einer Expansionsmaschine zugeführt wird, da bei diesem relativ hohen Temperaturniveau eine sehr hohe Kälteleistung erzielt werden kann. Unter der Eintrittstemperatur des zu zerlegenden Erdgases wird dabei die Temperatur des vorher gegebenenfalls verdichteten, getrockneten und/oder entschwefelten Erdgases vor der ersten Wärmeaustauschstufe verstanden. Sie liegt in der Regel bei Umgebungstemperatur, beispielsweise zwischen 285 und 320 K. Das Kopfprodukt der Rektifikation wird vor der Entspannung im wesentlichen auf diese Eintrittstemperatur des zu zerlegenden Erdgases angewärmt, wobei Temperaturdifferenzen zwischen diesen beiden Strömen durch die üblichen Temperaturdifferenzen, die beim indirekten Wärmetausch zwischen zwei Strömen auftreten, bedingt sind. Die Temperaturdifferenzen liegen in der Regel unterhalb von 10 K, meist unterhalb von 7 K.

Die Entspannung des angewärmten Kopfprodukts wird vorteilhaft so durchgeführt, daß dabei eine Abkühlung des Gases um 50 bis 90 K, insbesondere um 65 bis 80 K erfolgt, so daß Temperaturen von etwa 220 bis 240 K erreicht werden. Im Einzelfall hängt die erreichbare Kühlwirkung jedoch wesentlich ab von der verfügbaren Druckdifferenz, d. h. im wesentlichen von der Differenz zwischen dem Rektifikationsdruck und dem einzuhaltenden Abgabedruck der Kopffaktion. Die Rektifikation kann im allgemeinen bei einem Druck von 10 bis 22 bar, vorzugsweise von 15 bis 18 bar, durchgeführt werden. Die Wahl höherer Drucke, beispielsweise zwischen 20 und 25 bar, erhöht zwar bei konstantem Abgabedruck das verfügbare Druckgefälle und damit die erzielbare Kälteleistung, doch wird dabei gleichzeitig die Möglichkeit der Säulenbeheizung durch abkühlendes Rohgas (Zwischenheizung) verschlechtert, so daß sich eine solche Verfahrensführung in vielen Fällen als insgesamt ungünstig erweist. Anderseits ist in vielen Fällen, insbesondere bei der Zerlegung von kohlendioxidhaltigem Erdgas, ein relativ hoher Druck von beispielsweise 15 bis 20 bar einzuhalten, um das Ausfrieren relativ hochsiedender Komponenten wie Kohlendioxid sicher zu vermeiden.

Üblicherweise wird das zu zerlegende Erdgas vor seiner arbeitsleistenden Entspannung nach der Vorkühlung einer Kondensatabtrennung unterzogen, wobei die an schweren Komponenten reiche Kondensatfraktion nach einer Drosselentspannung direkt in die Rektifikation geführt wird, während nur die gasförmig verbliebene Phase der arbeitsleistenden Entspannung zugeleitet wird. Besonders günstig ist es, die Vorkühlung des zu zerlegenden Erdgases und die Kondensatabtrennung zweistufig vorzunehmen. Dabei kann die erste Kondensatabtrennung nach Abkühlung des Erdgases im indirekten Wärmetausch gegen arbeitsleistend entspanntes Kopfprodukt der Rektifikation vorgenommen werden, während bei der weiteren Kühlung des Erdgases im indirekten Wärmetausch gegen anzuwärmendes Kopfprodukt weitere Bestandteile kondensieren, die vor der arbeitsleistenden Entspannung des nicht kondensierten Anteils abgetrennt werden.

In einer vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das vor der arbeitsleistenden Entspannung des zu zerlegenden Erdgases abgetrennte Kondensat zunächst unterkühlt und dann in die Rektifikation entspannt. Durch die Unterkühlung der Kondensatfraktion auf die Kopftemperatur der Rektifikation im indirekten Wärmetausch gegen anzuwärmende Verfahrensströme läßt sich nämlich einerseits ein Teil der Spitzenkälte erzeugen, und andererseits ermöglicht diese Verfahrensvariante, das Kondensat oberhalb des arbeitsleistend entspannten Erdgases in die Rektifikation einzuführen, so daß durch die am Kopf aufgegebene Kondensatfraktion noch ein Wascheffekt für die entspannte Gasfraktion entsteht, was zu einer Ausbeutesteigerung führt. Außerdem gestattet diese Verfahrensvariante, die arbeitsleistende Entspannung des Erdgases bei einer

geringfügig höheren Temperatur durchzuführen, als dies ohne Unterkühlung der Kondensatfraktion möglich wäre. Die daraus resultierende etwas höhere Betriebstemperatur der Expansionsmaschine führt wiederum zu einer verbesserten Kälteleistung.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe dienen erfindungsgemäß die Merkmale der Ansprüche 1 - 8.

5 Weitere Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nachfolgend an Hand zweier in der Zeichnung schematisch dargestellter Ausführungsbeispiele erläutert. Es zeigen Fig. 1 ein erstes Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens und Fig. 2 ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel wird vorgereinigtes und komprimiertes Erdgas über eine Leitung (1) bei Umgebungstemperatur herangeführt, im Wärmetauscher (2) auf etwa 230 K abgekühlt und danach über eine Leitung (3) einem ersten Abscheider (4) zur Abtrennung von beim Wärmetausch gebildetem Kondensat zugeführt. Die kondensierten Anteile, im wesentlichen höhersiedende Bestandteile des Erdgases, werden über eine Leitung (5) abgezogen, im Ventil (6) auf den Rektifikationsdruck entspannt und in einen mittleren Bereich der Rektifikationssäule (7) eingespeist. Aus dem Abscheider (4) werden die nicht kondensierten Bestandteile des Erdgases über eine Leitung (8) abgezogen, im Wärmetauscher (9) weiter auf etwa 210 K abgekühlt und anschließend über eine Leitung (10) einem zweiten Abscheider (11) zugeführt. Die beim zweiten Wärmetausch kondensierten Bestandteile gelangen über eine Leitung (12) und das Drosselventil (13) in den oberen Bereich der Rektifiziersäule (7). Die Einspeisestellen sowohl dieses als auch des über die Leitung (5) abgezogenen Kondensats in die Rektifiziersäule (7) werden dabei in üblicher Weise entsprechend dem Temperatur- und Gleichgewichtsverlauf innerhalb der Rektifiziersäule (7) bestimmt. Der nicht kondensierte Anteil des Erdgases wird über eine Leitung (14) aus dem Abscheider (11) abgezogen und in einer Turbine (15) arbeitsleistend auf den Druck der Rektifikation entspannt. Bei der Entspannung kühlt sich das Erdgas ab, beispielsweise auf Temperaturen um 170 K, wodurch die Spitzenkälte für die Rektifikation geliefert wird, und die entspannte Fraktion wird über eine Leitung (16) auf den Kopf der Rektifiziersäule (7) aufgegeben.

10 Die bei der Rektifikation anfallende Sumpffraktion, also die  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoff-Fraktion wird über eine Leitung (17) abgezogen und gegebenenfalls mittels einer Pumpe (18) auf einen höheren Abgabedruck gefördert, bevor eine Abgabe dieses Verfahrensprodukts erfolgt. Am Kopf der Rektifiziersäule (7) fällt eine im wesentlichen an  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen freie Fraktion an, die über Leitung (19) abgezogen und in den Wärmetauschern (9) und (2) gegen abzukühlendes Erdgas bis auf die Eintrittstemperatur des Erdgases angewärmt wird. Das angewärmte Gas gelangt dann über eine Leitung (20) in eine zweite Expansionsturbine (21), in der es im wesentlichen vom Rektifikationsdruck auf einen niedrigeren Abgabedruck entspannt wird. Bei der Entspannung, die beispielsweise von etwa 17 auf etwa 4,5 bar erfolgt, kühlt sich das Gas auf etwa 230 K ab und wird über eine Leitung (22) erneut durch den Wärmetauscher (2) geführt, wo es wesentlich zur Vorkühlung des Erdgases beiträgt, bevor es schließlich über eine Leitung (23) an einen Verbraucher abgegeben wird.

15 Zur Unterstützung der Vorkühlung des Erdgases im Wärmetauscher (2) einerseits und zur Beheizung des unteren Bereichs der Rektifiziersäule (7) anderseits ist vorgesehen, daß der Rücklauf vom ersten Boden über eine Leitung (24) abgezogen und nach Erwärmung im Wärmetauscher (2) über eine Leitung (25) wieder in den Sumpf zurückgeführt wird und daß in entsprechender Weise ein weiterer Wärmetausch mit einer über eine Leitung (26) aus dem unteren Bereich der Rektifiziersäule (7) abgezogenen Fraktion erfolgt, die dann über eine Leitung (27) in die Rektifiziersäule zurückgeführt wird. Schließlich ist noch eine weitere Zwischenheizung für die Rektifiziersäule (7) vorgesehen, wozu aus einem oberen Bereich über eine Leitung (28) Flüssigkeit abgezogen und nach Erwärmung im Wärmetauscher (9) über eine Leitung (29) zurückgeführt wird. Die im Wärmetauscher (9) aus diesem Strom gewonnene Kälte wird ebenfalls an das abzukühlende Erdgas übertragen.

20 Das in Fig. 2 dargestellte Ausführungsbeispiel unterscheidet sich von dem zuvor beschriebenen nur dadurch, daß das im zweiten Abscheider (11) anfallende Kondensat nicht direkt nach Entspannung in die Rektifiziersäule (7) geleitet wird, sondern daß dieses Kondensat zuvor im Wärmetauscher (9) unterkühlt wird. Nach der Drossel-entspannung (13) auf den Druck der Rektifiziersäule (7) wird das Kondensat auf den Kopf der Rektifiziersäule gegeben, wobei seine Einspeisestelle oberhalb der Einspeisestelle des in der Turbine (15) entspannten und über die Leitung (16) herangeführten Gases liegt. Die Aufgabe von unterkühltem Kondensat am Kopf der Rektifiziersäule (7) hat zur Folge, daß aus dem zum Kolonnenkopf aufsteigendem Dampf zusätzliche  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe ausgewaschen werden, so daß sich insgesamt eine Ausbeutesteigerung ergibt. Wird andererseits eine unveränderte Ausbeute angestrebt, ermöglicht diese Verfahrensweise günstigere Betriebsbedingungen für die Turbine (15), da sie bei etwas höheren Temperaturen betrieben werden kann, was wiederum zu einer höheren Turbinenleistung bzw. zu einem verringertem Vordruck führt.

25 Bei einem konkreten Ausführungsbeispiel des Verfahrens gemäß Fig. 2 wird gereinigtes Erdgas, das 78,3 % (Prozentangaben sind jeweils Mol-%) Methan, 7,3 % Ethan, 7,9 % Propan, 3,6 % Butan, 1,8 %  $C_{5+}$ -Kohlenwasserstoffe, 0,9 % Stickstoff und 0,18 % Kohlendioxid enthält, bei einer Temperatur von 311 K nach Verdichtung auf 51,4 bar über die Leitung (1) herangeführt. Nach Abkühlung im Wärmetauscher (2) auf 234 K fällt ein Kondensat an, das neben 44,2 % Methan und je 0,2 % Stickstoff und Kohlendioxid aus den aus dem Erdgas abzutrennenden  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffen besteht. Der nicht kondensierte Anteil, der eine Methankonzentration von über 91 % aufweist, wird im Wärmetauscher (9) auf 214 K abgekühlt. Das dabei anfallende

Kondensat enthält etwa 64 % Methan, je 0,3 % Stickstoff und Kohlendioxid und darüber hinaus den größten Teil der vorher nicht kondensierten  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstoffe. Dieses Kondensat wird im Wärmetauscher (9) unterkühlt und nach Entspannung auf den Rektifikationsdruck von 17 bar bei einer Temperatur von 172 K auf den Kopf der Rektifiziersäule (7) gegeben.

5 Die im Abscheider (11) anfallende gasförmige Fraktion mit einem  $C_{2+}$ -Anteil von nur noch 5,3 % wird in der Turbine (15) arbeitsleistend auf einen Druck von 17 bar entspannt, wobei sich am Turbinenauslaß eine Temperatur von 174 K ergibt.

Im Sumpf der Rektifiziersäule (7) fällt bei 299 K eine  $C_{2+}$ -Fraktion an, die lediglich durch 0,7 % Methan und 0,4 % Kohlendioxid verunreinigt ist. Die  $C_{2+}$ -Ausbeute des Verfahrens liegt bei 96,5 %.

10 Die am Kopf der Rektifiziersäule (7) abgezogene Fraktion enthält 97,3 % Methan und daneben nur noch 1,3 % Ethan, 0,1 % Propan, 0,1 % Kohlendioxid und 1,2 % Stickstoff.

Nach Anwärmung in den Wärmetauschern (9) und (2) auf 304 K wird dieses Gas der Turbine (21) bei einem Druck von 16,6 bar zugeführt und auf 4,3 bar entspannt, wobei die Temperatur auf 234 K abfällt. Nach erneutem Anwärmen im Wärmetauscher (2) wird dieses Gas schließlich bei 304 K und unter einem Druck von 4 bar abgeführt.

15 Die Turbinenleistung der Turbinen (15) bzw. (21) liegt bei diesem Verfahren bei 208 kW bzw. 472 kW. Diese Energie kann beispielsweise zur Verdichtung des Erdgases vor seiner Zerlegung verwendet werden.

Um die wesentlichen Vorteile zum aus der DE-OS 28 49 344 bekannten Verfahren hervorzuheben, wurden Vergleichsberechnungen angestellt, die auf einem Gas gleicher Zusammensetzung und gleicher Menge wie beim vorstehend beschriebenen Beispiel basieren. Es zeigte sich dabei, daß zur Deckung des Kältebedarfs des Verfahrens eine Verdichtung des über die Leitung (1) herangeführten Rohgasstroms auf 61 bar (statt 51,4 bar beim erfindungsgemäßen Verfahren) erforderlich ist, was einen erheblichen Mehraufwand an Energie zur Folge hat. Weiterhin ergibt sich eine wesentlich geringere Turbinenleistung als beim erfindungsgemäßen Verfahren, denn bei der Entspannung des Rohgases bzw. des Kopfprodukts der Rektifikation fallen Turbinenleistungen von 312 bzw. 216 kW, also insgesamt 528 kW an, während beim erfindungsgemäßen Verfahren die Gesamt-turbinenleistung 680 kW ausmacht. Darüber hinaus sei nur ergänzend erwähnt, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren weniger Anlagenteile benötigt werden (statt drei jeweils nur zwei Wärmetauscher und Abscheider).

30

## PATENTANSPRÜCHE

35

1. Verfahren zur Abtrennung einer  $C_{2+}$ -Kohlenwasserstofffraktion aus unter erhöhtem Druck stehendem Erdgas mittels Rektifikation, wobei die für die Rektifikation erforderlichen Werte der Temperatur und des Drucks durch Wärmetausch und zweistufige arbeitsleistende Entspannung erzielt werden, indem in einer ersten Stufe zu zerlegendes Erdgas und in einer zweiten Stufe das Kopfprodukt der Rektifikation arbeitsleistend entspannt wird und wobei die Rektifikation zwischen den beiden Entspannungsstufen durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Spitzenkälte für die Rektifikation im wesentlichen durch arbeitsleistende Entspannung des zu zerlegenden Erdgases nach dessen teilweiser Abkühlung erzeugt wird, und daß das Kopfprodukt der Rektifikation zunächst gegen abzukühlendes Erdgas bis auf etwa die Eintrittstemperatur des zu zerlegenden Erdgases angewärmt, dann der zweiten Entspannungsstufe zugeführt und erneut gegen abzukühlendes Erdgas bis auf etwa die Eintrittstemperatur des zu zerlegenden Erdgases angewärmt wird.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kopfprodukt der Rektifikation der zweiten Entspannungsstufe bei einer Temperatur zwischen 260 und 310 K, vorzugsweise zwischen 270 und 305 K zugeführt und daß das Gas bei der Entspannung um 50 bis 90 K abgekühlt wird.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rektifikation bei einem Druck von 10 bis 22 bar, vorzugsweise zwischen 15 und 18 bar, durchgeführt wird.

55

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das teilweise abgekühlte, zu zerlegende Erdgas vor seiner arbeitsleistenden Entspannung einer Kondensatabtrennung unterzogen und das abgetrennte Kondensat nach Entspannung der Rektifikation zugeführt wird.

60

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine zweistufige Kondensatabtrennung vorgenommen ist.

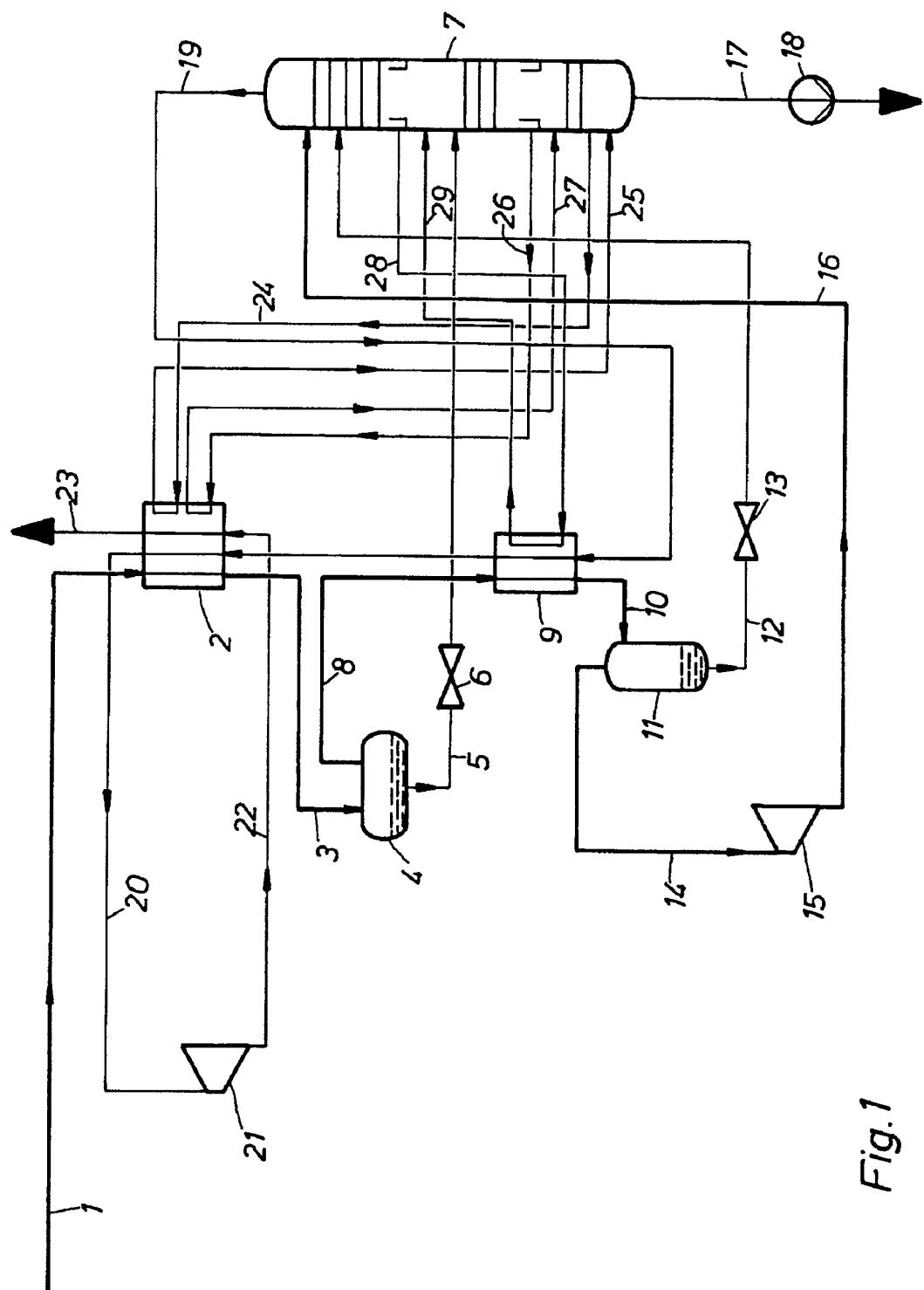
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die erste Kondensatabtrennung nach Abkühlung des Erdgases im Wärmetausch gegen arbeitsleistend entspanntes Kopfprodukt der Rektifikation vorgenommen wird.
- 5    7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das vor der arbeitsleistenden Entspannung des nicht kondensierten Teils des Erdgases abgetrennte Kondensat vor Einführung in die Rektifikation unterkühlt wird.
- 10    8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das unterkühlte Kondensat der Rektifikation am Kopf, oberhalb der Zuführung des arbeitsleistend entspannten Erdgases zugeführt wird.

Ausgegeben

11. 5.1992

Int. Cl.<sup>5</sup>: C10G 5/06

Blatt 1



Ausgegeben

11. 5.1992

Int. Cl.<sup>5</sup>: C10G 5/06

Blatt 2

