



260734

260734

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 31 de Agosto de 1960, con el núm. 260.734.

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PRODUCIR AMONIACO"

El presente invento se refiere a una fábrica o planta integrada para la producción de amoníaco a partir de nitrógeno y un hidrocarburo tal como metano. En un aspecto, este invento tiene por objeto las operaciones de recuperación de hidrógeno purificado a partir de un hidrocarburo y combinación del hidrógeno con nitrógeno para producir amoníaco.

En el presente procedimiento, se calienta un gas de alimentación que contenga una cantidad preponderante de metano, tal como gas natural, gas de escape de una planta



260734

de estireno, gas de separación de producto de reformador, gas residual de una planta de etileno, y análogos, mezclada con vapor de agua, y la mezcla resultante se hace pasar sobre un catalizador tal como óxido de níquel reducido para formar H_2 , CO y CO_2 . El gas reformado se enfría con condensado de vapor y se hace pasar sobre un segundo catalizador, tal como óxido de hierro, con lo cual se produce la reacción de desplazamiento de gas de agua para convertir CO en CO_2 más H_2 . Los gases de salida se lavan luego con agua para eliminar aproximadamente 55 por ciento del CO_2 y luego con una solución acuosa al 10-25 % de etanolamina para eliminar aproximadamente 45 % del CO_2 . La corriente de gas rica en hidrógeno resultante se comprime después y se hace pasar por un lavador alcalino para lavar el CO_2 residual, después de lo cual el gas se seca y se enfría a unos $-184^\circ C.$, para condensar y eliminar la mayor parte del metano en forma de líquido. El gas se hace pasar luego a una columna de lavado de nitrógeno donde se lava con nitrógeno líquido para absorber metano residual y CO . La corriente de gas, que ahora contiene nitrógeno, se hace pasar a un "metanador" y se pone en contacto con un catalizador, por ejemplo, de paladio-rutenio donde todo CO , CO_2 y O_2 remanentes se convierten en metano y agua. El efluente del "metanador" que comprende una corriente sustancialmente purificada de 3 partes de hidrógeno y 1 parte de nitrógeno, se pasa entonces al convertidor de amoníaco donde los gases reaccionan en presencia de un catalizador para producir amoníaco en estado gaseoso. El catalizador puede ser un catalizador de óxido de hierro activado. El gas amoníaco se licúa por enfriamiento y el-



260734

amoníaco líquido se envía a la sección de carga y almacenaje de la planta.

5 El procedimiento del presente invento se comprenderá fácilmente por los expertos en esta técnica haciendo referencia al dibujo adjunto donde se ilustra esquemáticamente un aspecto preferido del invento.

10 En el dibujo, el gas de alimentación, según se ha descrito anteriormente, entra por el conducto 1, y si dicho gas de alimentación contiene azufre, se pasa, a través del conducto 2, a la vasija separadora de azufre 3, donde el azufre es absorbido por un absorbedor, por ejemplo, -- carbón activado. El gas de alimentación se calienta entonces a unos 93° C. en el calentador 4 y se mezcla con vapor de agua introducido por el conducto 5 en el mezclador 15 6. La mezcla de vapor de agua y gas se calienta a unos -- 398° C. en el cambiador térmico 7, y luego se pasa por el conducto 8 al reformador 9, que comprende una vasija cilíndrica que contiene una pluralidad de tubos verticales rellenos de catalizador por donde pasan los gases. El catalizador puede ser un catalizador de reformación, por -- 20 ejemplo, catalizador de níquel activado. Los tubos que -- contienen el catalizador se calientan por combustión de -- gas combustible que se deja entrar en el horno reformador a través del conducto 10, y se introduce una corriente de 25 aire precalentado en el horno reformador por el conducto 11. El gas residual que sale del horno del reformador por el conducto 12 a unos 904° C., puede usarse para producir vapor en la caldera de calor residual 13 y para precalentar el aire que entra en el precalentador de aire 14. El 30 gas reformado que sale del reformador a unos 593° C. se --

260734



5
10
15
enfriá a la temperatura de conversión de CO a unos 420° C. en el conducto 15 inyectando directamente condensado de vapor en la línea de gas a través del conducto 16. El gas enfriado pasa luego al convertidor de CO 17 y, en presencia de un catalizador, tal como óxido de hierro, se convierte la mayor parte del CO en CO₂ y se produce una cantidad adicional de hidrógeno. Esta reacción es la reacción de desplazamiento de gas de agua. La reacción es exotérmica y la temperatura del gas que sale del convertidor es de unos 440° C. Después de salir del convertidor de CO, el gas convertido pasa por cambiadores térmicos dispuestos en paralelo, pasando una parte del gas por el conducto 18, a través del cambiador térmico de precalentamiento de alimentación 7, para precalentar la mezcla de gas de reacción y vapor en su camino hacia el reformador, pasando la porción restante, a través del conducto 19, por el precalentador del "metanador" 20, que se describe después con mayor detalle. El gas convertido se enfría a 248° C. en estos precalentadores.

20
25
30
Del gas convertido, se recuperará una cantidad adicional de calor, después de que sale de la sección de reformación de gas, en los rehervidores de arrastre de amina en la sección de eliminación de CO₂. Para que este calor pueda estar disponible a un nivel de temperatura inferior (para proteger los tubos en los rehervidores o calderines de amina contra la corrosión), es necesario saturar el gas con agua. Así, pues, el gas tiene que contener la totalidad del vapor de agua que retendría sin nada del vapor que se condensa. La saturación del gas se realiza en el saturador de gas convertido 21, donde los gases pasan

260734



5 en sentido ascendente a través de un riego de condensado de vapor que se introduce por el conducto 22. Parte del condensado se evapora, aumentando el contenido acuoso del gas y, al mismo tiempo, disminuyendo su temperatura. El gas sale del saturador por el conducto 23 a unos 148° C. y pasa a la sección de eliminación de CO₂.

10 En la sección de eliminación de CO₂, el contenido de CO₂ del gas que sale de la sección de reformador de gas disminuye hasta 0,1 por ciento, aproximadamente. El sistema en dos fases utilizado para la eliminación de CO₂ en esta sección comprende una unidad lavadora de agua que elimina aproximadamente 55 por ciento del CO₂ y una unidad de absorción de monoetanolamina (MEA), que elimina sustancialmente el 45 por ciento restante.

15 El gas que pasa desde el saturador de gas 21 a través del conducto 23 a unos 148° C. y 7,7 kg./cm.², se usa en el calderín 24 en el arrastrador de amina 25 para reactivar la solución de amina agotada. La mezcla de gas de tratamiento y condensado de vapor, resultante de la condensación de una parte del vapor de agua, entra en el separador 26 donde se separa el condensado de la corriente de gas y pasa a través del conducto 22 al separador de gas 21. El gas que sale por la parte superior de la vasija 26 entra por el fondo del lavador de agua 27, pasando en sentido ascendente a través de un lecho de relleno, y se pone en contacto con una corriente de agua fría en sentido contrario. El gas sale por la parte superior del lavador de agua 27 a través del conducto 28, a unos 17° C. y 7,28 kg./cm.², y entra por el fondo del absorbedor de amina 29 y pasa en sentido ascendente en contracorriente

20

25

30

260734



con una corriente descendente de solución de amina.

5 El gas, privado por arrastre de la mayor parte del CO_2 , fluye desde la parte superior del absorbedor 29 a través del conducto 31, hasta un separador de gas 32, donde se elimina el líquido arrastrado, y se envía, por el conducto 34, al tanque de agitación de solución de amina 35. El gas sale de la vasija 32 a unos 35°C . y $7,0 \text{ kg./cm.}^2$ a la succión de la primera fase de los compresores de gas de tratamiento que se indica como compresor 36.

10 La solución de amina que está en el fondo del absorbedor 29, compuesta aproximadamente por 16 por ciento en peso de monoetanolamina en agua ha absorbido 73,62 decímetros cúbicos normales de CO_2 por cada 3,80 litros de solución. Como la solución de amina regenerada no puede pri-
15 varse por completo de CO_2 y la solución que entra en el absorbedor contiene 28,317 decímetros cúbicos normales de CO_2 por cada 3,80 litros, el contenido aumenta a 101,94 decímetros cúbicos normales por cada 3,80 litros al pasar por el absorbedor. Al absorber este gas, la temperatura -
20 de la solución aumenta desde unos 35°C . a unos 49°C ., por el calor de la reacción. Esta solución impura pasa desde el absorbedor 29 a través del conducto 37 y el cambiador térmico 38 al arrastrador 25 a una temperatura de -
25 unos 101°C . Por la parte superior de la columna 25 sale una mezcla de vapor de agua y CO_2 , a unos 112°C . a través del conducto 39, se enfría en el cambiador térmico -
30 39a y luego pasa al separador de fase 41 desde donde los gases no condensados se dejan escapar a través del conducto 42 y el condensado se vuelve a la columna 25 por el conducto 43.

266734



La solución de amina regenerada a 123° C. sale por el fondo de la columna 25 a través del conducto 43, cede una parte de su calor en el cambiador térmico 38 y luego pasa a unos 71° C. al tanque de agitación 35 desde donde es suministrada al absorbedor 29 a unos 35° C. por el con-
5 ducto 44 y el cambiador térmico 45.

A medida que continúa el proceso cíclico, hay una formación y acumulación de productos de oxidación y degra-
10 dación en la solución de amina. Estas impurezas se eliminan haciendo pasar una corriente de la solución, a través del conducto 46, al recuperador de amina 47, donde la amina se calienta en presencia de una solución de sosa cáustica, de manera que la amina y algo de agua se vaporizan y pasan como cabecera a través del conducto 48 al arras-
15 trador 25. Usualmente se inyecta un agente antiespumante para impedir la formación excesiva de espuma. Los productos acumulados en el recuperador de amina 47 se descargan periódicamente y la vasija se carga de nuevo con solución alcalina fresca.

El gas hidrógeno comprimido en el compresor 36 a unos 22,8 kg./cm.², a 48° C., se hace pasar por el conduc-
20 to 49 a un primer lavador alcalino 51 donde la corriente de gas se pone en contacto con un riego descendente de álcali introducido por el conducto 52. Los gases salen por la parte superior del lavador 51 a través del conducto 53 hasta el fondo de un segundo lavador alcalino 54 donde el gas ascendente entra en contacto con un segundo riego des-
25 cendente de álcali introducido por el conducto 55. La solución de sosa cáustica se retira del lavador 51 por el con-
30 ducto 56, y del lavador 54, por el conducto 57, y la -

260734



corriente combinada se pasa por el conducto 58 a un tambor de agitación de álcali 59. Desde el tambor de agitación de álcali 59 se devuelve el álcali a los lavadores por los conductos 52 y 55.

5 El gas sustancialmente liberado de CO_2 , procedente

del lavador alcalino 54, se pasa, por 61, al cambiador térmico 62, donde la temperatura disminuye hasta unos 42 C. y luego a un tambor de golpeado o batido 63, donde el agua condensada se separa del gas y se retira por el conducto 64. El gas pasa entonces por el conducto 65 a través de uno de dos secadores que se indican con 66 y 67.

10

Los secadores trabajan alternativamente regenerándose el secador que no está en servicio mediante gas nitrógeno caliente que se introduce por el conducto 68 y se calienta

15

en el calentador 69. El gas de secado pasa luego por el conducto 71 a través del filtro 72, y luego por el conducto 73 a través del cambiador térmico 74, en intercambio

20

térmico indirecto con una mezcla de nitrógeno procedente de los compresores de nitrógeno y el gas efluente de la parte superior de la columna de lavado de hidrógeno en el conducto 75 y gas residual que se expande procedente del fondo de la columna de lavado de hidrógeno, a través del conducto 76. Se realiza un enfriamiento adicional en el

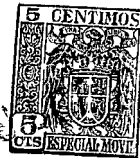
25

cambiador 77, donde el gas se enfría en intercambio térmico indirecto con el gas hidrógeno en el conducto 75. El gas frío entra después en el separador de metano 78 donde se condensa aproximadamente 85 por ciento del metano y se retira por el conducto 79 y pasa al tratamiento de gas residual.

30

Se suministra nitrógeno desde la unidad de separa-

260734



5 ción de aire l10, donde se separa nitrógeno del aire por destilación a baja temperatura o consumiendo el oxígeno - del aire por combustión con un carburante tal como un gas hidrocarbonado. El nitrógeno se comprime, se enfría y se suministra a la planta de amoníaco a través del conducto 82.

10 El gas frío a unos -184° C. entra por el fondo de la columna de lavado de hidrógeno donde se lava en contracorriente con nitrógeno líquido separándose así la mayor -- parte del CO y el metano del gas. El hidrógeno purificado que contiene algo de nitrógeno sale por la parte superior de la columna por el conducto 75. El resto del nitrógeno, que contiene el CO lavado y metano y algo de hidrógeno di-

15 El producto que sale por la parte superior de la columna de lavado se emplea para subenfriar el nitrógeno líquido que entra en el cambiador térmico 81, y luego se -- mezcla con una cantidad de nitrógeno líquido introducido por el conducto 82. La corriente mixta se intercambia térmicamente con el gas hidrógeno de entrada en el cambiador 20 térmico 77 y luego se divide, continuando una corriente a través del conducto 83 por el cambiador térmico 24, y la otra corriente, a través del conducto 84 por el cambiador térmico 85, en intercambio térmico indirecto con el nitrógeno de entrada, a través del conducto 82 y con el metano 25 líquido a través del conducto 79. Las corriente calentadas se combinan y, si es necesario, se añade nitrógeno para dar una relación $H_2:N_2$ de 3:1.

30 El gas de síntesis resultante pasa luego al "metanador" a través del cambiador térmico 86 y el cambiador térmico

260734



5 mico 20 donde la temperatura del gas de síntesis aumenta desde unos 62° C. a unos 300° C. El gas de síntesis pasa -- entonces a un "metanador" 87 donde se pone en contacto -- con un catalizador, por ejemplo de paladio-rutenio o de --
10 óxido de níquel. En el "metanador" el CO y el O₂ se con-- vierten en metano y agua. La corriente de gas sale del -- "metanador" 87 por el conducto 88 y el cambiador térmico 86 y se hace pasar al compresor de gas de síntesis 89, -- donde aumenta la presión hasta unos 218 kg./cm.² en una o
15 más fases con inter-enfriadores y post-enfriadores, antes y después de cada fase.

15 El gas comprimido pasa por el conducto 91 a un fil-- tro 92 para eliminar el aceite del compresor y luego, por el conducto 93, cambiador térmico 94 y condensador 95, a un tambor de golpeo o batido 96, donde se separa amoníaco líquido y pasa, por el conducto 97, al depósito de amoníaco 98. El gas sale del tambor de golpeo o batido 96 a tra--
20 vés del conducto 99, pasa por el cambiador térmico 94 y -- luego al convertidor de amoníaco 101.

20 En el convertidor, reaccionan 3 volúmenes de hidró-- geno con 1 volumen de nitrógeno para producir 2 volúmenes de amoníaco. Se utiliza un catalizador tal como óxido de hierro activado, por ejemplo óxido de hierro activado con potasio, calcio o aluminio, en el convertidor, y las condi--
25 ciones operatorias son, aproximadamente, 482° C. y 182 kg./cm.². Una parte del gas que pasa por el conducto 99 al -- convertidor 101, pasa por el calentador convertidor 102, -- y otra porción se desvía por el conducto 99a.

30 El efluente del convertidor pasa por el conducto -- 103 al refrigerante 104 y luego al separador primario 105

260734



5 donde se licúa una parte del amoníaco y se lleva, a través del conducto 106, al depósito de amoníaco 108. Por la parte superior del separador primario 105 sale vapor de amoníaco, a través del conducto 107, se comprime en el re-
circulador 108 y se introduce en el conducto 91, de manera que se junte con la corriente que pasa al filtro de aceite 92.

10 El procedimiento aquí descrito es característico en cuanto a que proporciona flexibilidad de condiciones operatorias de manera que se consigue el máximo de economía operatoria. El uso de una operación de lavado con agua para eliminar una parte del CO_2 permite realizar la regeneración de amina con calor disponible de la reacción de desplazamiento de gas de agua. La operación de lavado del
15 hidrógeno con nitrógeno líquido elimina metano y otros gases inertes y permite la conversión del gas de síntesis (hidrógeno y nitrógeno) a presión menor. No es necesaria una purga para separar los gases inertes para evitar una acumulación de presión.

20
N O T A

25 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:

30 L^a.— Un método de producir amoníaco, que comprende hacer reaccionar vapor de agua y un gas hidrocarbonado para producir dióxido de carbono, monóxido de carbono e hi-

260734



drógeno, retirar dióxido de carbono y monóxido de carbono de dicho gas para separar hidrógeno, retirar y separar ni trógeno del aire; y hacer reaccionar tres volúmenes de di cho hidrógeno con un volumen de dicho nitrógeno para pro ducir amoníaco.

5

2º.- Un método del punto 1º, en el cual el vapor de agua y el gas hidrocarbonado se hacen reaccionar en pre sencia de un catalizador de níquel.

10

3º.- Un método de cualquiera de los puntos anterio res, en el cual el monóxido de carbono se hace reaccionar con agua en presencia de un catalizador de hierro para formar dióxido de carbono e hidrógeno.

15

4º.- Un método de cualquiera de los puntos anterio res, en el cual se retira dióxido de carbono de la corrien te de hidrógeno gaseoso, poniendo en contacto dicha co rriente de gas respectivamente con agua, monoetanolamina y una solución acuosa de sosa cáustica.

20

5º.- Un método según cualquiera de los puntos ante riores, en el cual se retira suficiente dióxido de carbo no de la mezcla gaseosa de manera que el calor disponible de la reacción de monóxido de carbono y agua sea suficien te para regenerar la monoetanolamina para nuevo uso.

25

6º.- Un método según cualquiera de los puntos ante riores, en el cual se retira monóxido de carbono adicio nal y algo de metano de la corriente de hidrógeno por la vado de dicha corriente con nitrógeno líquido.

30

7º.- Un método según cualquiera de los puntos ante riores, en el cual se retiran vestigios de monóxido de carbono y oxígeno de la corriente de hidrógeno y nitróge no por contacto con un catalizador de paladio y rutenio -



260734

para convertir el monóxido de carbono y el oxígeno en metano y agua.

5

8º.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual para formar amoníaco se hacen reaccionar tres volúmenes de hidrógeno y un volumen de nitrógeno en presencia de un catalizador metálico.

9º.- Un método de producir amoníaco.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 OCT. 1903

Antonio de Elzoreaga
P.º Director

G.D.S.



260734

