

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 642 649 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.01.1996 Patentblatt 1996/02

(21) Anmeldenummer: **92917822.6**

(22) Anmeldetag: **13.08.1992**

(51) Int Cl.⁶: **F25J 3/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP92/01857

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/04327 (04.03.1993 Gazette 1993/06)

(54) **VERFAHREN ZUM ABTRENNEN HÖHERER KOHLENWASSERSTOFFE AUS EINEM GASGEMISCH**

METHOD OF SEPARATING HIGHER-BOILING HYDROCARBONS OUT OF A MIXTURE OF GASES

PROCEDE DE SEPARATION D'HYDROCARBURES A TEMPERATURE D'EBULLITION SUPERIEURE DANS UN MELANGE GAZEUX

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **19.08.1991 DE 4127406**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.1995 Patentblatt 1995/11

(73) Patentinhaber: **Linde Aktiengesellschaft
D-65189 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder: **Bauer, Heinz
D-8000 München 71 (DE)**

(74) Vertreter: **Kasseckert, Rainer
D-82049 Höllriegelskreuth (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 119 610 EP-A- 0 132 984
EP-A- 0 153 984**

- **W. Förg, V. Eitzbach, "Die Verflüssigung von Erdgas", Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft, Nr. 28, Juni 1970, Seiten 27 - 39**

EP 0 642 649 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen höherer Kohlenwasserstoffe aus einem diese und leichter siedende Komponenten enthaltenden Gasgemisch durch rektifikatorische Zerlegung, bei dem das Gasgemisch partiell kondensiert und einer Trennsäule zugeleitet wird, an deren Sumpf eine an höheren Kohlenwasserstoffen reiche Fraktion und an deren Kopf eine an leichter siedenden Komponenten reiche Fraktion abgezogen werden, wobei die Kopffraktion teilweise kondensiert und das Kondensat als Rücklauf auf den Kopf der Trennsäule gegeben wird.

Derartige Verfahren sind aus der EP-8-0 318 504 und aus der EP-A-0 153 984 bekannt. Die zur Kondensation von Einsatzgas und Kopffraktion benötigte Kälte wird bei den bekannten Verfahren zum einen Teil von einem oder mehreren Kältekreisläufen, zum anderen Teil durch arbeitsleistende Entspannung von Einsatz- oder Restgas zur Verfügung gestellt. Die Kältekreisläufe arbeiten bei konstanter Verdampfungstemperatur und verursachen beim Wärmeaustausch mit kondensierendem Einsatz- oder Kopfgasgemisch relativ hohe Temperaturdifferenzen und damit Exergieverluste. Die für die Erzeugung von Spitzenkälte verwendeten Turbinen sind nicht für alle Verfahren geeignet. Insbesondere bei Temperaturschwankungen beispielsweise infolge nicht-stationärer Prozeßbedingungen weisen sie einen hohen Verschleiß auf. Das vorbekannte Verfahren arbeitet daher wirtschaftlich nicht vollständig zufriedenstellend und ist nur unter Beachtung bestimmter Randbedingungen zuverlässig im Betrieb.

Darüber hinaus ist aus der EP-A-0 132 984 und aus dem Artikel "Die Verflüssigung von Erdgas" von W. Förg und V. Eitzbach in den Linde-Berichten aus Technik und Wissenschaft, Nr. 28, Juni 1970, Seiten 27 bis 39 der Einsatz von Mehrkomponenten-Kältemitteln zur Kondensation kohlenwasserstoffhaltiger Prozeßströme bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, das wirtschaftlich günstiger arbeitet und gegenüber Randbedingungen flexibler einzusetzen ist und sich insbesondere auch für relativ stark schwankende Parameter des zu trennenden Gasgemisches eignet.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Kondensation des Gasgemisches und die Kondensation der Kopffraktion durch indirekten Wärmeaustausch mit einem Kältemittel bewirkt werden, das aus mehreren Komponenten besteht und in einem externen Kreislauf geführt wird und daß verdichtetes Kältemittel innerhalb des externen Kältekreislaufs in eine gasförmige und in eine flüssige Fraktion separiert wird und die gasförmige Fraktion in indirektem Wärmeaustausch mit dem bei der Kondensation der Kopffraktion gasförmig verbliebenen Anteil abgekühlt und dabei kondensiert wird und anschließend zum indirekten Wärmeaustausch mit der Kopffraktion geleitet wird.

Eine solche Verfahrensführung ermöglicht eine gleitende Anpassung der Kältemitteltemperatur an die durch die Zusammensetzung von Einsatzgas und Produkten vorgegebenen Anforderungen. Es ermöglicht beispielsweise gegenüber einer Kältemittel-Kaskade sowohl geringeren apparativen Aufwand als auch geringere Exergieverluste. Auch Spitzenkälte kann mit vertretbarem Aufwand erzeugt werden, so daß das erfindungsgemäße Verfahren auf Entspannungsturbinen verzichten kann. Die mit Turbinen verbundenen Nachteile hinsichtlich der Flexibilität werden vermieden.

Die energetischen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind überraschenderweise so groß, daß sie die durch den Mehrkomponenten-Kältemittel-Kreislauf verursachten Mehrkosten nicht nur aufwiegen, sondern sich insgesamt eine deutliche Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ergibt. Zusätzlich sind Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens außerordentlich flexibel.

Die in dem Verfahren eingesetzte Trennsäule wird in der Regel nur als Verstärkungssäule betrieben, das heißt das partiell kondensierte Gasgemisch wird im unteren Bereich der Kolonne eingespeist.

Bei dem Wärmeaustausch mit der gasförmig verbliebenen Kopffraktion wird das Kältemittel vorzugsweise nicht nur vollständig kondensiert, sondern zusätzlich unterkühlt, um nach seiner Entspannung einen möglichst hohen Anteil in flüssigem Zustand zur Verfügung zu haben. Das nach dem Verdichten flüssig verbliebene Kältemittel wird ebenfalls so weit wie möglich unterkühlt.

Stromabwärts des Wärmetauschers zur Rücklauferzeugung kann der gesamte Kältemittelstrom wieder vereinigt werden. Das Kältemittel wird nach dem Wärmeaustausch mit der Kopffraktion, in der Regel ergänzt durch die nach dem Verdichten flüssig verbliebene Kältemittelfraktion, in Wärmeaustausch mit dem zu zerlegenden Gasgemisch und vorher, falls vorgesehen, in Wärmeaustausch mit der Zwischenfraktion gebracht.

Das nach dem Verdichten gasförmig verbliebene Kältemittel wird damit auf besonders günstige Weise zur Übertragung von Spitzenkälte auf die Kopffraktion der Trennsäule ausgenutzt. Die Energiebilanz des Verfahrens wird dadurch weiter verbessert,

Zur weiteren Verbesserung der Rektifizierwirkung der Trennsäule ist es günstig, wenn der Trennsäule an einer mittleren Stelle eine Zwischenfraktion entnommen, diese in indirektem Wärmeaustausch mit dem Kältemittel mindestens teilweise kondensiert und in die Trennsäule zurückgeleitet wird.

Dieser Wärmeaustausch findet bei einer Temperatur statt, die zwischen den Temperaturniveaus der Kondensation des Einsatzgasgemisches und demjenigen der Kondensation der Kopffraktion liegt. Vorzugsweise werden die entsprechenden Wärmetauscher kältemittelseitig seriell geschaltet, so daß sich eine optimale Ausnutzung des gleitenden Verdampfungstemperaturverlaufs des Mehrkomponenten-Kältemittels ergibt. Dadurch ist das Verfahren energetisch besonders günstig zu betreiben. Selbstverständlich ist es auch möglich und in vielen Fällen auch vorteilhaft, mehrere

solcher Zwischenfraktionen in analoger Weise zu entnehmen und einem indirekten Wärmeaustausch mit dem Kältemittel zuzuführen.

Gemäß einer Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird das Verfahren mit zeitlich veränderlichem Durchsatz und/oder zeitlich veränderlicher Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches durchgeführt.

Selbstverständlich unterliegt jedes Verfahren zeitlichen Schwankungen, beispielsweise beim An- und Abfahren einer Anlage. Hier sind jedoch Veränderungen mit wesentlich kürzerer Periode, im allgemeinen kleiner als eine Stunde, vorzugsweise im Minutenbereich, gemeint, die beispielsweise Temperaturschwankungen von etwa 3 K/min und/oder 10% Laständerung pro Minute aufweisen. Derartige Abweichungen von stationärem Verhalten können auch durch vorausgehende Verfahrensschritte vorgegeben sein, beispielsweise wenn das in dem vorliegenden Verfahren zu trennende Gasgemisch aus einer periodisch betriebenen Apparatur, etwa umschaltbaren Reaktoren, stammt. Insbesondere bei derartigen Voraussetzungen würde ein Verfahren mit Erzeugung von Spitzenkälte durch Turbinen (z.B. gemäß EP-B-O 318 504) zu sehr hohem Verschleiß der Turbinen führen und damit häufigen Stillstand und hohe Kosten für die Anlage, insbesondere durch Produktionsausfall bedeuten. Das erfindungsgemäße Verfahren kann dagegen solche Schwankungen verkraften, weil der verwendete Mehrkomponenten-Kältemittel-Kreislauf keinen derartigen Verschleißerscheinungen unterliegt und trotzdem ähnlich den vorbekannten Verfahren Kälte auf verschiedenen Temperaturniveaus zur Verfügung stellen kann.

Im Falle einer derartig nicht-stationären Durchführung des Verfahrens mit relativ kurzen Perioden stoßen herkömmliche Regelverfahren häufig an ihre Grenzen, da sie zu träge reagieren. Gemäß einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher vorgesehen, daß der Durchsatz und/oder die Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches gemessen und der Durchsatz an Kältemittel in den verschiedenen Kondensationsstufen in Abhängigkeit von diesem Meßwert eingestellt wird.

Die notwendigen Anpassungen am Kältehaushalt werden also nicht durch eine Regelung, sondern durch eine Steuerung vorgenommen. Dabei müssen bestimmte Parameter in die Berechnung der Stellgrößen eingehen, die nur teilweise durch theoretische Betrachtungen im voraus bestimmt werden können. Darüber hinaus sind Erfahrungswerte notwendig, die bei der ersten Inbetriebnahme einer Anlage vom Bedienungspersonal ermittelt werden müssen. Da die Schwankungen in Durchsatz und/oder Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches in der Regel periodisch sind, können derartige Werte durch Versuche ermittelt und anschließend fest vorgegeben werden. Denkbar sind auch selbstlernende Systeme, die solche Parameter automatisch und auch während des laufenden Betriebs optimieren.

Bei relativ kurzzeitigen Schwankungen der Zusammensetzungen der Einsatz-, Zwischenprodukt- und Produktströme, die entweder indirekt über unterschiedlich hohe Durchsätze oder direkt über entsprechend anfallendes Einsatzgas entstehen, ergibt sich bei den bisher bekannten gattungsgemäßen Verfahren ein weiteres Problem. Die üblicherweise verwendeten Aluminium-Plattenwärmetauscher halten nämlich den resultierenden häufigen und kurzzeitigen Temperaturschwankungen und dadurch induzierten mechanischen Spannungen in der Regel nur sehr kurze Zeit stand. Auch gewickelte Wärmetauscher mit Aluminiumrohren, deren Aufbau für die Kompensation von thermischen Längenänderungen besser geeignet ist, können mit der Zeit undicht werden.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden deshalb vorzugsweise für den indirekten Wärmeaustausch zwischen der Kopffraktion und dem Kältemittel Wärmetauscher verwendet, die aus einem Material mit hoher Langzeitstabilität gegen mechanische Spannungen hergestellt sind. Dabei wird bevorzugt Edelstahl eingesetzt. Günstig ist eine Ausführung des Wärmetauschers in gewickelter Bauweise, also mit schraubenförmig auf konzentrischen Zylinderflächen angeordneten Rohren.

In ähnlicher Weise ist es vorteilhaft, für den indirekten Wärmeaustausch zwischen dem bei der Kondensation der Kopffraktion gasförmig verbliebenen Anteil und der gasförmigen Fraktion des Kältemittels und/oder für den indirekten Wärmeaustausch (7) zwischen zu zerlegendem Gasgemisch (6) und Kältemittel und/oder für den indirekten Wärmeaustausch (24) zwischen der Zwischenfraktion (28) und dem Kältemittel jeweils einen Wärmetauscher zu verwenden, der aus einem Material mit hoher Langzeitstabilität gegen mechanische Spannungen hergestellt ist.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann für den indirekten Wärmeaustausch (7') zwischen zu zerlegendem Gasgemisch (6) und Kältemittel ein Plattenwärmetauscher, insbesondere ein Aluminium-Plattenwärmetauscher verwendet werden.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden nun anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert, die in den Zeichnungen als Verfahrensschemata dargestellt sind. Sie betreffen eine Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens, in der dessen Vorzüge besonders stark zur Geltung kommen, nämlich die Aufarbeitung eines Produktgases aus einer C₃- oder C₄-Dehydrierung. Ein derartiges Gas enthält außer den höheren Kohlenwasserstoffen leichter flüchtige Anteile, vor allem Wasserstoff, aber auch geringere Anteile an Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, C₂-Kohlenwasserstoffen usw. Die Verfahrensschritte der Erfindung dienen zur Abtrennung der unerwünschten leichteren Komponenten, die Voraussetzung ist für die weitere Verarbeitung der C₃- beziehungsweise C₄-Bestandteile.

Das Dehydrat-Produktgas wird beim Verfahren von Figur 1 über Leitung 1 herangeführt und zunächst einer Vorbehandlung unterzogen. Nach einer Abkühlung mit Hilfe einer externen Kälteanlage in einem Wärmetauscher 2 und

einer nachfolgenden Phasentrennung in einem Abscheider 3 wird der gasförmig verbliebene Anteil in einem HCl-Reaktor 4 von Chlorspuren befreit und getrocknet (5). Das vorgereinigte Gas in Leitung 6 stellt nun das zu trennende Gasgemisch für das Verfahren gemäß der Erfindung dar und wird hier auch als Einsatzgas bezeichnet. Es enthält beispielsweise 30 bis 70% leichter flüchtige Bestandteile, die abgetrennt werden sollen. (Die Prozentangaben beziehen sich hier und im folgenden grundsätzlich auf die molaren Anteile.)

Das Einsatzgas in Leitung 6 wird in Wärmetauscher 7 abgekühlt und partiell (zu 5 bis 40%, vorzugsweise 10 bis 30%) kondensiert und über Leitung 8 oberhalb des Sumpfes in eine Trennsäule 9 eingespeist. Am Boden der Trennsäule fallen die gewünschten höheren Kohlenwasserstoffe als Sumpfprodukt an, werden über Leitung 27 abgezogen und in Wärmetauscher 23 angewärmt. Zusammen mit den bereits bei der Vorbehandlung auskondensierten schwerersiedenden Komponenten aus Abscheider 3 werden sie über Leitung 32 der weiteren Behandlung, beispielsweise einem De-propanizer, zugeführt.

Leitung 10 führt die Kopffraktion der Trennsäule zu einem Wärmetauscher 11, in dem die Fraktion partiell kondensiert wird. Das Zwei-Phasen-Gemisch wird über Leitung 12 in einen Abscheider 13 geführt, der in die Trennsäule integriert ist. Es könnte jedoch ebenso eine als separates Bautell ausgeführte Phasentrenneinrichtung verwendet werden. Die Flüssigkeit aus dem Abscheider fließt als Rücklauf in die Trennsäule; der gasförmig verbliebene Anteil der Kopffraktion wird über eine Restgasleitung 14 abgeführt und in Wärmetauscher 15 auf etwa Umgebungstemperatur angewärmt. Dieses Gas kann teilweise oder ganz über Leitung 17 einer Verdichtereinheit und anschließend einer weiteren Aufarbeitung, etwa in einer Druckwechsel-Adsorption, zugeführt werden. Alternativ oder parallel dazu wird Restgas entweder über Leitung 16 entfernt und beispielsweise als Brenngas oder zu Regenerierung des Trockners 5 eingesetzt.

Die für die Kondensation von Einsatzgas (Wärmetauscher 7) und Kopffraktion (Wärmetauscher 11) benötigte Kälte wird durch einen Mehrkomponenten-Kältemittel-Kreislauf 18 erzeugt, in dem in bekannter Weise ein Kältemittel verdichtet und teilweise verflüssigt wird. Das Kältemittel enthält beispielsweise C_2H_4 , C_2H_6 , Iso- C_4H_{10} und etwas CH_4 . Die genaue Zusammensetzung wird in Abhängigkeit von dem Verlauf der jeweiligen Verdampfungskurven festgelegt. Hier ist eine genaue Anpassung an die Verdampfungseigenschaften von Einsatz- und Zwischenproduktströmen bei deren jeweiliger speziellen Zusammensetzung möglich.

Verdichtetes Kältemittel wird als Zwei-Phasen-Gemisch in einen Kältemittelabscheider 19 eingeleitet. Der gasförmige Anteil (Leitung 20) wird zur Rückgewinnung von Spitzenkälte in indirektem Wärmeaustausch 15 mit dem gasförmig verbliebenen Anteil 14 der Kopffraktion kondensiert und unterkühlt. Die Temperatur des Kältemittelstroms sollte möglichst so niedrig sein, daß auch beim nachfolgenden Entspannen in Drosselventil 25 sämtliches Kältemittel flüssig bleibt. Dadurch kann beim anschließenden Wärmeaustausch 11 mit der Kopffraktion 10 ein maximaler Betrag an latenter Wärme umgesetzt werden.

Der flüssig verbliebene Anteil 21 an Kältemittel aus dem Kältemittelabscheider 19 wird ebenfalls unterkühlt, und zwar in Wärmetauscher 22 gegen unter niedrigem Druck stehendes Kältemittel und in Wärmetauscher 23 gegen den C_{3+}/C_{4+} -Produktstrom 27 aus dem Sumpf der Trennsäule 9 und nochmals gegen Niederdruck-Kältemittel. Ein erster Teil der unterkühlten Flüssigkeit wird im Drosselventil 26a entspannt, mit dem im Abscheider 19 gasförmig verbliebenen Kältemittelanteil vereinigt, in den Wärmetauschern 24, 7 und 22 angewärmt und erneut verdichtet. Ein zweiter Teil wird in 26b entspannt, im unteren Teil des Wärmetauschers 23 angewärmt und anschließend stromaufwärts des Wärmetauschers 7 mit dem übrigen Niederdruck-Kältemittel vereinigt.

Zur weiteren Verbesserung der Energiebilanz des Verfahrens wird bei dem Ausführungsbeispiel eine Zwischenfraktion 28 aus der Trennsäule 9 herausgeführt, in Wärmetausch 24 mit Kältemittel partiell kondensiert und über Leitung 29 in die Trennsäule 9 zurückgespeist. Analog können auch mehrere solcher Zwischenfraktionen an verschiedenen Stellen zur partiellen Kondensation entnommen werden. Dies muß im Einzelfall anhand der Abwägung zwischen höherem apparativem Aufwand einerseits und verringerten Exergieverlusten andererseits entschieden werden.

Die in dem Ausführungsbeispiel benötigten Wärmetauscher werden bevorzugt als gewickelte Apparate mit Rohren aus Edelstahl realisiert.

Das Verfahren arbeitet mit einer Steuervorrichtung anstelle einer ansonsten üblichen Regeleinrichtung. Dazu wird der Durchfluß an zu zerlegendem Gasgemisch in Leitung 6 gemessen (30). Aus diesem Meßwert werden in einer Steuereinheit 31 mit Hilfe von zusätzlichen Parametern, die teils theoretisch errechnet wurden, teils auf Erfahrungen beruhen, Sollwerte für den Kältebedarf ermittelt und danach der Durchfluß in den Kältemittelleitungen eingestellt. Diese Manipulation findet durch Ansteuerung der Entspannungsventile 25, 26a, 26b statt.

Das folgende Zahlenbeispiel bezieht sich auf die Abtrennung von C_4 -Kohlenwasserstoffen aus dem Produktgas einer C_4 -Dehydrierung. Wegen des diskontinuierlichen Betriebs der Dehydrier-Reaktoren schwanken Durchsatz und Zusammensetzung des Produktgases mit einer etwa vierminütigen Periode. Für jede Größe sind zwei Werte angegeben: links für die Phase maximalen Durchsatzes an zu zerlegendem Gasgemisch (612 mol/s durch Leitung 6) und damit verbundenen geringeren relativen, aber höheren absoluten Wasserstoffanteils (etwa 55%, entspricht 334 mol/s); rechts für minimalen Durchsatz (423 mol/s) und höheren relativen, aber niedrigeren absoluten Wasserstoffgehalt (etwa 64%, entspricht 275 mol/s).

Die verschiedenen Ströme, für die in der Tabelle Daten angegeben sind, werden durch Großbuchstaben A bis G

EP 0 642 649 B1

gekennzeichnet. Sie bedeuten im einzelnen:

- 5 A Einsatzgas vor der partiellen Kondensation (Leitung 6)
- B Einsatzgas nach der partiellen Kondensation (Leitung 8)
- C Sumpfprodukt (Leitung 27)
- D Kopffraktion vor der partiellen Kondensation (Leitung 10)
- E Kopffraktion nach der partiellen Kondensation (Leitung 12)
- F Zwischenfraktion vor der partiellen Kondensation (Leitung 28)
- 10 G Zwischenfraktion nach der partiellen Kondensation (Leitung 29)

Das Kältemittel weist in dieser speziellen Anwendung folgende molare Zusammensetzung auf:

15	CH ₄	2%
	C ₂ H ₄	20%
	C ₂ H ₆	25%
	Iso-C ₄ H ₁₀	53%

20

25

30

35

40

45

50

55

5

TABELLE

Ort	Größe/Komponente	bei maximaler Last	bei minimaler Last
10	A		
	H ₂	54,6 mol%	63,8 mol%
	CH ₄	12,7 mol%	3,8 mol%
	C ₂ H ₄	0,9 mol%	0,3 mol%
	C ₂ H ₆	0,9 mol%	0,4 mol%
15	C ₃ H ₆	6,9 mol%	4,0 mol%
	C ₃ H ₈	4,3 mol%	4,9 mol%
	Iso-C ₄ H ₁₀	5,8 mol%	8,5 mol%
	Isobuten	8,0 mol%	6,2 mol%
	C ₄ H ₁₀	0,1 mol%	0,1 mol%
20	1-Buten	0,4 mol%	0,3 mol%
	1-2-Butadien	0,05 mol%	0,05 mol%
	N ₂	4,0 mol%	5,7 mol%
	CO	0,9 mol%	1,3 mol%
	CO ₂	0,45 mol%	0,6 mol%
25	Druck	11,0 bar	11,0 bar
	Temperatur	280,2 K	280,2 K
30	B		
	Druck	10,7 bar	10,7 bar
	Temperatur	243,2 K	243,2 K
	Flüssiganteil	18,5 %	17,5 %
35	C		
	H ₂	0,5 mol%	0,6 mol%
	CH ₄	1,4 mol%	0,4 mol%
	C ₂ H ₄	0,6 mol%	0,2 mol%
	C ₂ H ₆	1,0 mol%	0,4 mol%
	C ₃ H ₆	21,6 mol%	12,7 mol%
	C ₃ H ₈	15,2 mol%	18,2 mol%
40	Iso-C ₄ H ₁₀	24,2 mol%	37,5 mol%
	Isobuten	33,0 mol%	27,5 mol%
	C ₄ H ₁₀	0,4 mol%	0,4 mol%
	1-Buten	1,5 mol%	1,5 mol%
	1-2-Butadien	0,2 mol%	0,2 mol%
45	N ₂	0,1 mol%	0,1 mol%
	CO	<0,01 mol%	<0,01 mol%
	CO ₂	0,2 mol%	0,3 mol%
50	Druck	10,7 bar	10,7 bar
	Temperatur	241,9 K	242,0 K

55

TABELLE (Forts.)

Ort	Größe/Komponente	bei maximaler Last	bei minimaler Last	
5 10 15 20	D	H ₂	67,9 mol%	78,4 mol%
		CH ₄	15,5 mol%	4,6 mol%
		C ₂ H ₄	1,1 mol%	0,4 mol%
		C ₂ H ₆	1,0 mol%	0,5 mol%
		C ₃ H ₆	5,4 mol%	3,6 mol%
		C ₃ H ₈	2,4 mol%	3,1 mol%
		Iso-C ₄ H ₁₀	0,02 mol%	0,03 mol%
		Isobuten	<0,01 mol%	<0,01 mol%
		C ₄ H ₁₀	<0,01 mol%	<0,01 mol%
		1-Buten	<0,01 mol%	<0,01 mol%
		1-2-Butadien	<0,01 mol%	<0,01 mol%
		N ₂	5,0 mol%	7,0 mol%
		CO	1,1 mol%	1,6 mol%
		CO ₂	0,5 mol%	0,8 mol%
			Druck	10,5 bar
	Temperatur	221,0 K	218,7 K	
25	E	Druck	10,4 bar	10,4 bar
		Temperatur	203,3 K	198,9 K
		Flüssiganteil	5,4 %	4,8 %
30 35 40 45	F	H ₂	65,5 mol%	75,6 mol%
		CH ₄	15,0 mol%	4,4 mol%
		C ₂ H ₄	1,0 mol%	0,4 mol%
		C ₂ H ₆	1,0 mol%	0,4 mol%
		C ₃ H ₆	6,9 mol%	4,5 mol%
		C ₃ H ₈	3,8 mol%	5,0 mol%
		Iso-C ₄ H ₁₀	0,3 mol%	0,4 mol%
		Isobuten	0,2 mol%	0,2 mol%
		C ₄ H ₁₀	<0,01 mol%	<0,01 mol%
		1-Buten	<0,01 mol%	<0,01 mol%
		1-2-Butadien	<0,01 mol%	<0,01 mol%
		N ₂	4,8 mol%	6,7 mol%
		CO	1,1 mol%	1,5 mol%
		CO ₂	0,5 mol%	0,7 mol%
			Druck	10,6 bar
	Temperatur	232,0 K	231,7 K	
50	G	Druck	10,6 bar	10,6 bar
		Temperatur	223,2 K	221,2 K
		Flüssiganteil	3,6 %	3,6 %

Das Schema von Figur 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens, das ebenfalls vorzugsweise zur Aufarbeitung eines Produktgases aus einer C₃- oder C₄-Dehydrierung eingesetzt wird. Einander entsprechende Verfahrensschritte und Vorrichtungen tragen in beiden Zeichnungen die gleichen Bezugszeichen.

Dehydrier-Produktgas wird über Leitung 1 herangeführt und einer ähnlichen Vorbehandlung wie beim Verfahren von Figur 1 unterzogen (Abkühlung mittels externer Kälte in Wärmetauscher 2, Phasentrennung in Abscheider 3, Chlor-entfernung in HCl-Reaktor 4, Trocknung 5). Das Einsatzgas in Leitung 6 wird in Wärmetauscher 7' abgekühlt und partiell kondensiert. Das Zwei-Phasengemisch wird über Leitung 8 oberhalb des Sumpfes der Trennsäule 9 zugeführt. Am Boden der Trennsäule fallen die gewünschten höheren Kohlenwasserstoffe als Sumpfprodukt an, werden über Leitung 27 abgezogen und im Wärmetauscher 7' angewärmt. Sie werden hier getrennt von den bereits bei der Vorbehandlung auskondensierten schwerersiedenden Komponenten aus Abscheider 3 abgeführt.

Leitung 10 führt die Kopffraktion der Trennsäule zu einem Wärmetauscher 11, in dem die Fraktion partiell kondensiert wird. Das Zwei-Phasen-Gemisch wird über Leitung 12 in einen im oberen Bereich der Trennsäule angeordneten Abscheider 13 geführt. Der gasförmig verbliebene Anteil der Kopffraktion wird über eine Restgasleitung 14 abgeführt und in Wärmetauscher 15 auf etwa Umgebungstemperatur angewärmt. Dieses Gas kann über Leitung 16 (beispielsweise zur Regenerierung des Trockners 5) und/oder über Leitung 17 abgezogen werden.

Die für die Kondensation von Einsatzgas (Wärmetauscher 7') und Kopffraktion (Wärmetauscher 11) benötigte Kälte wird ähnlich wie im Verfahren von Figur 1 durch einen Mehrkomponenten-Kältemittel-Kreislauf 18 erzeugt.

Der gasförmige Anteil des in Kältemittelabscheider 19 eingeleiteten verdichteten Kältemittels (Leitung 20) wird zur Rückgewinnung von Spitzenkälte in indirektem Wärmeaustausch 15 mit dem gasförmig verbliebenen Anteil 14 der Kopffraktion kondensiert und unterkühlt, anschließend in Drosselventil 25 entspannt, und in indirektem Wärmeaustausch 11 mit der Kopffraktion 10 aus der Trennsäule 9 gebracht.

Der verflüssigte Anteil 21 an Kältemittel aus dem Kältemittelabscheider 19 wird in Wärmetauscher 7' unterkühlt. Die unterkühlte Flüssigkeit wird im Drosselventil 26 entspannt, mit dem im Abscheider 19 gasförmig verbliebenen Kältemittelanteil vereinigt, im Wärmetauscher 7' angewärmt und vollständig verdampft und anschließend erneut verdichtet.

Um die Investitionskosten der Anlage zu verringern wurde beim Verfahren von Figur 2 auf die in Figur 1 dargestellten Zwischenkühlungsschritte verzichtet. Der Wärmetauscher 7' ist bei dieser Variante als Plattenwärmetauscher ausgeführt. Er vereinigt die Funktionen der Wärmetauscher 7, 22 und 23 der Figur 1.

Die Steuerung bei dem Verfahren von Figur 2 läuft ähnlich wie oben bei Figur 1 beschrieben ab. Dazu sind Meßvorrichtungen für den Durchfluß an zu zerlegendem Gasgemisch (30) in Leitung 6 und für den Druck des Kältemittels (33) in Leitung 20 vorgesehen. Die Meßwerte werden in einer Steuereinheit 31 in Sollwerte für den Kältebedarf umgewandelt. Danach wird der Durchfluß in den Kältemittelleitungen (Entspannungsventile 25, 26) eingestellt.

Die Zahlenbeispiele aus der obigen Tabelle sind auch für die Variante nach Figur 2 gültig. Der Verzicht auf die Zwischenkühlung (Wärmetauscher 24 von Figur 1) bewirkt in den Parametern der übrigen Ströme nur geringfügige Änderungen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtrennen höherer Kohlenwasserstoffe aus einem diese und leichter siedende Komponenten enthaltenden Gasgemisch durch rektifikatorische Zerlegung, bei dem das Gasgemisch (6) partiell kondensiert (7; 7') und einer Trennsäule (9) zugeleitet wird, an deren Sumpf eine an höheren Kohlenwasserstoffen reiche Fraktion (27) und an deren Kopf eine an leichter siedenden Komponenten reiche Fraktion (10) abgezogen werden, wobei die Kopffraktion (10) teilweise kondensiert (11) und das Kondensat als Rücklauf auf den Kopf der Trennsäule (9) gegeben wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kondensation (7; 7') des Gasgemisches (6) und die Kondensation (11) der Kopffraktion (10) durch indirekten Wärmeaustausch mit einem Kältemittel bewirkt werden, das aus mehreren Komponenten besteht und in einem externen Kreislauf (18) geführt wird und daß verdichtetes Kältemittel innerhalb des externen Kältekreislaufs (18) in eine gasförmige (20) und in eine flüssige (21) Fraktion separiert (19) wird und daß die gasförmige Fraktion (20) in indirektem Wärmeaustausch mit dem bei der Kondensation der Kopffraktion gasförmig verbliebenen Anteil (14) abgekühlt und dabei kondensiert wird und anschließend zum indirekten Wärmeaustausch (11) mit der Kopffraktion (10) geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Trennsäule (9) an einer mittleren Stelle eine Zwischenfraktion entnommen, diese in indirektem Wärmeaustausch mit dem Kältemittel mindestens teilweise kondensiert und in die Trennsäule (9) zurückgeleitet (29) wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren mit zeitlich veränderlichem Durchsatz und/oder zeitlich veränderlicher Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches (6) durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Durchsatz und/oder die Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches (6) gemessen (30) und der Durchsatz an Kältemittel in den verschiedenen Kondens-

sationsstufen (7; 7', 11, 15, 24) in Abhängigkeit von diesem Meßwert eingestellt (25, 26; 26a, 26b) wird.

- 5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß für den indirekten Wärmeaustausch (11) zwischen Kopffraktion (10) und Kältemittel ein Wärmetauscher verwendet wird, der aus einem Material mit hoher Langzeitstabilität gegen mechanische Spannungen hergestellt ist.
- 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß für den indirekten Wärmeaustausch (15) zwischen dem bei der Kondensation der Kopffraktion gasförmig verbliebenen Anteil (14) und der gasförmigen Fraktion (20) des Kältemittels ein Wärmetauscher verwendet wird, der aus einem Material mit hoher Langzeitstabilität gegen mechanische Spannungen hergestellt ist.
- 15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß für den indirekten Wärmeaustausch (7) zwischen zu zerlegendem Gasgemisch (6) und Kältemittel ein Wärmetauscher verwendet wird, der aus einem Material mit hoher Langzeitstabilität gegen mechanische Spannungen hergestellt ist.
- 20
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß für den indirekten Wärmeaustausch (7') zwischen zu zerlegendem Gasgemisch (6) und Kältemittel ein Plattenwärmetauscher verwendet wird.
- 25
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß für den indirekten Wärmeaustausch (7') zwischen zu zerlegendem Gasgemisch (6) und Kältemittel ein Aluminium-Plattenwärmetauscher verwendet wird.
- 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß für den indirekten Wärmeaustausch (24) zwischen der Zwischenfraktion (28) und dem Kältemittel ein Wärmetauscher verwendet wird, der aus einem Material mit hoher Langzeitstabilität gegen mechanische Spannungen hergestellt ist.

Claims

- 30
1. Process for separating off higher hydrocarbons from a gas mixture containing these and lower-boiling components by rectifying fractionation, in which the gas mixture (6) is partially condensed (7; 7') and passed to a separation column (9), at the bottom of which a fraction (27) rich in higher hydrocarbons is taken off and at the top of which a fraction (10) rich in lower-boiling components is taken off, the overhead fraction (10) being partially condensed (11) and the condensate being added as reflux to the top of the separation column (9), characterized in that the condensation (7; 7') of the gas mixture (6) and the condensation (11) of the overhead fraction (10) is effected by indirect heat exchange with a refrigerant which comprises a plurality of components and is externally circulated (18) and in that the compressed refrigerant is separated within the external refrigeration circuit (18) into a gaseous (20) and a liquid (21) fraction and in that the gaseous fraction (20) is cooled and thus condensed in indirect heat exchange with the portion (14) which has remained in the gaseous state in the condensation of the overhead fraction and is then passed for the indirect heat exchange (11) with the overhead fraction (10).
- 35
- 40
2. Process according to Claim 1, characterized in that an intermediate fraction is withdrawn from the separation column (9) at a central point, this intermediate fraction is at least partially condensed in indirect heat exchange with the refrigerant and is passed back (29) to the separation column (9).
- 45
3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the process is carried out with time-variable throughput and/or time-variable composition of the gas mixture (6) to be separated.
- 50
4. Process according to Claim 3, characterized in that the throughput and/or the composition of the gas mixture (6) to be separated is measured (30) and the throughput of refrigerant in the various condensation stages (7; 7', 11, 15, 24) is set (25, 26; 26a, 26b) as a function of this measured value.
- 55
5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that a heat exchanger is used for the indirect heat exchange (11) between overhead fraction (10) and refrigerant, which heat exchanger is produced from a material having high long-term stability against mechanical stresses.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that a heat exchanger is used for the indirect heat exchange (15) between the portion (14) which has remained in the gaseous state in the condensation of the overhead fraction and the gaseous fraction (20) of the refrigerant, which heat exchanger is produced from a material

having high long-term stability to mechanical stresses.

- 5 7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that a heat exchanger is used for the indirect heat exchange (7) between the gas mixture (6) to be fractionated and refrigerant, which heat exchanger is produced from a material having high-long term stability to mechanical stresses.
8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that a plate heat exchanger is used for the indirect heat exchange (7') between the gas mixture (6) to be fractionated and refrigerant.
- 10 9. Process according to Claim 8, characterized in that an aluminium plate heat exchanger is used for the indirect heat exchange (7') between the gas mixture (6) to be fractionated and refrigerant.
- 15 10. Process according to one of Claims 2 to 9, characterized in that a heat exchanger is used for the indirect heat exchange (24) between the intermediate fraction (28) and the refrigerant, which heat exchanger is produced from a material having high-long term stability to mechanical stresses.

Revendications

- 20 1. Procédé de séparation d'hydrocarbures à température d'ébullition supérieure dans un mélange gazeux contenant ces composants et des composants à température d'ébullition inférieure par séparation par rectification, dans laquelle le mélange gazeux (6) est partiellement condensé (7; 7') et est envoyé dans une colonne à fractionner (9), on soutire à sa base une fraction (27) riche en hydrocarbures à température d'ébullition supérieure et à son sommet, une fraction (10) riche en composants à température d'ébullition inférieure, où la fraction de sommet (10) est partiellement condensée (11) et le condensat est introduit comme retour au sommet de la colonne à fractionner (9), caractérisé en ce que la condensation (7; 7') du mélange gazeux (6) et la condensation (11) de la fraction de sommet (10) sont réalisées par échange de chaleur indirect avec un produit frigorigène qui consiste en plusieurs composants et qui est conduit dans un cycle externe (18) et en ce que le produit frigorigène condensé est séparé (19), à l'intérieur du cycle externe de refroidissement (18) en une fraction gazeuse (20) et en une fraction liquide (21) et en ce que la fraction gazeuse (20) est refroidie par échange de chaleur indirect avec la partie gazeuse restante (14) de la condensation de la fraction de sommet et simultanément, condensée et ensuite, passée pour échange de chaleur indirect (11) avec la fraction de sommet (10).
- 25 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prélève de la colonne à fractionner (9), à une position moyenne, une fraction intermédiaire qui est au moins partiellement condensée par échange de chaleur indirect avec le produit frigorigène et renvoyée (29) dans la colonne à fractionner (9).
- 30 3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le procédé est exécuté avec un débit variable dans le temps et/ou une composition du mélange gazeux à séparer (6) variable dans le temps.
- 35 4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le débit et/ou la composition du mélange gazeux à séparer (6) sont mesurés (30) et le débit en produit frigorigène dans les différentes étapes de condensation (7; 7', 11, 15, 24) est réglé (25, 26; 26a, 26b) en fonction de ces mesures.
- 40 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, pour l'échange de chaleur indirect (11) entre la fraction de sommet (10) et le produit frigorigène, on utilise un échangeur de chaleur qui est monté à partir d'un matériau avec une bonne stabilité dans le temps vis-à-vis des tensions mécaniques.
- 45 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, pour l'échange de chaleur indirect (15) entre la partie gazeuse restante (14) de la condensation de la fraction de sommet et la fraction gazeuse (20) du produit frigorigène, on utilise un échangeur de chaleur qui est monté à partir d'un matériau avec une bonne stabilité dans le temps vis-à-vis des tensions mécaniques.
- 50 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, pour l'échange de chaleur indirect (7) entre le mélange gazeux à séparer (6) et le produit frigorigène, on utilise un échangeur de chaleur qui est monté à partir d'un matériau avec une bonne stabilité dans le temps vis-à-vis des tensions mécaniques.
- 55 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, pour l'échange de chaleur indirect

EP 0 642 649 B1

(7') entre le mélange gazeux à séparer (6) et le produit frigorigène, on utilise un échangeur de chaleur à plateaux.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que, pour l'échange de chaleur indirect (7') entre le mélange gazeux à séparer (6) et le produit frigorigène, on utilise un échangeur de chaleur à plateaux en aluminium.

5

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que, pour l'échange de chaleur indirect (24) entre la fraction intermédiaire (28) et le produit frigorigène, on utilise un échangeur de chaleur qui est monté à partir d'un matériau avec une bonne stabilité dans le temps vis-à-vis des tensions mécaniques.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

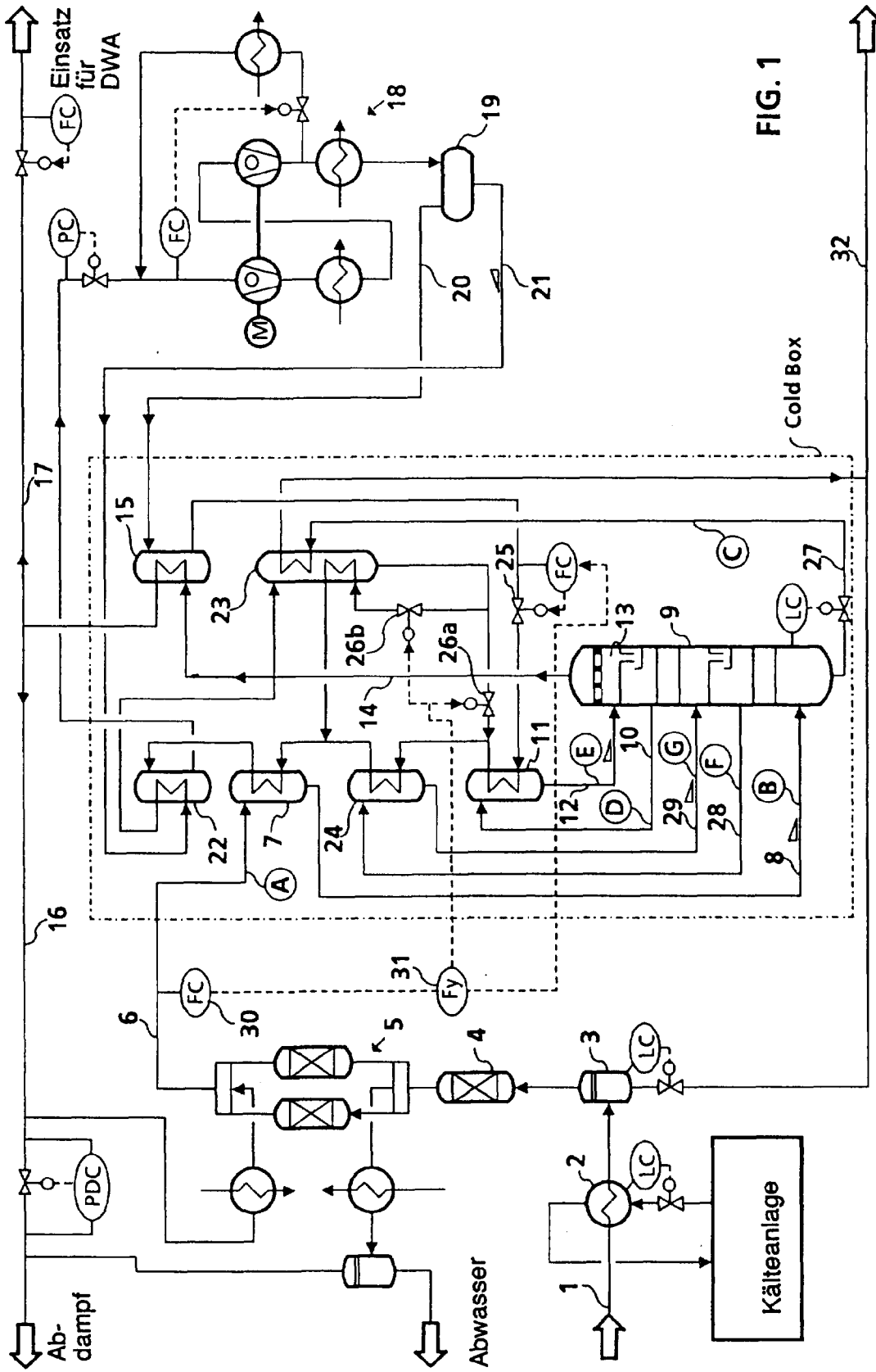


FIG. 1

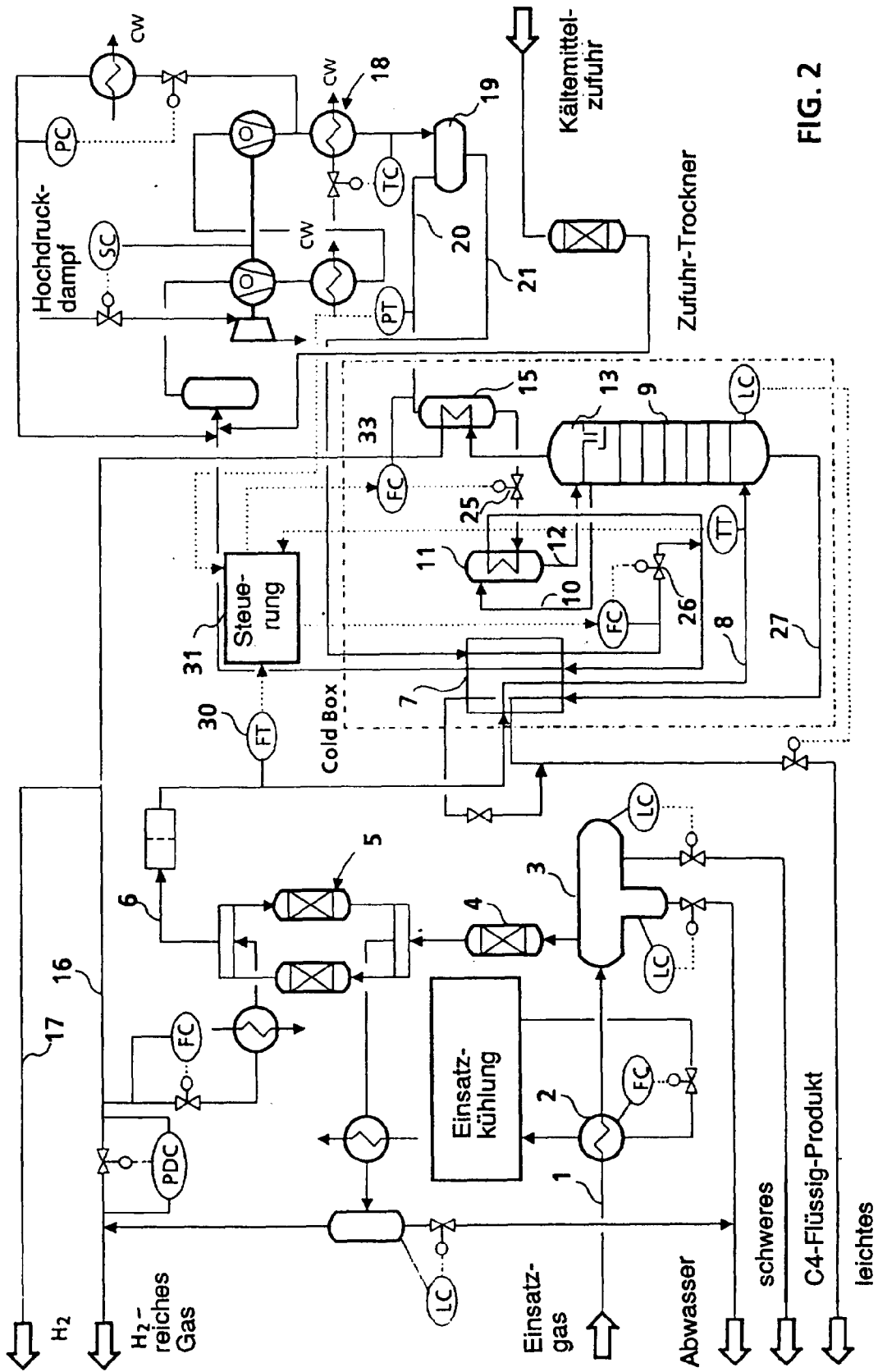


FIG. 2