



328472

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 28 de junio de 1966 con el nº 328.472

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de G F BRAUN & CO. entidad norteamericana, establecida en 1000 South Fremont Avenue, Alhambra, California, Estados Unidos de América, por:

• PROCEDIMIENTO PARA REFORMAR HIDROCARBUROS •

La presente invención se refiere a un procedimiento para reformar hidrocarburos, y particularmente a tal procedimiento, en el que se reforma un hidrocarburo para obtener hidrogeno, se añade aire como fuente de nitrógeno, y los gases resultantes se purifican, para obtener una mezcla estequiométrica del gas de síntesis, del cual se puede obtener amoniaco.

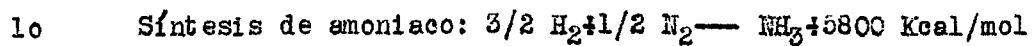
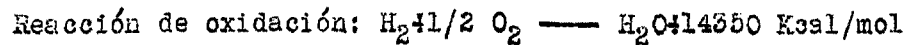
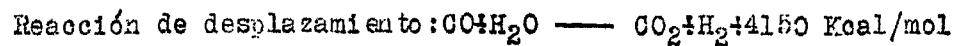
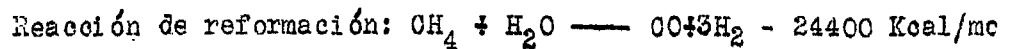
La producción de amoniaco a partir del gas natural es bien conocida en la técnica. En general, se combinan gas

328472



natural, tal como metano, agua en forma de vapor de agua, y aire, en una serie de reacciones químicas, para producir amoniaco de alto grado de pureza.

Las cuatro reacciones químicas siguientes son las principales reacciones implicadas en el procedimiento usual de amoniaco:



El grado en que estas reacciones químicas se efectúan de forma completa es función, por lo general, de la temperatura, presión y constituyentes presentes en las respectivas reacciones. Por ejemplo, la reacción de reformación se efectúa usualmente a altas temperaturas, a presión moderada, y en presencia de gran exceso de vapor de agua, mientras que la reacción de síntesis de amoniaco se efectúa a presiones muy grandes, temperaturas moderadas, y con un grado moderado de pureza de los reaccionantes.

20 Estos extremos de las condiciones de reacción de las dos operaciones primordiales en la formación de amoniaco, tal como se practica en la técnica anterior, han exigido, primero, que la reacción de reformación sea lo más completa posible, para reducir al mínimo la cantidad de metano no convertido, y, segundo, que el aire añadido para obtener el nitrógeno esté en cantidad justamente suficiente para proporcionar la estequiometría adecuada.

30 Así, el gas de síntesis se obtiene usualmente por una reacción primaria de reformación, una reacción secundaria de reformación, una serie de operaciones de purificación, y;



finalmente, la síntesis del amoníaco.

La operación usual de reformación primaria se ha descrito, por ejemplo, en la Patente EE.UU. nº 3.132.310. Como allí se indica, el desarrollo de tubos de reacción perfeccionados, para el reformador primario, ha permitido usar mayores presiones y temperaturas, con lo que se reduce al mínimo la cantidad de metano en los gases de salida del reformador primario. Se ha de observar que en los procedimientos usuales se ha de mantener muy baja la cantidad de metano no convertido que sale del reformador primario, ya que se convierte en diluyente de la reacción de síntesis. Por tanto, la operación de reformación primaria se efectuaba en la técnica anterior a altas temperaturas y con grandes excesos de vapor de agua, como se ha descrito, por ejemplo, en la Patente EE.UU. nº 3.081.268, para mantener la cantidad de metano no convertido dentro de límites con los que se pudiera trabajar. Estas altas temperaturas de reformación requieren más calor de reformación, tanto debido al mayor calor sensible como a la naturaleza exotérmica de la reacción de desplazamiento que tiene lugar simultáneamente.

En la reformación secundaria usual, se añade aire al efluente del reformador primario, para introducir nitrógeno para el gas de síntesis, y oxígeno, que reacciona con los componentes combustibles, formando óxidos de carbono y vapor de agua. Debido a la necesidad de mantener lo más puro posible el producto efluente, en los procedimientos usuales se introduce al reformador secundario la cantidad estequiométrica de nitrógeno. Dado que la cantidad de hidrógeno está determinada por la eficacia del reformador primario, la cantidad de nitrógeno, y por tanto la cantidad de

328472



oxigeno a introducir en el reformador secundario está prede-
terminada, para un procedimiento concreto. Por tanto, se verá
que el metano, diluyente del gas de síntesis, controlable pri-
mordialmente por las condiciones de reacción reinantes en el
5 reformador secundario, está analogamente presente en cantidad
determinada por el oxigeno añadido al reformador secundario.

En las operaciones usuales de purificación, el monóxido de carbono se convierte en dióxido de carbono por la
reacción de desplazamiento. Se transforma en dióxido de car-
10 bono la mayor cantidad de monóxido de carbono que se consi-
dere posible, teniendo en cuenta la disponibilidad de catali-
zador. La mayoría de este contaminante se separa por extrac-
ción con disolvente, y el resto de monóxido de carbono, y el
dióxido de carbono residual, se convierten en metano en una
15 reacción de reformación invertida. Por tanto, se verá que en
los procedimientos usuales se han de mantener a nivel muy
bajo los óxidos de carbono, ya que, como se ha indicado an-
tes, el metano actua como diluyente en la reacción de síntesis de amoniaco.

20 La necesidad de mantener la minima cantidad de impu-
rezas en el efluente de los reformadores primario y secunda-
rio, y de eliminar los óxidos de carbono en la mayor medida
que se pueda, ha exigido unas condiciones de reacción riguro-
sas en el reformador primario, y ha disminuido la combustión
25 de hidrogeno, exotermica, en el reformador secundario, todo
lo cual hace aumentar significativamente el coste de sintetizar
después el amoniaco.

Por tanto, un objeto de la presente invención es pro-
porcionar un procedimiento para la producción economica de
30 amoniaco, en el que las condiciones de reacción en el refor-

328472



mador primario son significativamente más suaves que las actualmente requeridas, y en el que el gas de síntesis se puede purificar fácil y económicamente, antes de la reacción de síntesis.

5 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento en el que la reacción de reformación primaria y secundaria se pueden combinar en un reformador autotérmico.

Los anteriores objetos se realizan en la presente invención por un procedimiento para reformar hidrocarburos, que comprende hacer reaccionar una mezcla gaseosa, que comprende hidrógeno, óxidos de carbono, vapor de agua y un hidrocarburo, con aire en cantidad suficiente para proporcionar un exceso estequiométrico de nitrógeno, de hasta 150% en moles, basado en el tanto por ciento en moles de nitrógeno contenido en dicho gas de síntesis, para obtener un efluente que comprende agua, hidrógeno, óxidos de carbono (incluyendo monóxido de carbono), nitrógeno y metano; secar el gas efluente, para separar sustancialmente toda el agua del mismo, para obtener un gas de síntesis crudo que comprende hidrógeno, nitrógeno y metano residual; y enfriar el gas de síntesis hasta una temperatura menor que el punto de rocío de dicho gas de síntesis, para separar el metano residual y el nitrógeno que está en exceso respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con hidrógeno para obtener amoníaco, con lo que se obtiene una mezcla estequiométrica de hidrógeno y nitrógeno, a partir de la cual se puede formar amoníaco.

Los gases normalmente proporcionados por la operación de reformación primaria se pueden obtener de otras fuentes, como alternativa. Por ejemplo, el hidrógeno y óxidos

328472

79



de carbono obtenidos como productos secundarios en otros procedimientos quimicos se pueden mezclar entre sí, seguir mezclando con metano y vapor de agua, calentar y comprimir, para proporcionar una corriente gaseosa que tiene una composición similar a la normalmente presente en el efluente del reformador primario. De esta forma se elimina la operación de reformación primaria. Sin embargo, las otras fases del presente procedimiento permanecen esencialmente inalteradas, por lo que se conservan las diversas ventajas proporcionadas por el uso de exceso de aire.

En la reformación primaria según la invención, el metano, u otros hidrocarburos de la alimentación, reacciona con el vapor de agua, formando un efluente que contiene agua, hidrógeno en cantidad de 30 a 80% en moles, óxidos de carbono, incluyendo monóxido de carbono, en cantidad de aproximadamente 10 a 40% en moles, y metano en cantidad de aproximadamente 5 a 50% en moles, calculándose todos los tantos por ciento sobre la base de moles en seco. El efluente de la operación de reformación secundaria, usando el exceso de aire, comprende agua, de 35 a 70% en moles de hidrógeno, de 10 a 80% en moles de óxidos de carbono, incluyendo monóxido de carbono, y de 15 a 35% en moles de metano, calculandose todos los tantos por ciento sobre la base de moles en seco.

El procedimiento puede comprender adicionalmente las siguientes operaciones, antes de la operación de secado; eliminación de calor del efluente de reformación, para generar vapor de agua, para generación de energía y para la reformación; conversión de desplazamiento del efluente de reformación, que implica hacer reaccionar con agua el monóxido de carbono del efluente, en presencia de un catalizador de



la conversión de desplazamiento, para convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono; separación de sustancialmente todo el dióxido de carbono del efluente; y la reacción de metanación de los óxidos de carbono residuales del efluente, con hidrógeno, en presencia de un catalizador de metanación, para convertir en metano los óxidos de carbono. La conversión de la mezcla estequiométrica de hidrógeno y nitrógeno en amoníaco forma la fase final del procedimiento.

En la presente invención se incluye también una modificación del procedimiento anterior para producir un producto que contiene hidrógeno, la cual comprende el efluente producido por dicha reacción de hidrocarburo y vapor de agua, separando primero la mayor parte de los óxidos de carbono, reconvirtiendo luego en metano los óxidos de carbono residuales, separando luego el agua de los mismos, y enfriando después el efluente hasta una temperatura menor que el punto de rocío de la mezcla, con lo que el hidrocarburo se convierte en líquido y se recupera el efluente purificado, que contiene hidrógeno.

Otra modificación de la presente invención proporciona un procedimiento para purificar un gas de síntesis crudo que comprende secar el gas de síntesis para separar sustancialmente toda el agua del mismo; enfriar el gas seco hasta una temperatura comprendida entre -118 y -173°C ; expandir el gas enfriado, para eliminar energía del mismo; volver a enfriar el gas hasta una temperatura de aproximadamente -173°C ; y condensar del gas enfriado el metano y nitrógeno, para obtener un gas de síntesis comercialmente puro.

Una de las ventajas más importantes del procedimiento de la invención, es que usando un exceso de aire, se pue-

328472



de hacer que el calor de combustión generado en la reforma-
ción secundaria sea suficiente para proporcionar el calor
de reacción endotérmico necesario para tanto la reforma-
ción primaria como la secundaria. En el procedimiento usual
5 la cantidad de aire usada en la reformación secundaria está
limitada a la cantidad que produce justamente una relación
3:1 entre hidrógeno y nitrógeno, y una pequeña cantidad re-
sidual de metano en el efluente del metanador. En contraste
con ello, el procedimiento de la presente invención se basa
10 en el uso de más aire del necesario para una relación 3:1.
El oxígeno de la cantidad extra de aire aumenta la combus-
tión del gas, suministrando un calor que reduce las necesi-
dades de calor para la reformación primaria, con lo que se
reducen los requisitos globales de calor, y se reduce el
15 coste de la reformación primaria. Además, el sobrante de nitro-
geno introducido en la reformación se usa eficazmente para
separar metano y otras impurezas, en la operación posterior
de purificación criogénica.

Otro de los aspectos sin par del procedimiento de la
20 invención es la expansión de la corriente principal del pro-
cedimiento, para suministrar la refrigeración. Esto echa la
carga de trabajo de refrigeración al compresor principal
del gas de síntesis, y simplifica posteriormente el aparato
de refrigeración, y perfecciona la eficacia de la refrige-
25 ración. Dado que se separa el metano, se puede permitir una
cantidad mayor en el efluente de la reformación secundaria
reduciendo así la temperatura del efluente, lo que reduce
más las necesidades de calor para la reformación primaria,
y el coste. Además, a cualquier presión dada, se puede em-
30 plear un exceso de vapor de agua menor que el que se emplea



usualmente. Finalmente, el gas de síntesis preparado por este procedimiento, para la conversión a amoníaco, tiene una pureza mucho mayor, permitiendo una síntesis más eficaz del hidrógeno y nitrógeno a amoníaco.

5 Una vez sobrepasada la relación 3;1, la cantidad óptima determinante de aire de procedimiento usado en la reformación secundaria depende de diversos factores. El aire se ha de comprimir, y la mayor energía de compresión compensa en parte la menor energía de reformación. Las fugas de metano constituyen también una variable. Hay una relación compleja entre la cantidad de fugas de metano, el exceso de nitrógeno y la pureza del gas de síntesis después de la purificación criogénica y su efecto sobre el comportamiento en la sección de síntesis. El diseño óptimo representa un equilibrio económico entre estos y otros factores del coste, implicados en el diseño del procedimiento. Para el presente diseño se ha determinado que es óptimo el uso de aire en exceso tal que proporcione aproximadamente un 55% en moles más que la cantidad estequiométrica de nitrógeno, aunque se puede usar cualquier valor entre 2 y 150% en moles.

10

15

20

Otros objetos y ventajas serán evidentes por la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas del mismo, cuando se consideran conjuntamente con los dibujos adjuntos.

25 Refiriéndose a los dibujos:

La figura 1 muestra las operaciones de desulfuración de la alimentación, compresión de la alimentación, precalentamiento de la alimentación, adición de vapor de agua compresión y precalentamiento del aire, accionamiento por turbina de gas, una reformación primaria y secundaria ilustra-

30

328472

19



tivas, recuperación del calor de desecho, y conversión de desplazamiento, del procedimiento.

La figura 2 muestra las operaciones de separación de dióxido de carbono, metanación, enfriamiento y secado del efluente, y purificación criogénica, del procedimiento.

La figura 3 muestra la sección de síntesis, del procedimiento.

La figura 4 es una vista en sección de un tipo preferido de aparato usado en la operación de reformación.

10 Como se muestra en la figura 1, el gas natural de alimentación se introduce por 110. Luego se separan las cantidades de trazas de azufre presentes en el gas de alimentación, en una operación de desulfuración. Esto se efectúa de una forma pasando el gas de alimentación a través de un lecho

15 de hierro esponjoso en el depósito 112, y luego a través de lechos de carbono activo en los depósitos 114 y 116, siendo opcional el uso del depósito 116. El gas de alimentación desulfurado se comprime hasta la presión de reformación, en el compresor 118 del gas de alimentación. Luego se

20 precalienta el gas de alimentación en la sección de convección 120 del reformador primario 122, se mezcla con vapor de agua que entra por la tubería 124, y se vuelve a precalentar antes de entrar en los tubos catalíticos del reformador, en la sección inferior de radiación 126, del reformador

25 122. La cantidad de calentamiento de la alimentación en la sección de convección 120, antes de mezclar con el vapor de agua de la tubería 124, es simplemente cuestión de economía del intercambio de calor. Sin embargo, se puede prescindir completamente del precalentamiento.

30 En el procedimiento que se muestra en la figura 1,



la operación de reformación primaria se efectúa en el reformador primario 122, que contiene un cierto número de tubos llenos de un catalizador usual de reformación, de níquel, dispuesto verticalmente en la sección inferior de radiación 126, del horno. Un 60% de la absorción de calor es calor de reacción endotérmico. El resto es calor sensible, necesario para elevar la temperatura de salida del reformador hasta un nivel adecuado para el equilibrio de la reacción. Este calor es suministrado por introducción de gas combustible por 152. Con los ventiladores 150, de tiro inducido, se proporciona el necesario movimiento de los gases combustibles a través del reformador 122.

El aire de procedimiento precalentado, procedente de la tubería 156, en la cantidad en exceso antes indicada, y el efluente del reformador primario de la tubería 158, se hacen reaccionar en el reformador secundario 128. El reformador secundario 128 consiste en una zona de combustión en la que el oxígeno del aire reacciona con algo de los componentes combustibles del efluente del reformador primario. El calor exotérmico de la reacción de combustión se usa para la reformación autotérmica adicional de metano a hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, en presencia de un catalizador usual de reformación, de níquel.

El calor de desecho se recupera del gas de chimenea del reformador primario 122, a medida que sale de su sección superior. El calor se recupera en los serpentines de convección 160 y 162, el primero de los cuales calienta vapor recalentado, y el último de los cuales calienta agua de alimentación de calderas. También se recupera calor del efluente del reformador secundario 128, pasando el efluente

328472

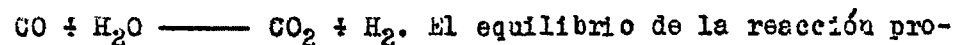


a través del cambiador 164, generador de vapor de agua.

El vapor de agua procedente del cambiador 164 y del sepen-
tin 162 se hace pasar a través del depósito separador 166.

La bomba 168 hace circular también agua al cambiador gene-
5 rador de vapor de agua de síntesis.

Luego se hace reaccionar el efluente de reformatión
según una reacción de conversión de desplazamiento, que im-
plica esencialmente la siguiente reacción:



El equilibrio de la reacción pro-
10 duce aproximadamente un 50 % de conversión, a la temperatura
de salida del reformador secundario. Sin embargo, debido a
la reducción de temperatura en el cambiador 164 generador
de vapor de agua, se aumenta al 88 % en el primer converti-
dor de desplazamiento 170. El efluente del convertidor 170
15 se enfría en el cambiador de calor 174, por intercambio de
calor con agua de alimentación de calderas, antes de la in-
troducción en el convertidor secundario de desplazamiento
172, para elevar el equilibrio de la reacción a aproximada-
mente 95 %, en el convertidor 172. Ambos convertidores de
20 desplazamiento, 170 y 172, contienen el catalizador usual de
conversión por desplazamiento, óxido de hierro. Sin embargo,
en el convertidor 172 se podría emplear el catalizador de
desplazamiento a baja temperatura de cobre-cinc.

El calor del efluente del convertidor secundario
25 de desplazamiento 172, incluyendo el calor exotermico de la
conversión secundaria, se recupera por intercambio de calor
con agua de alimentación de calderas, en los cambiadores de
calor 176 y 178. El agua de alimentación de calderas calien-
te, producida por su paso a través de los cambiadores 174,
30 176 y 178, se recupera después en el depósito separador 166.

328472



El método de recuperación de calor no es crítico.

El aire para el reformador secundario 128 se comprime después de pasar a través de un filtro 130, en los compresores 132 y 134. El calor de compresión generado en el compresor 132 se elimina mediante el enfriador intermedio 138. Entre los compresores 132 y 134 se sitúan los enfriadores finales 140 y el depósito separador 142 del enfriador final, para separar el agua. El compresor 134 está también provisto de un enfriador intermedio 144. Los enfriadores intermedios 138 y 144, así como los enfriadores finales 140 y 142, están provistos normalmente de agua de refrigeración, inicialmente a aproximadamente la temperatura ambiente, para proporcionar el intercambio de calor requerido. Este intercambio de calor reduce el trabajo total necesario por los compresores. El aire comprimido de la tubería 136 se calienta luego, por paso a través del extremo superior del reformador primario 122, y desde allí se introduce, a alta temperatura y presión, en la parte superior del reformador secundario 128.

La turbina de gas 146 se usa para accionar los compresores de aire 132 y 134, y para suministrar aire de combustión al reformador secundario 128. El escape de la turbina se usa para combustión dentro del reformador primario 122, por la tubería 148. El gas combustible consumido por la turbina 146 se suministra desde el compresor 118 del gas de alimentación, por la tubería 150. También se podría usar un accionamiento por turbina de vapor de agua.

Pasando a la figura 2, una vez enfriado el efluente del convertidor de desplazamiento secundario, se lleva por la tubería 210, a través de los cambiadores de calor 212,

328472



214 y 216, al depósito 218 de condensado, donde se separa una cantidad sustancial del agua condensada del efluente. Luego se introduce la corriente de gas, por la tubería 220, en el absorbedor 222 de dióxido de carbono, donde el dióxido de carbono es separado por extracción con disolvente. En general, el disolvente se bombea desde el regenerador 236 de disolvente, por la bomba 242, a través del cambiador 226 y enfriadores 244 y 246 de disolvente, hasta el absorbedor 222. El gas de procedimiento que entra por la tubería 220 se saca por la tubería 224. El disolvente que contiene dióxido de carbono se saca por la tubería 234, hasta el regenerador 236 de disolvente, a través de los cambiadores de calor 226 y 214. En el condensador 229 se condensa vapor de agua del dióxido de carbono que sale del regenerador 236 por la tubería 238 y se recoge en el acumulador 228. El condensado se bombea por la tubería 230 hasta el absorbedor 222 y se parador 236, para evitar pérdidas de disolvente. La recuperación del disolvente del dióxido de carbono no forma parte crítica de la invención. Entre los cambiadores 244 y 246 se encuentra inter-

5
10
15
20

puesto el filtro 246, que se puede usar de la forma que se requiera. El dióxido de carbono del acumulador 228 se puede convertir en hielo seco o en urea, de forma familiar para las personas versadas en la materia.

El gas de procedimiento de la tubería 224 se lleva luego al metanador 252, a través del cambiador de calor 250. En el metanador 252 reaccionan los óxidos de carbono con hidrógeno, en presencia del catalizador usual de metanación, formando metano. El efluente del metanador se enfría primero por intercambio de calor con vapor de agua saturado, en el cambiador de calor 254, y luego por intercambio de calor con

25
30

328472



la alimentación al metanador, en el cambiador de calor 257. El efluente del metanador 252 se sigue enfriando después, primero con agua de refrigeración en el enfriador 256, y luego con amoníaco de refrigeración en el enfriador 258 del efluente del metanador. El gas de procedimiento enfriado se pasa luego a través del depósito 260 de condensado, para separar más agua adicional, y luego por los secadores 262 y 264, del gel de sílice. El enfriamiento del gas de procedimiento en el enfriador 258 es ventajoso, ya que reduce las necesidades de agua para los secadores 262 y 264, y reduce también las necesidades de refrigeración, intercambio de calor y energía de compresión en la sección de purificación criogénica. Los secadores 262 y 264 se construyen de forma usual, estando un secador en producción mientras esté el otro en regeneración. Una parte del gas de salida procedente de la sección de purificación criogénica, el cual contiene principalmente nitrógeno y metano, se usa mediante las tuberías 265 y 266 para separar el agua absorbida del lecho que está en regeneración, en la disposición que se muestra en los dibujos. El gas de salida de regeneración se calienta por intercambio de calor con vapor de agua, en el cambiador de calor 268.

La sección del purificador criogénico, como se ha indicado antes, realiza una función esencial en el procedimiento de la invención, separando el nitrógeno del exceso de aire introducido durante la reformación. El producto crudo, gas de síntesis, de la tubería 270 contiene nitrógeno en exceso respecto a la cantidad estequiométrica, así como una pequeña cantidad de metano.

El purificador criogénico consiste en los cambiadores

328472

19



de calor 272 y 278, entre alimentación y efluente; un expansor de gas, 276; una columna rectificadora 282, de contacto entre vapor y líquido; y un condensador de reflujo, 286. El gas de síntesis crudo es enfriado por intercambio de calor con el producto introducido por la tubería 290. La refrigeración neta de la unidad es la energía eliminada de la corriente de alimentación por el expansor 270 de gas. El expansor se podría usar también con el gas producto 290, pero no con la misma eficacia. El producto se purifica más en la columna rectificadora 282. En el condensador de reflujo 286 se consigue una condensación parcial, por transmisión de calor al condensado de cola de la columna, que se evapora a presión reducida.

La alimentación se enfria hasta una temperatura menor que su punto de rocío, por intercambio de calor simultáneo con el producto purificado y con el gas de salida, en los cambiadores de calor 272 y 278, de tubos de aletas y chapa de aluminio soldada con latón. También se pueden usar otros tipos, tal como un cambiador de calor de envolvente y tubos de casco.

El expansor de gas 276 es una turbina de reacción, de entrada radial, que elimina energía. En este procedimiento, el gas de la tubería 274 es expandido y enfriado aproximadamente 4,5°C. También se pueden usar otros tipos de expansores de gas, tal como una turbina de flujo axial y motor de pistón de movimiento alternativo. El absorbedor de energía es una bomba centrífuga de aceite que tiene arbol común con la turbina. Se pueden usar otros tipos de dispositivos absorbedores de energía, tal como un generador eléctrico o un compresor de gas.



La columna rectificadora 282 y el condensador de re-
flujo 286 se construyen preferiblemente en forma de una so-
la unidad. El rectificador está lleno de anillos pall de
aluminio, platos de tamiz, platos de campanas de borboteo,
5 u otros dispositivos para poner en contacto vapor y líquido.
El condensador de reflujo 286 consiste en un cambiador de
calor de envolvente y tubos, directamente montado en posi-
ción vertical sobre la parte superior de la columan recti-
ficadora. La placa tubular inferior forma la parte superior
10 de la columna rectificadora, de manera que la parte inferior
del cambiador de calor y la parte superior de la columna rec-
tificadora son una cámara común.

También se pueden usar otras disposiciones del conden-
sador 286 de reflujo, tal como un cambiador de tubos en U,
15 con líquido en evaporación dentro de los tubos, y montado
en la columna, o un cambiador de calor montado independien-
tamente, con un separador de líquido.

El líquido cae y se retira por el fondo a través de
la tubería 284. El vapor asciende a través de un lecho de re-
lleno para poner en contacto vapor y líquido, y luego a tra-
vés de los tubos del condensador vertical 286. El condensado
20 nitrógeno y metano líquidos, desciende por los tubos del con-
densador 286, y luego desciende sobre el relleno, con reflu-
jo. El exceso de nitrógeno, junto con aproximadamente el 65%
del argón y casi todo el metano sale del fondo del condensa-
dor rectificador 282, en forma de líquido. El uso de la sec-
ción de rectificación, con reflujo por la tubería 288, aumen-
ta la pureza del gas de síntesis producido. En una operación
25 única de condensación, la separación de argon se reduciría
del 65 a aproximadamente el 50%, y la separación de metano
30

328472



se reduciría del 99, 9 aproximadamente el 90%, debido a la menor rectificación de la columna.

Las colas líquidas de la columna rectificadora 282 se estrangulan hasta una presión reducida, y circulan por el exterior de los tubos del condensador 286, en la parte superior del condensador rectificador 282. La evaporación parcial de las colas proporciona el reflujo por la tubería, 288. El gas de síntesis purificado, procedente de la parte superior del condensador rectificador 282, y las colas parcialmente evaporadas, por la tubería 280, van a los cambiadores 278 y 272. Después de terminar el intercambio de calor, el gas de síntesis purificado va a los compresores de síntesis, por la tubería 292. Como se ha indicado, el gas de salida de cola que contiene principalmente nitrógeno y metano, pasa primero por las tuberías 265 y 266, sirviendo como gas de regeneración en los secadores 262 y 264, y luego va al combustible, por la tubería 294.

En la figura 3 , el gas de síntesis producido en la sección de purificación criogénica va a los compresores 310 y 312, del gas de síntesis, que están separados por el enfriador intermedio 314. En la operación final de compresión, se une la alimentación de gas de síntesis con el gas recirculado procedente de la recuperación de producto, por la tubería 316. La alimentación más recirculación combinadas, después de la compresión, se precalienta por intercambio de calor con el efluente del convertidor 318 de síntesis, en el cambiador de calor 320. El gas de síntesis precalentado se carga luego en el convertidor 318 de síntesis. En el convertidor reacciona una parte del gas, produciendo amoníaco en el efluente del convertidor. El calor exotérmico de reacción eleva la

328472



temperatura del efluente del convertidor 318, generalmente a aproximadamente 454° C, desde aproximadamente 286° C de la alimentación al convertidor. El convertidor 318 está provisto de un calentador 319 para la puesta en marcha, para calentar la alimentación al convertidor hasta que el cambiador de calor 320 pueda suministrar las necesidades de precalentamiento.

Se recupera calor del efluente que sale del convertidor 318 de síntesis, primero generando vapor de agua de alta presión, en el cambiador 322 generador de vapor de agua, y luego precalentando la alimentación al convertidor de síntesis, en el cambiador 320. Luego se enfría, el efluente, primero mediante agua de refrigeración en el enfriador 324, y luego por refrigeración en el enfriador 326 de alto nivel, y en el enfriador 328 de bajo nivel. Esto reduce la temperatura del efluente a aproximadamente -4° C, condensando el amoníaco para recuperación del producto.

La corriente procedente del enfriador de bajo nivel se divide luego en el separador 330 de alta presión, recirculándose al convertidor 318 el vapor que no ha reaccionado, para lo cual es combinado con el gas de síntesis de nueva aportación, en la última rueda del compresor 312 de gas de síntesis. El amoníaco producido, procedente del separador 330, se lleva después por la tubería 332 al depósito 334 acumulador de amoníaco líquido, en el que se reduce la presión a aproximadamente 15,9 kg/cm². El gas disuelto en el amoníaco líquido se puede separar como vapor, a través de la zona 336, e introducir por la tubería 338 en la sección de recuperación de amoníaco acuoso. Este gas se puede combinar con el gas de purga de la tubería 339. Esta corriente, después de pasar a

328472



través de los cambiadores de calor 340 y 342, pasa a través del absorbedor 344 de amoniaco acuoso. El agua de nueva aportación para el amoniaco acuoso es suministrada del agua condensada separada por el depósito 260 del condensado del metanador. El líquido, que contiene 25% de amoniaco en forma de solución acuosa, se recupera por la tubería 346. El gas de salida se síntesis, que contiene principalmente argon e hidrógeno y nitrógeno que no han reaccionado, se separa en 347. Las corrientes principales de producto, que contienen amoniaco anhidro, salen por las tuberías 358 y 359.

Una parte del amoniaco líquido producido, a 32°C, procedente del depósito 334, se usa para proporcionar la refrigeración en el enfriador 326 de alto nivel y enfriador 328 de bajo nivel. Este amoniaco se saca del depósito por la tubería 348, y se puede devolver al depósito por las tuberías 350 y 352, tras compresión en el compresor 354 y enfriamiento en el condensador refrigerante 356. El compresor refrigerante 354 sirve también para comprimir el amoniaco usado para fines de refrigeración en el enfriador 258 del efluente del metanador, y se introduce en el compresor 354. El amoniaco líquido a -4°C, procedente del depósito 334, se puede vender directamente en esta forma. El líquido a 38°C es particularmente útil en la manufactura de urea, y se puede sacar para tal fin por la tubería 358. El amoniaco producido se puede convertir también en el mismo punto de la instalación, en otros productos químicos, incluyendo ácido nítrico y nitrato amónico.

El siguiente ejemplo se presenta exclusivamente para ilustrar la invención, y no se ha de considerar como limitación en forma alguna. En el ejemplo, las partes y tantos

328472



por ciento son en volumen en seco, y los caudales de gas están en moles por hora, a no ser que se indique otra cosa. En el ejemplo, el procedimiento discutido se refiere al representado en términos generales en las figuras 1 a 3.

5

EJEMPLO

Por la tubería 110 se introduce, a $6,8 \text{ kg/cm}^2$ y 18° C , una corriente de gas de alimentación, que contiene 18 moles de dióxido de carbono, 1280 moles de metano, 92 moles de etano, 47 moles de propano y 25 moles de butano, por hora. El depósito de desulfuración 112 tiene un diámetro de lecho de aproximadamente 3,25 m, una profundidad de aproximadamente 2,74 m, y contiene hierro esponjoso. Los depósitos 114 y 116 tienen aproximadamente 2,74 m de diámetro, aproximadamente 2,13 m de profundidad, y contienen carbono activo. El gas de alimentación, después de pasar por los depósitos de desulfuración, está sustancialmente exento de azufre, y tiene una presión de $8,4 \text{ kg/cm}^2$ y una temperatura de 18° C . Al entrar en un compresor 118 de gas de alimentación, de 1500 HP, el gas de alimentación es comprimido a una presión de 32 kg/cm^2 y su temperatura se eleva a 121° C . En este estado se precalienta el gas de alimentación, en la zona superior 120 de convección del reformador primario 122, y luego se mezcla con vapor de agua, (6720 moles/hora) a 32 kg/cm^2 y 343° C , procedente de la tubería 124. La mezcla de vapor de agua y alimentación se sigue precalentando hasta 477° C y 3075 kg/cm^2 , antes de entrar en los tubos de catalizador de reformación, llenos de catalizador de níquel, en la sección inferior 126 del reformador 122. Se introduce aire a través del filtro 130, y es comprimido en los compresores 132 y

328472



134 (7000 HP en total), proporcionando 2370 moles de nitro-
geno, 6366 moles de oxígeno y 28 moles de argón por hora. El
aire sale del compresor 134 a $29,9 \text{ kg/cm}^2$ y 149°C . Los en-
friadores intermedios 138 y 144, y el enfriador final 140,
5 se enfrían usando agua a 24°C . El aire que pasa por la tu-
bería 146 y entra en la parte superior del reformador prima-
rio 122 es calentado a 427°C y $28,8 \text{ kg/cm}^2$, antes de intro-
ducirlo por la tubería 156 en el reformador secundario 128.
El efluente del reformador primario que entra en el reforma-
10 dor secundario por la tubería 158, está a una temperatura de
 706°C y a $28,7 \text{ kg/cm}^2$. El análisis muestra que el efluente
del reformador primario contiene 2708 moles de hidrógeno, 207
moles de monóxido de carbono, 606 moles de dióxido de carbo-
no, 911 moles de metano y 5339 moles de agua. La reacción de
15 reformación en el reformador secundario es activada por un
catalizador de níquel. El efluente que sale del reformador
secundario, a $28,3 \text{ kg/cm}^2$, contiene 4216 moles de hidrógeno,
4370 moles de nitrógeno, 28 moles de argón, 331 moles de mo-
nóxido de carbono, 832 moles de dióxido de carbono, 60 moles
20 de metano y 5539 moles de agua, y es enfriado en el cambiador
164, hasta una temperatura de 382°C . A esta temperatura, la
corriente es introducida en el convertidor 170 de despla-
zamiento, que contiene aproximadamente $29,1 \text{ m}^3$ de catalizador
de óxido de hierro. El efluente del convertidor 170 de despla-
25 zamiento está a 429°C , y contiene 4848 moles de hidrógeno,
2370 moles de nitrógeno, 28 moles de argón, 202 moles de mono-
óxido de carbono, 1461 moles de dióxido de carbono, 60 moles
de metano y 4930 moles de agua. Esta corriente se enfría a
 327°C en el cambiador de calor 174, y se introduce en el se-
30 gundo convertidor 172 de desplazamiento, que contiene aproxi-

328472

19



madamente $80,7 \text{ m}^3$ de catalizador de óxido de hierro. La corriente que sale del convertidor 172 de desplazamiento contiene 4960 moles de hidrógeno, 2370 moles de nitrógeno, 28 moles de argón, 87 moles de monóxido de carbono, 1576 moles de dióxido de carbono, 60 moles de metano y 4815 moles de agua. El efluente del convertidor secundario 172 de desplazamiento se enfría después en el cambiador de calor 176, desde 330°C a 202°C , y después se sigue enfriando en el cambiador 178 hasta 168°C y $27,3 \text{ kg/cm}^2$. Luego se enfría esta corriente a 137°C en el calderín 210 del efluente, y después a 99°C en el precalentador 214, y luego a 60°C y $26,9 \text{ kg/cm}^2$ en el enfriador 216. En el depósito 218 del condensado del efluente se separa agua, en cantidad de aproximadamente 36.800 kg/hora . La corriente que pasa por la tubería 220 se lleva luego al absorbedor 222 del dióxido de carbono, donde se separan 1575 moles/hora de dióxido de carbono. Por tanto, la alimentación que pasa por la tubería 224 al metanador 252 tiene una composición de 4960 moles de hidrógeno, 2370 moles de nitrógeno, 28 moles de argón, 87 moles de monóxido de carbono, 1 mol de dióxido de carbono, 60 moles de metano y 18 moles de agua, por hora. La alimentación al metanador está a una temperatura de 293°C . El propio metanador contiene aproximadamente $15,3 \text{ m}^3$ de catalizador de níquel. La corriente que sale del metanador contiene 4694 moles de hidrógeno, 2370 moles de nitrógeno, 28 moles de argón, 148 moles de metano y 107 moles de agua, por hora. Se separa sustancialmente todo el dióxido de carbono, y en el efluente del metanador solo hay presentes aproximadamente 10 ppm de monóxido de carbono. El efluente del metanador se enfría desde 380°C , primero a 336°C en el precalentador 254, y luego a 74°C en el



cambiador 250, después de 29° C en el enfriador 256, y finalmente a 4° C en el enfriador 258. Una parte sustancial del agua que queda se separa en el depósito 260 de condensado en cantidad de 850 kg/hora. Por tanto, la alimentación al

5 secador 262 contiene 4694 moles de hidrógeno, 2370 moles de nitrógeno, 28 moles de argón, 148 moles de metano y 3 moles de agua. Sustancialmente toda esta agua es separada por el gel de sílice del secador 262. El gas de síntesis crudo, a 26 kg/cm² y 4° C, que entra en la sección criogénica de 270,

10 contiene 4694 moles de hidrógeno, 2370 moles de nitrógeno, 28 moles de argón y 148 moles de metano. El gas de síntesis de la tubería 274 está a -151° C. Esta temperatura se reduce a -156° C por eliminación de 115 HP en el expansor 276. Las colas líquidas separadas en 284 se evaporan para desarrollar

15 el reflujo en el condensador 286 y para intercambiar de calor en los cambiadores 272 y 278, y contienen 52 moles de hidrógeno, 822 moles de nitrógeno, 18 moles de argón, 148 moles de metano. El gas de síntesis que sale por la tubería 292 a 21 kg/cm² y 2° C contiene 4642 moles de hidrógeno,

20 1548 moles de nitrógeno y 10 moles de argón, esencialmente una mezcla estequiométrica. Después se comprime esta corriente en los compresores 310 y 312, a presión de 154 kg/cm² a 38° C, y luego se calienta en el cambiador 320 hasta una temperatura de 294° C, antes de su introducción en el converti-

25 dor 318 de síntesis. El gas de recirculación que pasa por la tubería 316, combinado con el gas de síntesis de la tubería 292, produce una composición de la alimentación al convertidor 318 que contiene 22.344 moles de hidrógeno, 7448 moles de nitrógeno, 1220 moles de argón y 1065 moles de amoníaco.

30 El efluente que sale del convertidor 318 a 145,2 kg/cm² y

328472



alta temperatura, igual a 454^o C, debido a la reacción de síntesis, exotérmica, contiene 1794 moles de hidrógeno, 5978 moles de nitrógeno, 1220 moles de argón y 4005 moles de amoníaco. Esta corriente se enfría primero a 338^o C y 144,1 kg/cm², en el cambiador 322, y luego a 77^o C y 142,7 kg/cm² en el cambiador 320, después a 141,6 kg/cm² y 29^o C en el enfriador 324, luego a 140,6 kg/cm² y 10^o C en el enfriador 324 de alto nivel, y finalmente a 139,5 kg/cm² y -4^o C en el enfriador 328 de bajo nivel. El líquido que sale del separador 330 contiene 15 moles de hidrógeno, 6 moles de nitrógeno, 2 moles de argón y 2933 moles de amoníaco. El amoníaco a -4^o C producido en el depósito acumulador 334 asciende a 25.360 moles/hora. En este depósito se producen también 590 moles/hora de amoníaco a 38^o C. La cantidad de amoníaco acuoso producido por la tubería 346 es de 14,0 moles/hora.

En vez de usar reactores individuales para la reformación primaria y secundaria, se puede usar un reactor de nuevo diseño para la reformación tanto primaria como secundaria. Ello se hace posible por el uso de un reactor del tipo que se muestra en la figura 4, en el que 410 es una envolvente exterior que tiene una entrada 412 y una salida 414. La envolvente interior 416 está a tope con la envolvente exterior, formando en 418 un cierre hermético estanco a los gases. Las lumbreras de entrada 422 proporcionan una comunicación entre el espacio anular 420, comprendido entre las envolventes, y el interior de la envolvente 416. El interior de la envolvente 416 contiene en un extremo una pluralidad de tubos de conducción de gases, 424, mantenidos en su posición por una placa tubular superior, 426, y una placa tubular inferior, 428. La placa tubular 426 forma el fondo del



recipiente cilindrico de catalizador, 430. La parte superior de la envolvente interior 416 se dispone de forma que permite la introducción de aire por 432. El aire se puede dispersar, de la forma requerida, por introducción a través del rociador 434, que sobresale por el extremo abierto superior, 436, del recipiente 430. Entre la envolvente interior 416 y el recipiente 430 se encuentra un espacio anular 438, para poner en comunicación la zona catalitica primaria, 440, comprendida entre los tubos 424, con el extremo abierto 436.

5

10 La alimentación, consistente en hidrogeno y vapor de agua, entra por 412 y desciende por el espacio anular 438, alrededor del deposito 430 de catalizador, absorbiendo calor. La alimentación entra luego en la zona catalitica primaria, 440, a través de las lumbreras 422. Esta zona está calentada por el efluente de la reacción, que desciende por los tubos 424.

15

La alimentación es parcialmente reformada con vapor de agua en la zona 440, con calor suministrado por el efluente. La corriente de gas parcialmente reformado sale de la zona 440 y pasa por el espacio anular 438 a la zona de combustión 442, en el recipiente 430. El aire comprimido entra por el rociador 434. El efluente de la zona de combustión 442 pasa al lecho catalitico secundario, 444, para activar más reformación del hidrocarburo con vapor de agua. El efluente del lecho catalitico 444 pasa por los tubos 424, precalentando al catalizador primario que está dentro de la zona 440, saliendo por la salida 414, para continuar el procedimiento.

20

25

En el reactor de la figura 4, el oxigeno del aire puede suministrar todo el calor para la reacción de reformación, por intercambio de calor del efluente del reactor con la alimentación al reactor, simplemente usando una cantidad míni-

30



ma de aire, del orden de aproximadamente 0,39 moles (exceso de nitrógeno igual al 50 % en moles sobre la cantidad estequiométrica en el amoníaco) de oxígeno por átomo de carbono reaccionado del gas natural. Cuando en el gas de alimentación se usan los hidrocarburos más pesados, la mínima cantidad de aire es de aproximadamente 0,30 moles de oxígeno por átomo de carbono reaccionado. Por esta razón, el reactor de la figura 4 está bien adaptado para funcionamiento autotérmico, para reformación tanto primaria como secundaria. Se alimina la necesidad de gas combustible, tal como el que se usa en el reformador primario 122. El uso de este reactor se hace posible por el hecho de que se usa un exceso de aire, respecto a la cantidad necesaria para proporcionar una cantidad estequiométrica de nitrógeno. En los procedimientos anteriores, usando en la reformación solo el aire suficiente para proporcionar una cantidad estequiométrica de nitrógeno, la cantidad de oxígeno suministrado varía entre aproximadamente 0,26 moles de oxígeno por átomo de carbono reaccionado por reformación de nafta, hasta 0,30 para el metano.

La alimentación al reformador autotérmico puede ser también el efuyente de un reformador primario. En otra forma de funcionamiento, se puede prescindir del catalizador de la zona 440, y la alimentación al reformador secundario se precalienta en la zona 440 simplemente por transmisión de calor con el efuyente que pasa por los tubos 424.

Aunque en la anterior discusión del procedimiento de la invención se ha hecho referencia concreta al uso de gas natural como alimentación a introducir por 110, se entenderá que el nuevo procedimiento no está restringido al uso de gas natural. Se puede usar ventajosamente con cualquier flui-



do hidrocarbonado o que lleve hidrocarburos, tal como gas de refinería, nafta u otros.

El tipo de desulfuración de la alimentación y condiciones del procedimiento en los depósitos 312, 314 y 316 no son importantes para el nuevo procedimiento, salvo en que el grado de desulfuración se puede hacer menos estricto usando ciertos tipos de catalizadores de desplazamiento.

El gas de alimentación se comprime normalmente a una presión de reformación del orden de aproximadamente 32 kg/cm². Sin embargo, en muchos casos se dispone de gas de alimentación a una presión suficiente para el procedimiento, y no se necesita compresión de la alimentación. La presión óptima para el procedimiento de reformación no se conoce exactamente. Ello es debido a que las necesidades de energía total cambian muy poco en amplio intervalo de presiones de funcionamiento. Aunque la presión óptima parece ser de aproximadamente 32 kg/cm², el intervalo de funcionamiento eficaz está comprendido entre aproximadamente 17 y aproximadamente 140 kg/cm².

La cantidad de vapor de agua que se mezcla con la alimentación debe ser generalmente la suficiente para proporcionar una relación entre vapor de agua y carbono (moles/átomo) de al menos aproximadamente 2;1 para evitar la formación de coque en los tubos de catalizador del reformador primario. La relación de diseño entre vapor de agua y carbono, usada en este procedimiento, es preferiblemente de aproximadamente 2,5 a 3,9. Se usa esta cantidad de vapor de agua debido a que proporciona un margen seguro sobre el nivel de formación de coque, y al mismo tiempo está bien dentro del amplio intervalo que se puede usar para una buena eficacia,

328472

19



el cual varia hasta un valor de aproximadamente 8,0.

La temperatura a que se calienta la mezcla de gas de alimentación y vapor de agua, antes de la reformación primaria, es preferiblemente del orden de 427 a 538°C. En el caso de la reformación autotérmica es adecuada cualquier temperatura de hasta aproximadamente 677°C, aunque se prefieren las temperaturas dentro del intervalo de 316 a 482°C. El precalentamiento a temperaturas mayores de hasta aproximadamente 677°C reduce las exigencias de la reformación, y por tanto efectua un ahorro en tubos de catalizador, que son costosos. Sin embargo, con un precalentamiento mayor se corre el riesgo de formación de coque en los serpentines de precalentamiento.

El uso de dos compresores de aire de alimentación, 132 y 134, y dos enfriadores intermedios, 138 y 144, no es esencial, y es simplemente cuestión de diseño de ingeniería y disponibilidad de los aparatos. Igualmente, la cantidad de precalentamiento del aire antes de la reformación secundaria es simplemente cuestión de economía de la ingeniería. La cantidad de calor absorbida en el precalentamiento del aire se refleja directamente como reducción de las necesidades de calor para los tubos de catalizador de radiación. La economía impondrá generalmente un precalentamiento del aire a ciertos niveles de temperatura, representados por los puntos delimitadores de elección de materiales, es decir nada de precalentamiento, precalentamiento a 427°C, precalentamiento a 538°C, o precalentamiento a 649°C. En general, se obtienen los resultados más eficaces cuando el aire suministrado al reformador secundario, o al reformador autotérmico, está a una temperatura de aproximadamente 427 a

328472

19



53820.

Aunque el uso de la turbina de gas 146 representa un ahorro significativo en el consumo global de combustible, no es esencial para el procedimiento de la invención. La razón del ahorro de combustible estriba en el hecho de que la principal ineficacia de la turbina de gas consiste en expulsar el gas de escape a altas temperaturas, mientras que la principal ineficacia de un horno de llama directa consiste en calentar el aire de combustión en el quemador. Combinado la turbina de gas 146 y el horno de llama directa, esta ineficacia se dá solo una vez. Una turbina de aproximadamente 7000 Hp es generalmente suficiente para una instalación de amoniaco de 600 tón/día.

El motivo de accionar los compresores del aire de procedimiento, 132 y 134, con la turbina de gas 146, es que hay un acoplamiento natural de estos dos servicios. El aire de procedimiento usado para la combustión dentro del reformador secundario 128 y escape de la turbina se usa para la combustión en el reformador primario 122. Además, la turbina de gas 146 consiste en un compresor de aire, un dispositivo de combustión de combustible, y un expansor. Así se puede combinar la compresión de aire de la turbina de gas con la compresión del aire de procedimiento, en una sola máquina.

La reformación primaria y secundaria se pueden considerar como una operación de la reacción. La totalidad del calor necesario para elevar las corrientes de alimentación a la temperatura del efluente de la reformación secundaria más el calor endotermico de la reformación, es suministrada por absorción en el reformador más por el calor exotermico de reacción de oxígeno del aire con hidrógeno. La absorción

328472

19



de calor en la reformación primaria se puede suministrar quemando un combustible. Sin embargo, los tubos radiantes absorben menos del 50% del calor desprendido por el combustible. Este calor se ha de conducir a través de algunos tubos de catalizador, muy caros. El calor para la reformación secundaria se puede suministrar también precalentando el gas de alimentación, o por intercambio de calor con el efluente de la reformación secundaria, como en el reformador autotérmico. Todo el calor desprendido por la oxidación en la reformación secundaria es suministrado directamente al procedimiento. Esto es una ventaja importante, resultado del uso de un exceso de aire en la reformación.

En la operación de reformación secundaria que se muestra en la figura 4, una mezcla de gas de alimentación y vapor de agua, precalentada a una temperatura de aproximadamente 260 a 427°C, se calienta más por intercambio de calor con el efluente de la reformación secundaria, hasta una temperatura de 427 a 566°C. La alimentación se calienta más por intercambio de calor con el efluente, en presencia de un catalizador usual de reformación, de níquel. Esta mezcla parcialmente reformada se lleva después a una zona de combustión, en la que se añade aire. La mezcla circula por un lecho de catalizador usual de reformación, de níquel, típico de un reformador secundario. El efluente de este lecho circula a través de los tubos, proporcionando intercambio de calor para la reformación primaria y precalentamiento de la alimentación. Entre las variaciones de este esquema se incluye la omisión de la sección de precalentamiento de la alimentación, en el reformador, y el uso de una cámara única de precalentamiento catalizado. Sin embargo, la idea básica es el uso

328472



del efluente del reformador secundario para suministrar todo el calor de reacción, de forma que el efluente final del reformador secundario, después del intercambio de calor, se enfría a una temperatura que difiere en de 28 a 139°C de la temperatura de la alimentación.

El equilibrio de reacción de la conversión de desplazamiento se mejora a menor temperatura. Sin embargo, la menor temperatura hace disminuir la velocidad de reacción, y se necesitan mayores volúmenes de catalizador. Las temperaturas de entrada en el convertidor preferiblemente empleadas, concretamente de aproximadamente 382°C en el convertidor 170 de desplazamiento, y aproximadamente 327°C en el convertidor 172 de desplazamiento, representan soluciones de compromiso entre el volumen de catalizador y las fugas de metano, implicando tanto las velocidades de reacción como el equilibrio. Sin embargo, con el catalizador de óxido de hierro se pueden emplear temperaturas comprendidas entre aproximadamente 316 y aproximadamente 482°C. En los procedimientos usuales de la técnica anterior, la conversión de desplazamiento debe completarse en más del 96%, para reducir las impurezas del gas de síntesis hasta un nivel aceptable. Ello se realiza eliminando dióxido de carbono en una operación adicional del procedimiento, entre los convertidores de desplazamiento o bien, más recientemente, usando un catalizador de conversión por desplazamiento, de cobre-cinc, que tiene una actividad apreciable a temperaturas menores de 260°C. La totalidad de la operación de separación de dióxido de carbono se suma al coste de la inversión, y el nuevo catalizador de conversión de desplazamiento a baja temperatura tiene una aplicación limitada, debido a su

328472



tendencia a perder la actividad debido a trazas de venenos. Sin embargo, por el procedimiento de la invención se puede usar el catalizador usual para el desplazamiento, de óxido de hierro, o el nuevo catalizador a baja temperatura, de
5 cobre-cinc, se puede usar ventajosamente aceptando la conversión adicional por desplazamiento y permitiendo más flexibilidad en el reformador, y permitiendo más fugas de metano en la salida del reformador secundario, o reduciendo más el exceso de vapor de agua usado en la reformatión.

10 Aunque 232°C es aproximadamente la temperatura óptima para el catalizador de desplazamiento a baja temperatura, se puede usar en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 149 a 288°C.

La manipulación del efluente del convertidor de desplazamiento antes de la metanación, para separar dióxido de
15 carbono, está sujeta a muchas modificaciones, ya que, por el procedimiento de la invención, cualquier fuga de dióxido de carbono que pase del absorbedor de dióxido de carbono, se separa en la sección criogénica, después de haberse convertido en metano. Así, se puede usar ventajosamente cual-
20 quier procedimiento de separación de dióxido de carbono que sea más eficaz en cuanto a consumo de energía, pero menos eficaz en cuanto a pureza de producto.

La temperatura de entrada en el metanador es una solución de compromiso en la que las temperaturas mayores re-
25 quieren menos catalizador en el metanador, pero necesitan mayor intercambio de calor. Las temperaturas de entrada, de diseño, varían entre 260 y 371°C. Las temperaturas de salida varían entre 316 y 399°C. Aunque es usual realizar la
30 metanación antes de la compresión de la alimentación y



síntesis, no es usual hacer la metanación antes de un procedimiento de purificación criogénico, tal como un lavado con nitrógeno. Ello es debido a que en tales procedimientos se separa una parte de monóxido de carbono en la operación de purificación. En este nuevo procedimiento, la metanación precede a la purificación a baja temperatura, de forma que el gas de síntesis seco puede ir directamente al convertidor de amoníaco. La ventaja de hacer la metanación antes de la purificación criogénica es que el metano se separa con el exceso de nitrógeno, durante la purificación, produciendo un gas de síntesis esencialmente puro.

En este diseño se usa el precalentador 254 de vapor de agua debido al mayor aumento de la temperatura del metanador, resultado de la presencia de gran cantidad de monóxido de carbono en la alimentación. Sin embargo, el precalentador de vapor de agua puede servir también como calentador para la puesta en marcha, cuando el lecho de catalizador de metanación, de níquel, está frío. El vapor de agua recalentado calienta al efluente, el cual calienta a la alimentación la cual calienta al lecho catalítico hasta la temperatura de funcionamiento, momento en que actúa el calor de reacción exotérmico. En los diseños en los que la cantidad de monóxido de carbono es mucho menor, por ejemplo cuando se usa el catalizador de desplazamiento a baja temperatura, en el efluente no hay bastante calor para tanto el calentador de vapor de agua como para el precalentamiento de la alimentación. En este caso no se usa un calentador 254 de vapor de agua, y se necesita un calentador para la puesta en marcha.

Respecto al enfriador 258 del efluente del metanador, la temperatura a la que se enfría la corriente en el enfriador

328472



258 es la menor que sea práctica, para evitar que se congele el agua en el enfriador, aproximadamente 4°C. Se pueden usar temperaturas comprendidas entre aproximadamente 2 hasta 38°C, o más.

5 Como se ha indicado, los secadores 262 y 264 contienen normalmente gel de sílice. Sin embargo, se pueden usar también otros desecadores usuales.

10 En este esquema del procedimiento se expande el gas de síntesis crudo. Ello es debido a que es una cantidad mayor que el gas de síntesis purificado, y a que la naturaleza del equilibrio vapor-líquido es tal que la menor presión provoca poca diferencia en el punto de rocío del producto. Sin embargo, el procedimiento de purificación podría trabajar igual de bien si el expansor estuviera situado en el gas de síntesis purificado. El gas de síntesis crudo se extrae del tren de intercambio de calor, para su expansión a temperatura elevada, por varias razones. Primero, la expansión del gas justamente más allá de la columna 262 implica el problema de manipular un flujo en dos fases, en el turboexpansor 276. Según la pérdida de carga del expansor, necesaria para sacar una cierta cantidad se reduce a mayores temperaturas. En este diseño, la temperatura de -151°C, a que se extrae el gas para su expansión, se eligió de forma que se reestableciera en el cambiador de calor la aproximación de 2,8°C. Esto da un equilibrio adecuado entre el coste de refrigeración y la superficie de transmisión de calor. Sin embargo, las temperaturas de entrada al turboexpansor 276 pueden estar comprendidas entre -118°C y aproximadamente -173°C, consiguiéndose aún un funcionamiento eficaz. Hay una temperatura del

15

20

25

30



orden de -73°C , por encima de la cual el expansor no puede proporcionar una refrigeración adecuada, ni siquiera con una cantidad excesivamente grande de superficie de intercambio de calor.

5 Un aspecto muy importante del diseño de la sección de purificación criogénica es la simplificación. Solo dos controles penetran en la sección de caja fría del purificador; un control de nivel para las colas de la columna 282, y un control del turboexpansor 276. Todos los demás
10 aparatos de esta sección no necesitan ningún entretenimiento. Dado que todas las aplicaciones de procedimientos a muy baja temperatura requieren gran cantidad de aislamiento térmico, este aspecto es muy importante para un diseño práctico.

15 La presión a que se comprime el gas de síntesis mediante los compresores 310 y 312 es una solución de compromiso que implica la compresión del gas de síntesis, compresión de refrigeración, compresión de recirculación y tamaño del convertidor. Hay un amplio intervalo de presiones
20 que se pueden usar con eficacia. Para este procedimiento se eligió una presión de 155 kg/cm^2 debido a que es la mayor presión que se puede conseguir en dos cuerpos del compresor, y parece ser casi la óptima para una instalación de 600 ton/día. Si se usara otro cuerpo de compresor, la
25 presión de descarga podría ser tan alta como 280 kg/cm^2 , lo que es demasiado alto para el funcionamiento eficaz de los compresores centrífugos en instalaciones de 600 ton/día. También se puede aumentar la presión de síntesis aumentando la presión de reformación.

30 En este procedimiento se puede usar cualquiera de

328472¹⁹



5 varios tipos diferentes de convertidores 318. de síntesis.
En el procedimiento ilustrado, la temperatura de entrada
al convertidor de síntesis fué de 294°C, y la temperatura
de salida fué de 454°C. Con estas temperaturas de entrada
y salida se prevé el flujo en contracorriente con tubo
único, o "tipo TVA", sin cambiador interior. La concentra-
ción de equilibrio de amoniaco en la salida del converti-
dor disminuye rápidamente con la temperatura. Por otra par-
te, esta reacción rara vez alcanza el equilibrio, y la ve-
locidad de reacción aumenta con la temperatura. Para cual-
quier tipo de convertidor, hay un juego único de temperatu-
ras de entrada y salida que darán la máxima producción de
amoniaco con un volumen dado de catalizador. Por tanto, las
personas versadas en la materia serán fácilmente capaces
de establecer estas condiciones para cualquier diseño es-
pecífico.

10
15
20 La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en los Estados Unidos de América el 22 de octubre de
1965, con el número 501.260, se acoge a los beneficios del
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-
trial.

N O T A

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In-
vención en España por VEINTE años, son los siguientes:

30 1ª.- Procedimiento para reformar hidrocarburos, ca-
racterizado por: (a) hacer reaccionar una mezola gaseosa,



que comprende hidrógeno, óxidos de carbono, vapor de agua y un hidrocarburo, con aire en cantidad suficiente para proporcionar un exceso estequiométrico de nitrógeno de hasta 150% en moles, basado en el tanto por ciento en moles, de nitrógeno contenido en dicho gas de síntesis, obteniéndose un efluente que comprende agua, hidrógeno, óxidos de carbono, incluyendo monóxido de carbono, nitrógeno y metano; (b) secar el gas efluente, para separar sustancialmente toda el agua del mismo, obteniéndose un gas de síntesis crudo que comprende hidrógeno, nitrógeno y metano residual; y (c) enfriar el gas de síntesis hasta una temperatura menor que el punto de rocío de dicho gas de síntesis, para separar el metano residual y el exceso de nitrógeno respecto a la cantidad estequimétrica necesaria para que reaccione con hidrógeno para obtener amoníaco, con lo que se obtiene una mezcla estequimétrica de hidrógeno y nitrógeno, a partir de la cual se puede formar amoníaco.

2^a.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque dicha mezcla gaseosa se produce haciendo reaccionar un hidrocarburo con vapor de agua, por ejemplo en cantidad suficiente para proporcionar una relación entre vapor de agua y carbono al menos igual a 2,0 moles de agua por átomo de carbono, en presencia de un catalizador.

3^a.- Procedimiento según el punto 1 o 2, caracterizado porque se separa calor del efluente producido por dicha reacción entre mezcla gaseosa y aire, para generar vapor de agua para generación de energía, o para reformar y para preparar el efluente para una operación de conversión por transformación.

4^a.- Procedimiento según el punto 1, 2 o 3, caracteri-

328472



zudo, porque antes de secar el efluente producido por la
reacción entre mezcla gaseosa y aire, una parte grande del
monóxido de carbono residual se convierte en metano, por
ejemplo haciendo reaccionar el monóxido de carbono con agua,
5 en presencia de un catalizador de la conversión por trans-
formación, a temperatura de aproximadamente 177 a 482° C;
se elimina del efluente sustancialmente todo el dióxido de
carbono; y los óxidos de carbono residuales se convierten
nuevamente en metano, por ejemplo haciendo reaccionar los
10 óxidos de carbono con hidrogeno, en presencia de un cataliza-
dor de metanación, a una temperatura de la alimentación
de aproximadamente 260 a 371° C, con una temperatura de sa-
lida de aproximadamente 288 a 399° C.

5°.- Procedimiento según cualquiera de los puntos
15 1 a 4, caracterizado porque dicha mezcla gaseosa comprende
agua y de 30 a 80 % en moles de hidrógeno, de 10 a 40 % en
moles de óxidos de carbono, incluyendo monóxido de carbono,
y de 5 a 50 % en moles de metano, calculandose estos tantos
por ciento sobre la base de material seco.

20 6°.- Procedimiento según cualquiera de los puntos
1 a 5, caracterizado porque el efluente producido por la
reacción entre mezcla gaseosa y aire comprende agua y de
35 a 70 % en moles de hidrogeno, de 10 a 40 % en moles de
óxidos de carbono, incluyendo monóxido de carbono, y de
25 15 a 35 % en moles de metano, calculandose dichos tantos
por ciento sobre la base de material seco.

7°.- Procedimiento según cualquiera de los puntos
1 a 6, caracterizado porque el gas de síntesis crudo se en-
fria por transmisión de calor con gas de síntesis puro, ni-
30 trógeno y metano residual.

328472



8º.- Procedimiento según el punto 2, caracterizado porque el hidrocarburo se comprime primero a una presión de aproximadamente 18 a 140 kg/cm².

5 9º.- Procedimiento según el punto 2, caracterizado porque el hidrocarburo y vapor de agua se calientan primero a una temperatura del orden de 454 a 538º C.

10 10º.- Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 9, caracterizado porque el aire usado en la reacción entre la mezcla gaseosa y aire se precalienta a una temperatura de aproximadamente 454 a 538º C.

15 11º.- El procedimiento del punto 2, para obtener un producto que contiene hidrógeno, caracterizado porque el efluente producido por dicha reacción entre hidrocarburo y vapor de agua, separando primero la mayor parte de los óxidos de carbono, volviendo a convertir luego los óxidos de carbono residuales en metano, separando luego el agua de los mismos, y enfriando después el efluente, hasta una temperatura menor que el punto de rocío de la mezcla, con lo que el hidrocarburo se convierte en líquido y se recupera el efluente purificado que contiene hidrógeno.

20

12º.- Procedimiento para reformar hidrocarburos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

328472 17 ABR



Esta Memoria consta de cuarenta y uno hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 ABR 1967

P.A.

Alberto de Elzaburu
For. P. A.

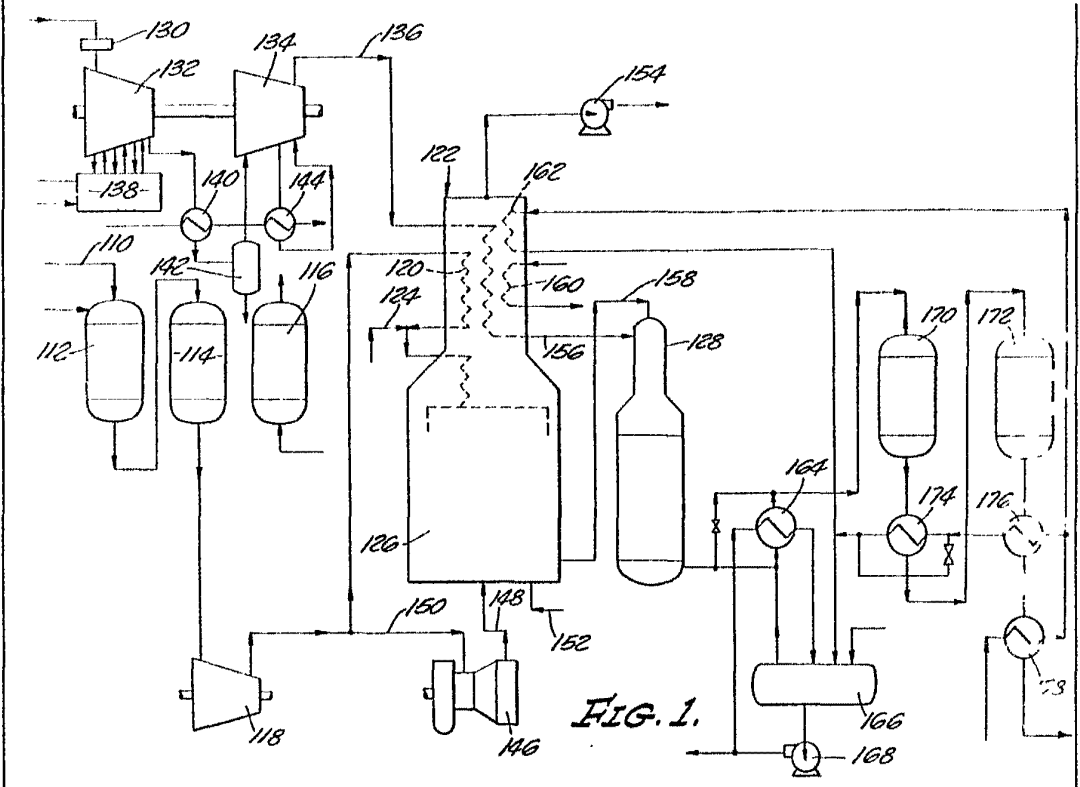


FIG. 1.

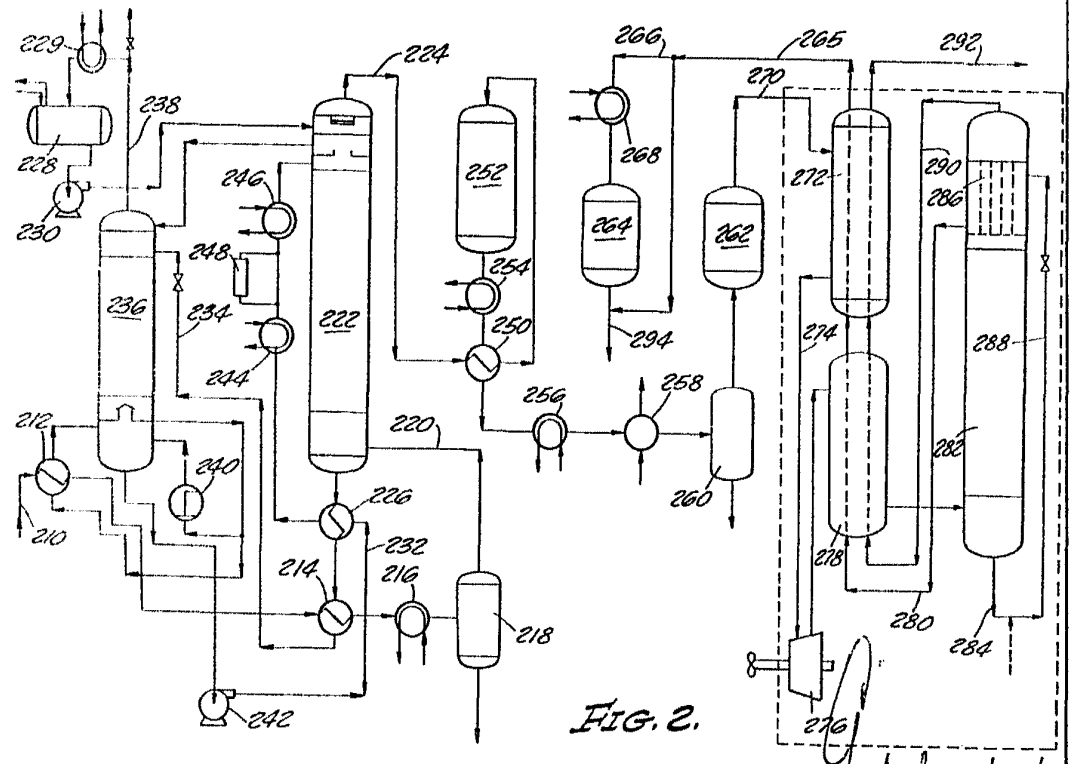


FIG. 2.

W. H. ...

329472

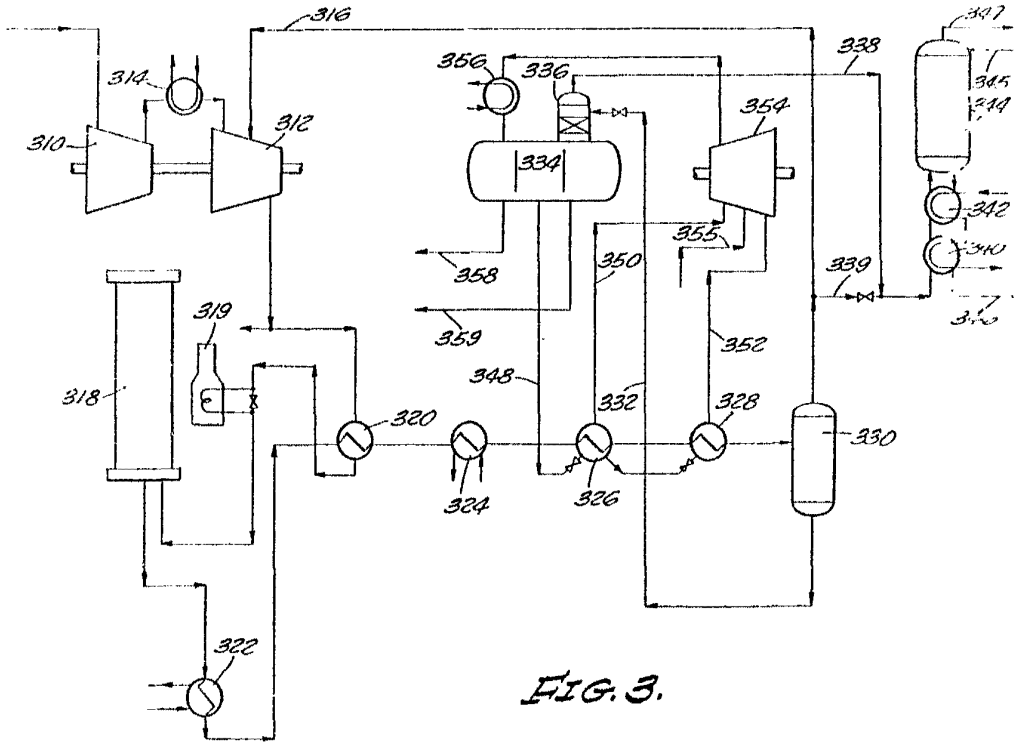


FIG. 3.

Curran

328472

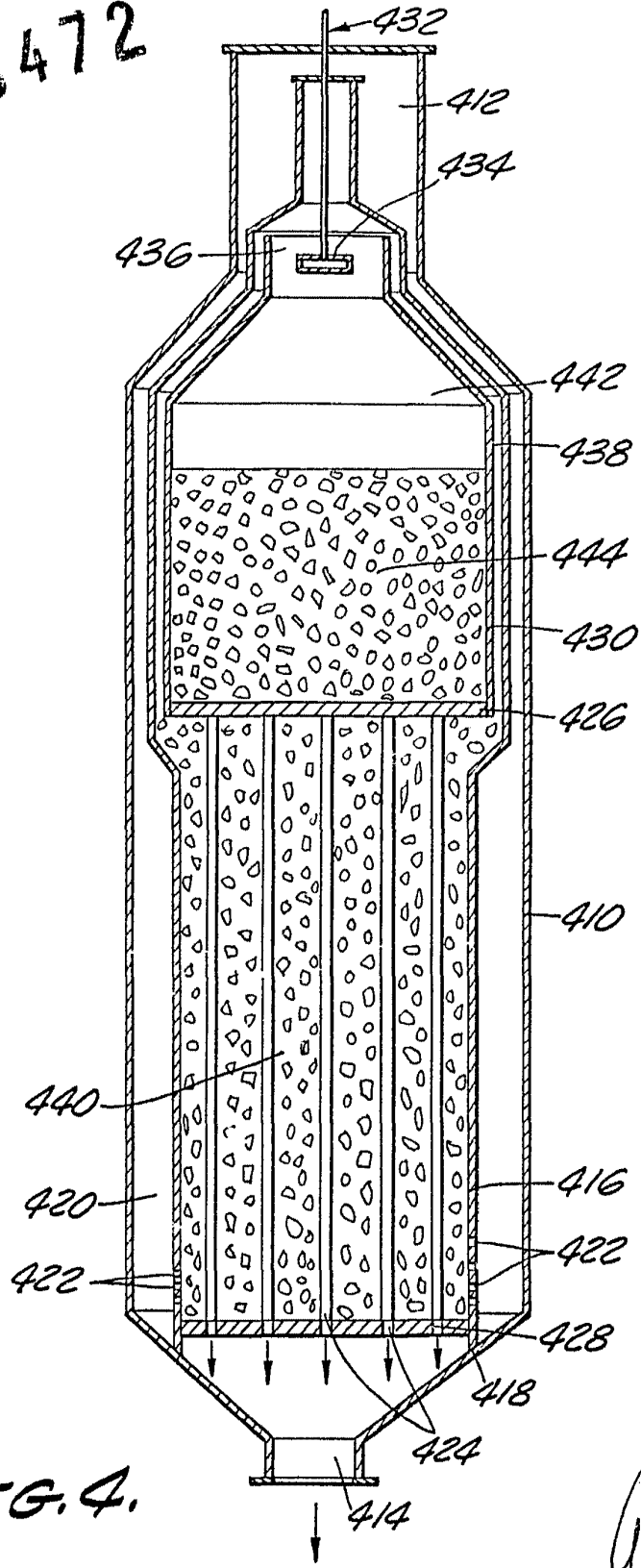


FIG. 4.

Arwin