

335427



27 OCT. 1967

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 10 de Enero de 1.967, con el número 335.427

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PULLMAN INCORPORATED, entidad norteamericana, establecida en 200 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN GAS RICO EN HI
DROGENO A UNA PRESION ELEVADA"

El presente invento se refiere a un método me
jorado para la recuperación y utilización de energía tér-
mica en un procedimiento para la producción de un gas ri-
co, o concentrado, en hidrógeno, que ha de ser suministra
do a presiones elevadas. En uno de sus aspectos, el inven
to se refiere a un método mejorado para la recuperación y

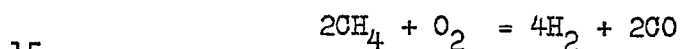
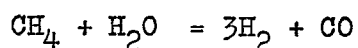
5

6.2.67.



utilización de energía en un procedimiento para la producción de gas para síntesis de amoníaco. En otro de sus aspectos, el invento se refiere a un procedimiento mejorado de obtención de amoníaco.

5 Es bien conocido que se pueden producir gases ricos en hidrógeno haciendo reaccionar un hidrocarburo con vapor de agua, aire u oxígeno, o una combinación de vapor de agua y aire u oxígeno, en presencia o ausencia de catalizador, bajo condiciones de temperatura y presión que favorezcan la producción de hidrógeno. Las ecuaciones de reacción con metano son ejemplos típicos de estas reacciones:



Estas reacciones son denominadas respectivamente "reforma" y "oxidación parcial" o "combustión parcial". En la práctica comercial, están implicadas usualmente ambas reacciones, aunque se selecciona usualmente una de ambas para que sea dominante, y por lo tanto preste su nombre al procedimiento. Este invento se aplica a todos y cada uno de estos métodos, para la producción de gas rico en hidrógeno, incluyendo gas de síntesis que contiene hidrógeno, teniendo los términos las siguientes significaciones:

25 1) "Oxidación parcial" es una reacción en la que hidrocarburos son puestos en contacto con oxígeno comercialmente puro, y usualmente algo de vapor de agua, en ausencia de un catalizador, bajo condiciones que favorezcan la producción de gas rico en hidrógeno,

30 6.2.67.

335427



2) "Reforma primaria" es una reacción en la que hidrocarburos son puestos en contacto con vapor de agua en presencia de un catalizador, bajo condiciones que favorezcan la producción de gas rico en hidrógeno, y

5 3) "Reforma secundaria" es una reacción en la que hidrocarburos son puestos en contacto con vapor de agua y oxígeno, (en forma comercialmente pura, como aire, o como aire enriquecido o concentrado en oxígeno), en presencia de un catalizador bajo condiciones apropiadas para
10 la producción de gas rico en hidrógeno.

La oxidación parcial se conduce o lleva a cabo haciendo reaccionar hidrocarburos, que pueden ser líquidos o gaseosos a las temperaturas y presiones normales, con oxígeno comercialmente puro y vapor de agua en ausencia de un catalizador, a temperaturas elevadas y usualmente a presiones elevadas. Cuando se utilizan presiones elevadas, es necesaria la compresión del oxígeno y de los hidrocarburos alimentados, cuando estos últimos son normalmente gaseosos, antes de su introducción en la zona de
15 combustión parcial.
20

La reforma primaria es conducida poniendo en contacto hidrocarburos, que pueden ser líquidos o gaseosos a las presiones y temperaturas normales, con vapor de agua sobre un catalizador, a presiones y temperaturas elevadas. En el caso en que se utilizan hidrocarburos gaseosos como alimentación, es necesario comprimir el gas antes de su introducción en la zona de reforma primaria. El calor de reacción endotérmico es suministrado por combustión de combustible en un horno tubular y por la energía
25 del vapor de agua añadido.
30

6.2.67.

335427

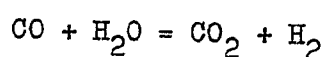


2100

La reforma secundaria es conducida poniendo en contacto una alimentación hidrocarbonada, usualmente una alimentación gaseosa, que puede ser el efluente de una zona de reforma primaria que contiene metano, con oxígeno, usualmente en forma de aire, y vapor de agua en presencia de un catalizador en una zona adiabática mantenida a temperaturas y presiones elevadas, que necesita la compresión de aire u oxígeno antes de su introducción en la zona de reforma secundaria y también la compresión de la alimentación hidrocarbonada gaseosa, en los casos en que la reforma secundaria no está precedida por la reforma primaria. Puede no ser necesario añadir vapor de agua a la zona de reforma secundaria cuando la alimentación a dicha zona es la corriente de producto procedente de una zona de reforma primaria y dicha corriente de producto contiene suficiente vapor de agua para la reacción en la zona de reforma secundaria.

Además de hidrógeno, las reacciones químicas de acuerdo con uno cualquiera de los procedimientos antes definidos producen monóxido de carbono. En los casos en que no se desea monóxido de carbono en el gas de producto final del procedimiento, el efluente procedente de la zona de reacción, sea esta una zona de reforma o de oxidación parcial, puede ser introducido en una zona de conversión por desplazamiento, en que el monóxido de carbono presente en el efluente es hecho reaccionar con vapor de agua en presencia de un catalizador para formar dióxido de carbono e hidrógeno adicional, por la reacción de desplazamiento de gas de agua:

30
6.2.67.



335427



Dependiendo de la utilización subsiguiente, el gas bruto que contiene hidrógeno puede ser sometido a un número de operaciones de purificación variadas. Por ejemplo, si se desea el gas sustancialmente exento de CO_2 , tal como se da el caso en la síntesis de gas amoníaco, el gas bruto es puesto en contacto con un absorbente de CO_2 circulante susceptible de ser regenerado. Las pequeñas porciones remanentes de CO_2 y CO pueden ser eliminadas entonces por cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo por transformación en metano o metanación en la cual los óxidos de carbono reaccionan con hidrógeno del gas en presencia de catalizador, para formar metano. Este último es inerte en la reacción de síntesis y se le puede permitir permanecer en el gas.

El hidrógeno y los gases ricos en hidrógeno a alta presión son necesarios en muchos importantes procedimientos comerciales; por ejemplo, se emplean mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono en la síntesis de hidrocarburos y de hidrocarburos oxigenados, tales como alcoholes y cetonas. Muchos procedimientos conocidos de refinación de petróleo requieren hidrógeno a altas presiones. Una de las más importantes utilizaciones del gas rico en hidrógeno se encuentra en la síntesis de amoníaco, en la que se emplean presiones hasta de 1400 kg/cm^2 manométricos. Las elevadas presiones empleadas en dichos procedimientos son generalmente mucho mayores que las presiones intermedias posibles o factibles para la generación del gas rico en hidrógeno, necesitando una compresión sustancial del mismo. Esta exigencia de compresión implica el consumo de grandes cantidades de energía, siendo frecuen-

6.2.67.



5 temente el punto o lugar del procedimiento global que requiere la mayor entrada individual o particular de energía. El suministro de dicha energía de una manera eficaz es por lo tanto un factor clave en la atractividad económica de todo el procedimiento.

10 Los procedimientos comerciales existentes, para producir hidrógeno o gas rico en hidrógeno, tienen hechas provisiones para la recuperación de energía residual o de desecho. Por ejemplo, gases de combustión calientes procedentes del horno de reforma primaria son utilizados para generar vapor de agua a presiones que corresponden aproximadamente a la presión de entrada de la zona de reforma primaria, de manera que puedan ser utilizados en la misma. Sin embargo, el vapor de agua generado a partir de calor residual o de desecho del horno de reforma primaria es frecuentemente inadecuado para satisfacer las grandes exigencias del procedimiento.

15 Cuando se produce gas rico en hidrógeno por una combinación de reformas primaria y secundaria, el calor recuperado del efluente caliente, procedente de la zona de reforma secundaria, es utilizado para generar vapor de agua a presiones que corresponden a la presión de entrada de la zona de reforma primaria. Con esta operación de recuperación de calor y con la recuperación de calor residual o de desecho en el horno de reforma primaria, se genera suficiente vapor de agua para satisfacer las exigencias o necesidades de vapor de agua de la reforma primaria, y cualquier exceso de vapor de agua puede ser utilizado para otros fines en la instalación.

30 En algunos procedimientos, se llevan a cabo

6.2.67.

335427



operaciones adicionales de recuperación de calor, con el fin de reducir las exigencias netas de energía. Por ejemplo, es conocido recuperar calor del efluente de la zona de conversión por desplazamiento, para proporcionar una
5 cierta parte del calor requerido para regenerar el absorbente circulante rico, o enriquecido, utilizado para la eliminación de CO₂. En el caso en que la producción de gas rico en hidrógeno es parte de un procedimiento de síntesis de amoníaco, el efluente de la zona de conver-
10 sión en amoníaco es utilizado para la generación de vapor de agua. Sin embargo, ya que la temperatura del efluente es relativamente baja, la presión a la que pueden ser generadas cantidades sustanciales de vapor de agua es limitada en gran manera o severamente, usualmente a aproxima-
15 damente 7 kg/cm² manométricos. Aunque estos recursos producen alguna mejora en la eficacia, serían deseables nuevas y más sustanciales mejoras de la eficacia.

De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para la producción de gas rico en hidró-
20 geno a una presión elevada, que comprende hacer reaccionar una presión intermedia y a una temperatura elevada, monóxido de carbono, hidrocarburos o una mezcla de los mis-
mos, con vapor de agua, oxígeno o una mezcla de los mis-
25 mos, para producir gas rico en hidrógeno sustancialmente a la presión intermedia, y comprimir el gas rico en hidró-
geno hasta la presión elevada, generar vapor de agua a una presión sustancialmente mayor que la presión interme-
30 dia, expandir el vapor de agua así generado, y utilizar la energía de expansión resultante para proporcionar al menos parte de la energía requerida para comprimir gas en

6.2.67.



el procedimiento, tal como por ejemplo, al menos parte de la energía requerida para comprimir el gas rico en hidrógeno hasta la presión elevada.

5 La generación de vapor de agua se puede lograr por intercambio indirecto de calor entre agua y cualquier manantial de calor de alto nivel, tal como gas de combustión procedente del reformador primario u otro calor radiante del reformador primario o calor radiante en una zona radiante calentada separadamente. Sin embargo, 10 se ha encontrado que es particularmente ventajoso generar el vapor de agua por intercambio indirecto de calor entre agua y el gas rico en hidrógeno sustancialmente a la presión intermedia.

15 Se obtienen beneficios adicionales grandes si la extensión de la expansión del vapor de agua a alta presión es hasta aproximadamente la presión intermedia de la operación u operaciones de generación de gas rico en hidrógeno, y parte de este vapor de agua parcialmente expandido es hecha pasar al procedimiento para proporcionar al 20 menos parte del gas oxidante para que reaccione con material carbonoso adicional. En este caso, se obtienen los mayores beneficios si la presión a la que es generado el vapor de agua es al menos el doble que la presión de la operación u operaciones de generación de gas rico en hidrógeno. 25

30 La energía liberada por la expansión del vapor de agua a alta presión es recuperada y utilizada de esta manera para proporcionar la energía requerida para la compresión. Una de las características nuevas y más importantes del invento es que proporciona un método en el 6.2.67.



que la energía térmica es convertida en energía mecánica con alto rendimiento o eficacia. La segunda ley de la termodinámica implica el principio de que el rendimiento o eficacia de conversión de energía térmica en energía mecánica está limitado por una relación matemática que comprende la temperatura a la que está disponible la energía y la temperatura de la "degradación" o "disipación". Esta eficacia de conversión, o "rendimiento térmico", es generalmente de 30-38% en sistemas prácticos para la generación de energía mecánica.

Elevando la presión de generación de vapor de agua hasta un nivel sustancialmente más alto que el del procedimiento, y utilizando vapor de agua procedente de la expansión parcial hasta el nivel del procedimiento, para satisfacer las exigencias del procedimiento, se ha encontrado por los solicitantes un método mediante el cual la energía térmica es convertida, en efecto, en energía mecánica con un rendimiento térmico de 100%. Este apreciable rendimiento se aplica, desde luego, sólo a la porción del vapor de agua que es utilizada por el procedimiento. Para este vapor de agua, la temperatura de "degradación" o "disipación" es la temperatura a la que se utiliza el vapor de agua por el procedimiento. Esta temperatura de "degradación" o "disipación", sin embargo, está a un nivel relativamente alto, tal que la energía del vapor de agua es útil y desde luego necesaria para el funcionamiento satisfactorio del procedimiento. Por ejemplo, en la técnica anterior, el vapor de agua para el procedimiento ha sido generado en hervidores aproximadamente a la misma temperatura y presión que las del vapor de agua parcial-

6.2.67.

27.



mente expandido en el procedimiento presente. Por lo tanto, considerando sólo el vapor de agua que ha de ser utilizado por el procedimiento, la energía térmica adicional para generar dicho vapor de agua a las temperaturas y presiones aquí implicadas, comparado con la temperatura y presión del vapor de agua expandido, es convertida en energía mecánica con un rendimiento térmico de 100%. Para el ejemplo que se describirá seguidamente, se utilizan para el procedimiento aproximadamente 90000 kg por hora de vapor de agua. Este vapor de agua, al expandirse desde aproximadamente 101,5 kg/cm² manométricos y aproximadamente 441°C hasta aproximadamente 37,8 kg/cm² manométricos y aproximadamente 316°C, genera aproximadamente 6000 CV de energía mecánica. Esta energía, que representa aproximadamente la sexta parte (1/6) de la energía total de compresión de toda la instalación de amoníaco, es generada con un rendimiento térmico de 100%.

La cantidad de vapor de agua a alta presión que puede ser generado por recuperación de calor del procedimiento a partir del gas rico en hidrógeno, puede exceder, y frecuentemente excederá, a la cantidad de vapor de agua requerido como reaccionante en el procedimiento. Diversos aspectos del invento conciernen a la ulterior utilización de este vapor de agua para satisfacer exigencias de energía del procedimiento distintas de las satisfechas por la expansión parcial de vapor de agua a alta presión hasta la presión intermedia de la operación u operaciones de generación de gas, y contribuyendo de esta manera a un rendimiento o eficacia térmica global que excede sustancialmente a los niveles de 30-38% de los procedimientos an 6.2.67.



teriores. Por ejemplo, independientemente del procedimiento particular utilizado para generar el gas rico en hidrógeno a presión intermedia, el vapor de agua parcialmente expandido que no ha sido hecho pasar al procedimiento pro
5 piamente dicho, puede ser expandido adicionalmente, y la energía así producida puede ser utilizada para proporcionar otra parte o la totalidad de la energía requerida para comprimir el gas rico en hidrógeno a la presión elevada, y/o para proporcionar energía para bombear el agua de
10 alimentación a la presión requerida para la generación de vapor de agua a alta presión.

El invento puede ser aplicado a una zona de reforma primaria o secundaria o a una zona de oxidación parcial, para producir el gas rico en hidrógeno a una pre
15 sión intermedia, seguido por compresión del gas así producido hasta una presión más alta. En cada caso, el vapor de agua a alta presión es generado, preferiblemente con una relación de presión de al menos 2:1 con respecto a la presión intermedia, por intercambio indirecto de calor en
20 tre agua y el efluente de la zona particular, el vapor de agua es expandido a aproximadamente la presión intermedia de la zona para producir energía de expansión para compri
25 mir el gas rico en hidrógeno o para otras necesidades de compresión de gas del procedimiento, y al menos una porción del vapor de agua parcialmente expandido es alimenta
da a la zona particular para proporcionar o satisfacer al menos parte de las exigencias de vapor de agua para la reacción.

Sin embargo, si la alimentación hidrocarbonada
30 a la zona de reforma secundaria es el efluente de una zo-
6.2.67.



na de reforma primaria, se puede prescindir de la adición directa de vapor de agua a la zona de reforma secundaria con la condición de que se alimente vapor de agua parcialmente expandido al reformador primario en cantidades suficientes para satisfacer las exigencias de vapor de agua, tanto de la reforma primaria como de la reforma secundaria.

En los casos en que se produce hidrógeno a una presión intermedia por conversión por desplazamiento con vapor de agua de un gas que contiene monóxido de carbono, se puede producir vapor de agua a alta presión por intercambio indirecto de calor entre agua y efluente de la zona de conversión por desplazamiento. Al menos una porción de este vapor de agua es expandida entonces a aproximadamente la presión intermedia de la zona de conversión por desplazamiento, para producir energía de expansión para comprimir gas en el procedimiento. Una porción del vapor de agua expandido puede ser alimentada entonces a la zona de conversión por desplazamiento o a cualquier otra zona de reacción anterior, tal como las zonas de reforma u oxidación parcial, para proporcionar al menos parte del vapor de agua requerido para la reacción o reacciones.

En el caso en que se produce un gas rico en hidrógeno en una secuencia de procedimientos, que comprende reforma primaria con vapor de agua de hidrocarburos en una zona de reacción calentada exteriormente, reforma secundaria con aire u oxígeno y vapor de agua del efluente del reformador primario, y conversión por desplazamiento del efluente del reformador secundario en presencia de vapor de agua, se puede generar vapor de agua a alta presión

6.2.67.



intercambiando calor separadamente entre una primera corriente de agua y el efluente de la zona de reforma secundaria, y entre una segunda corriente de agua y el efluente de la zona de conversión por desplazamiento. Al menos una porción del vapor de agua a alta presión es expandida a aproximadamente la presión intermedia de la zona de reforma primaria para producir energía para comprimir gas, y porciones de vapor de agua parcialmente expandido pueden ser alimentadas a una cualquiera de las zonas de reacción anteriormente mencionadas, que requieren vapor de agua del procedimiento.

La corriente efluente de la zona de conversión por desplazamiento, que resulta parcialmente enfriada debido a la generación de vapor de agua, puede ser sometida entonces a nueva conversión por desplazamiento a temperatura relativamente baja. En cualquier caso, el gas convertido por desplazamiento es nuevamente enfriado por intercambio indirecto de calor para condensar el vapor de agua que no ha reaccionado contenido en el mismo. Los gases no condensados, que contienen dióxido de carbono y cantidades secundarias de monóxido de carbono que no ha sido convertido, son puestas en contacto usualmente con un absorbente de CO_2 susceptible de ser regenerado, tal como agua, monoetanolamina, carbonato de potasio caliente, en una zona de absorción mantenida bajo condiciones apropiadas para la absorción de dióxido de carbono.

Tal como se ha indicado, la expansión de vapor de agua a alta presión generado por recuperación de calor del procedimiento, es utilizada para proporcionar energía para comprimir gas en el procedimiento. Existen im

30
6.2.67.



27

plicados un cierto número de servicios de compresión de gas, dependiendo del procedimiento particular utilizado para generar gas rico en hidrógeno a presión intermedia y para utilizar dicho gas a presión elevada. En cualquiera de estos procedimientos, el gas rico en hidrógeno es comprimido desde la presión intermedia a la presión elevada y siempre se pueden satisfacer las exigencias de energía del mismo, si se desea, por expansión del vapor de agua a alta presión. Además de este servicio de compresión, otros servicios incluyen compresión de gas hidrocarbonado de alimentación, compresión de aire u oxígeno, y compresión de refrigerante, cuando se requiere refrigeración en conexión con el procedimiento. La energía desarrollada por expansión de vapor de agua a alta presión puede ser utilizada, de acuerdo con el invento, en uno cualquiera o varios de estos servicios. También como se indica, es deseable expandir adicionalmente la parte del vapor de agua parcialmente expandido que no se ha utilizado directamente como reaccionante a presión intermedia en el procedimiento. La energía desarrollada por dicha expansión adicional es utilizada para satisfacer las necesidades de compresión de gas remanente y las necesidades de bombeo de líquido, de manera que, siempre que sea posible y lo más eficazmente posible, la energía recuperada del procedimiento es utilizada para satisfacer las exigencias de energía del procedimiento. Se apreciará que el invento no está limitado a ningún nivel particular de presión, existiendo una clara ventaja en términos de eficacia o rendimiento independientemente de los niveles particulares de presión utilizados y seleccionados. A título de ilustración, sin

30
6.2.67.



embargo, se observará que las presiones intermedias a las que el gas rico en hidrógeno es generado en los actuales procedimientos comerciales, están en el margen de aproximadamente 21 a aproximadamente 42 kg/cm² manométricos. La presión elevada a la que es comprimido el gas rico en hidrógeno, es mayor y está generalmente en el margen de aproximadamente 70 a aproximadamente 350 kg/cm² manométricos. El vapor de agua a alta presión es generado a una presión sustancialmente mayor que la presión intermedia, preferiblemente al menos del doble de la misma, y está en el margen de aproximadamente 56 a aproximadamente 126 kg/cm² manométricos. Cuando el vapor de agua a alta presión es expandido parcialmente hasta aproximadamente la presión intermedia, y parte o la totalidad del vapor de agua parcialmente expandido es alimentada entonces al procedimiento como reaccionante, se apreciará que la presión particular o específica, a la que es expandido el vapor de agua a alta presión, será seleccionada de manera que el vapor de agua tenga suficiente presión para superar la caída de presión ordinaria en el sistema de vapor de agua, y para satisfacer la presión del procedimiento que prevalece en el punto particular del procedimiento en el que se inyecta el vapor de agua. A este respecto, se entenderá que un sistema de generación de gas, que implica una pluralidad de operaciones, no funciona solo a una presión intermedia específica, habiendo una caída de presión en el procedimiento, de manera que, por ejemplo, la presión en la entrada en el reformador primario pueda ser de 35 kg/cm², mientras que a la salida del aparato de conversión en metano, del mismo sistema de procedimiento, puede ser de

6.2.67.



28 kg/cm², considerándose sin embargo que todo el sistema del procedimiento funciona a una presión intermedia.

La expansión adicional de vapor de agua parcialmente expandido se lleva a cabo a niveles de presión que oscilan desde por debajo de la presión atmosférica hasta aproximadamente 7 kg/cm², es decir las zonas de expansión secundaria pueden ser del tipo de condensación o sin condensación, dependiendo de las necesidades del procedimiento global en cuanto a vapor de agua de baja presión. Cuando, por ejemplo, la zona de expansión secundaria es una turbina de condensación, el condensado de escape puede ser devuelto al ciclo de vapor de agua como agua de alimentación para el hervidor. El vapor de agua de escape de una zona de expansión sin condensación puede ser utilizado para otros varios servicios adicionales tanto dentro como fuera del procedimiento, por ejemplo, puede ser utilizado para calentar diversas corrientes del procedimiento por intercambio indirecto de calor. Otras necesidades diversas de vapor de agua a baja presión en las que se puede utilizar vapor de agua de escape de zona secundaria de expansión, pueden ser para eyectores, atomizadores o para sacar del procedimiento.

El agua utilizada para la generación de vapor de agua puede ser obtenida de cualquier manantial conveniente, y puede incluir agua de reciclado tal como condensado de escape de zonas de expansión secundaria, condensado de agua que resulta de enfriar y separar el efluente de la zona de conversión por desplazamiento, y agua en forma de vapor de agua a baja presión. La corriente de agua de reposición necesaria es purificada usualmente para

6.2.67.

335427

evitar el ensuciamiento y la erosión por corrosión en las zonas de generación de vapor de agua. Ya que las necesidades de pureza del agua de nueva aportación son una función de la presión de generación de vapor de agua y de la velocidad a la que es purgada el agua de las zonas de generación de vapor de agua, se han de esperar algunas variaciones en la pureza requerida, sin embargo, generalmente, el agua de alimentación es purificada de manera que contenga menos de aproximadamente 1 parte por millón de sólidos totalmente disueltos y menos de aproximadamente 0,1 partes por millón, y preferiblemente menos de aproximadamente 0,02 partes por millón, de dióxido de silicio.

El agua de alimentación purificada es mezclada con agua de reciclado al procedimiento, y es puesta en contacto con vapor de agua a baja presión en una zona de desaireación mantenida a una baja presión, preferiblemente desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 3,5 kg/cm² manométricos, y a una temperatura de aproximadamente la temperatura de ebullición del agua a estas presiones. El agua desaireada es comprimida subsiguientemente a una presión algo superior a la presión de generación de vapor de agua.

Se aprovecha, cuando es posible, el calor disponible en el procedimiento para precalentar el agua de alimentación al hervidor, antes de la generación de vapor de agua. Por ejemplo, se puede utilizar un intercambio indirecto de calor con absorbente regenerado para alcanzar la temperatura deseada del agua en la zona de desaireación. También, al menos una parte del agua puede ser precalentada por intercambio indirecto de calor con el efluen

30
6.2.67.



te del aparato de conversión en metano o "metanador", para enfriar dicho efluente. Es deseable un precalentamiento adicional antes de la generación de vapor de agua. Esto se puede lograr en los casos en que la reforma primaria está incluida en el sistema del procedimiento, por intercambio indirecto de calor con los gases de combustión calientes, procedentes de la combustión del combustible en el horno reformador primario.

Puede tener lugar algo de evaporación durante el precalentamiento final. El agua líquida es separada del vapor de agua en una zona de separación o colector de vapor. El agua a alta presión de este colector es hecha pasar entonces a intercambio indirecto de calor con gases calientes, tales como gas caliente rico en hidrógeno, tal como se indica anteriormente, evaporando al menos parcialmente el agua. El vapor de agua a alta presión así generado, es utilizado entonces después de separación del agua que no ha sido evaporada, efectuándose esta separación preferiblemente en la misma zona de separación o colector de vapor. Una porción del agua separada puede ser purgada o evacuada del sistema, de manera que se mantenga el contenido total de sólidos disueltos menor de aproximadamente 100 p.p.m., preferiblemente menos de aproximadamente 50 ppm en el agua.

El vapor de agua saturado a alta presión que deja la zona de separación es deseablemente recalentado, preferiblemente a una temperatura que oscila entre aproximadamente 399°C y aproximadamente 510°C, más preferiblemente entre aproximadamente 399°C y aproximadamente 454°C. Esto se puede efectuar por intercambio indirecto de calor

6.2.67.



entre vapor de agua saturado y corrientes efluentes ca-
 lientes procedentes de una o varias de las zonas de reac-
 ción productoras de hidrógeno, antes de utilizar dichas
 corrientes calientes para la generación de vapor de agua
 saturado.

5
 En las realizaciones del invento en que se in
 cluye la reforma primaria, el recalentamiento se lleva a
 cabo preferiblemente por intercambio indirecto de calor
 con gases de combustión calientes en el horno reformador
 10 primario.

Se pueden emplear una gran variedad de alimen
 taciones hidrocarbonadas para la producción de gas hidró-
 geno, desde materiales normalmente gaseosos a materiales
 carbonosos sólidos. Materiales gaseosos, tales como gas
 15 de refinería rico en hidrógeno, gas de horno de coque,
 gas natural, gases petroquímicos y de refinería craquea-
 dos, y gases de petróleo líquido, son todos ellos apropia-
 dos como materiales de alimentación. Son también apropia-
 das alimentaciones líquidas, tales como naftas que hier-
 ven en la región o margen de la gasolina. Se pueden utili
 zar también alimentaciones más pesadas tales como aceite
 20 crudo, aceites residuales o material carbonoso sólido, si
 se utiliza el método de oxidación parcial. Alimentaciones
 hidrocarbonadas tan ligeras como el gas natural y tan pe-
 25 sadas como el aceite de ciclo catalítico evaporado con un
 peso molecular de aproximadamente 250, pueden ser reforma-
 das satisfactoriamente.

Los materiales de alimentación necesitan fre-
 cuentemente tratamiento previo para eliminar o disminuir
 la concentración de componentes indeseables, los cuales

30
 6.2.67.



si no son eliminados podrían tener un efecto perjudicial sobre el procedimiento o sobre los procedimientos subsiguientes en los que se ha de emplear el gas rico en hidrógeno. Por ejemplo, muchas de las anteriores alimentaciones contienen azufre, que es un veneno o inactivador de los catalizadores de reforma. Se utilizan entonces en dicho caso cualquiera de los muchos métodos conocidos de desulfuración.

5

10

15

20

25

30

6.2.67.

Cuando se aplica al procedimiento de preparación de amoníaco, el invento comprende generar vapor de agua a una presión sustancialmente mayor que la presión intermedia, por recuperación de calor residual o de desecho del gas producto procedente de la reforma secundaria y el de la conversión por desplazamiento, expandir parcialmente el vapor de agua así generado aproximadamente hasta la presión intermedia, utilizar la energía de expansión resultante para proporcionar al menos parte de la energía requerida para comprimir gas en el procedimiento, hacer pasar parte del vapor de agua parcialmente expandido al procedimiento para proporcionar al menos parte del vapor de agua del procedimiento requerido en las operaciones de reforma y de conversión por desplazamiento, expandir nuevamente otra parte del vapor de agua parcialmente expandido y utilizar la energía producida por el mismo para satisfacer al menos parte de las exigencias de energía remanente del procedimiento para comprimir gas y bombear líquido. Las exigencias de compresión de gas incluyen las necesarias para el gas de síntesis, aire y refrigerante, y pueden incluir también compresión del hidrocarburo de alimentación, mientras que las exigencias o necesidades de

335427



bombeo de líquido incluyen las necesidades para el absorbente regenerable de CO_2 y el agua de alimentación para generación de vapor de agua.

5 La alimentación hidrocarbonada es evaporada si es necesario, precalentada y combinada con una cantidad controlada de vapor de agua precalentado. La mezcla puede ser nuevamente calentada hasta una temperatura de aproximadamente 482 a aproximadamente 538°C. La mezcla es hecha pasar a la zona de reforma primaria en contacto
10 con un catalizador apropiado de reforma de vapor con agua, dispuesto preferiblemente en una pluralidad de tubos de horno que son calentados exteriormente por la combustión del combustible, para producir un gas de combustión caliente para proporcionar el calor endotérmico de
15 reforma, y para producir una temperatura de efluente de aproximadamente 704 a aproximadamente 899°C, preferiblemente de aproximadamente 760°C a aproximadamente 871°C. Se mantiene una contrapresión superior a aproximadamente 24,5 kg/cm² en la primera zona de reforma, preferiblemente
20 te una contrapresión de aproximadamente 28 kg/cm² a aproximadamente 52,5 kg/cm². La alta presión de reforma reduce grandemente la energía requerida en la subsiguiente compresión del gas de síntesis. Son conocidas las condiciones de funcionamiento y catalizadores para la zona de
25 reforma primaria y para las zonas de reforma secundaria y de conversión por desplazamiento, y están seleccionadas de acuerdo con las condiciones seleccionadas para la zona de reforma primaria.

30 Se recupera calor del gas de combustión caliente en el reformador primario para precalentar agua de ali
6.2.67.



mentación al hervidor, sobrecalentar el vapor de agua a alta presión y precalentar los reaccionantes que van al reformador primario. Se pueden utilizar ventiladores de aspiración forzada e inducida en conexión con el horno de reforma, pudiéndose suministrar la energía para los mismos por expansión de vapor de agua.

El vapor de agua a alta presión puede ser generado por intercambio indirecto de calor entre agua de alimentación al hervidor comprimida y precalentada, y efluentes de la zona de reforma secundaria y/o de uno cualquiera de una serie de lechos de catalizador empleados en la zona de conversión por desplazamiento de gas de agua. En una realización del invento, dos lechos consecutivos de catalizadores para conversión por desplazamiento están separados por una zona de generación de vapor de agua, siendo absorbido el calor de reacción por la generación de vapor de agua, y entonces se genera vapor de agua a alta presión adicional por intercambio térmico con los efluentes calientes del último lecho de catalizador.

En una aplicación preferida del invento, el catalizador del segundo lecho o lecho final de la zona de conversión por desplazamiento es un catalizador de desplazamiento a baja temperatura. Dichos catalizadores son bien conocidos y están comercialmente disponibles. Uno de dichos catalizadores está descrito, por ejemplo, en la patente USA 1.809.978, consistiendo en cobre, zinc y uno o más de los elementos seleccionados del grupo que consiste en cromo, wolframio, silicio, vanadio y molibdeno, estando presentes todos estos elementos en un estado libre o químicamente combinado. Las condiciones utilizadas son

6.2.67.



sustancialmente las mismas que las condiciones descritas anteriormente para el lecho o lechos de conversión por desplazamiento a alta temperatura, con la excepción de la temperatura. Ya que las temperaturas de entrada del lecho de conversión por desplazamiento a baja temperatura deberán ser de aproximadamente 221 a aproximadamente 277°C, es necesario enfriar el gas antes de esta etapa de conversión por desplazamiento, y a la manera de este invento, el enfriamiento se efectúa al menos en parte por intercambio indirecto de calor con agua, para generar vapor de agua a alta presión. Es deseable generar de esta manera la mayor cantidad posible de vapor de agua a alta presión. En la extensión en que el gas parcialmente desplazado o transformado ha de ser enfriado a niveles de temperatura por debajo de aquellos a los que se puede generar vapor de agua a alta presión, dicho enfriamiento se puede efectuar con la generación de vapor de agua a presión relativamente baja.

El efluente caliente procedente de la zona de conversión en amoníaco es enfriado por intercambio indirecto de calor con el gas de alimentación para precalentar dicho gas de alimentación hasta la temperatura de reacción, y después puede ser ventajosamente enfriado adicionalmente con agua de alimentación al hervidor, suministrando de esta manera una gran parte del precalentamiento necesario para llevar a dicho agua de alimentación del hervidor hasta el punto de ebullición a la presión de generación de vapor de agua.

El efluente es sometido subsiguientemente a operaciones adicionales de enfriamiento por intercambio

6.2.67.



indirecto de calor, comprendiendo dichas operaciones inter-
cambio de calor con la alimentación al reactor de sín-
tesis, para precalentar parcialmente dicha alimentación
hasta la temperatura deseada de entrada en el reactor, y
5 entonces, antes o después de reciclar el gas de síntesis
que no ha reaccionado, intercambiar calor con refrigeran-
te de ebullición súbita para condensar el amoníaco produc-
to.

La energía necesaria para comprimir el refri-
10 gerante evaporado súbitamente es obtenida por expansión
de vapor de agua generado en la sección de preparación de
gas de síntesis del proceso global de preparación de amo-
níaco.

Se obtienen resultados favorables cuando se
15 aplica el invento a una cualquiera de las combinaciones
de operaciones de procedimiento antes descritas para la
producción de amoníaco, independientemente de las presio-
nes específicas utilizadas en el procedimiento. La sínte-
sis de amoníaco se puede llevar a cabo a presiones hasta
20 de aproximadamente 1400 kg/cm² manométricos y se lleva a
cabo comúnmente a presiones que oscilan entre aproximada-
mente 280 kg/cm² manométricos y aproximadamente 420 kg/cm²
manométricos.

Sin embargo, a la manera de este invento, se
25 ha encontrado particularmente ventajoso llevar a cabo la
síntesis de amoníaco a presiones que oscilan entre aproxi-
madamente 105 kg/cm² manométricos y aproximadamente 245
kg/cm² manométricos, y preparar el gas de síntesis de la
manera preferida antes descrita, es decir por reforma pri-
30 maria de una alimentación hidrocarbonada con vapor de

6.2.67.



agua a presiones que oscilan entre 24,5 kg/cm² manométricos y 52,5 kg/cm² manométricos, seguido por reforma secundaria, conversión por desplazamiento, absorción de dióxido de carbono y transformación en metano. Así, la baja diferencia de presión entre la sección de preparación de gas de síntesis y la sección de síntesis de amoníaco del procedimiento da como resultado menos trabajo total requerido para la compresión que el que se requeriría cuando se sintetiza amoníaco a las presiones más usuales de aproximadamente 280 kg/cm² manométricos a aproximadamente 420 kg/cm² manométricos. Esto se verifica así a pesar del hecho de que la menor presión de síntesis causará un aumento en la energía necesaria para la compresión del refrigerante. Por lo tanto, resulta posible hacer funcionar el procedimiento de amoníaco de manera sustancialmente independiente de un manantial exterior de energía, es decir toda o casi toda la energía requerida para los motores primarios (o fuentes energéticas) del procedimiento se deriva del vapor de agua generado a partir del calor residual o de desecho dentro del procedimiento. Este resultado se logra sin recurrir a la combustión de cantidades sustanciales de combustible además del combustible requerido para mantener la zona de reforma primaria en condiciones especificadas. Cuando el procedimiento no es enteramente independiente de un manantial exterior de energía, el incremento necesario de energía puede ser proporcionado, por ejemplo, por utilización de un pequeño hervidor calentado por combustión o expuesto a fuego directo, para aumentar la generación de vapor de agua a alta presión.

30
6.2.67.

La síntesis de amoníaco se lleva a cabo prefe



5 riblemente haciendo reaccionar una corriente combinada de
gas de síntesis de nueva aportación y de reciclado, a pre-
siones que oscilan entre aproximadamente 105 kg/cm² mano-
métricos y aproximadamente 245 kg/cm² manométricos sobre
10 uno cualquiera de los catalizadores de síntesis de hierro
bien conocidos. Las temperaturas dentro de la zona de con-
versión son mantenidas entre aproximadamente 260 y aproxi-
madamente 538°C, preferiblemente entre aproximadamente
371°C y aproximadamente 510°C. Debido a la naturaleza exo-
15 térmica de la reacción, es conveniente regular la tempera-
tura del lecho de catalizador introduciendo gas de síntesis
relativamente frío en diversos puntos de dicho lecho.
Generalmente, se proporcionan aproximadamente 42,5 a 70,8
litros de catalizador de síntesis por tonelada y día de
20 amoníaco producido por el procedimiento, dependiendo de
la presión de síntesis específica. Bajo las condiciones
indicadas, aproximadamente el 20% del gas de síntesis es
convertido por pasada en amoníaco. Este grado de conver-
sión es algo inferior que el que se puede obtener a pre-
siones de síntesis de aproximadamente 280 a aproximadamen-
te 420 kg/cm² manométricos, sin embargo, los beneficios
derivados de las exigencias o necesidades reducidas de
energía para la compresión superan con exceso el efecto
desfavorable de los menores grados de conversión.
25 El refrigerante utilizado para enfriar y con-
densar el producto de amoníaco es preferiblemente amonia-
co líquido. El ciclo de refrigeración se completa volvien-
do a comprimir y condensando los vapores de amoníaco eva-
porados súbitamente. El amoníaco producto puede ser utili-
30 zado ventajosamente para proporcionar parte de la refrige-

6.2.67.

335427



ración requerida, especialmente si al menos una parte de dicho amoníaco producto ha de ser retirada en un estado gaseoso.

5 Para una mejor comprensión del invento, se hace referencia al ejemplo y a una realización específica del mismo, que se muestra en los dibujos anejos, en los cuales:

10 la figura 1 es un esquema de flujo o diagrama de elaboración que ilustra una forma preferida de un procedimiento para la producción de amoníaco, que incorpora una realización preferida de las mejoras del invento, y

15 la figura 2 es un esquema de flujo o diagrama de elaboración que muestra el sistema de vapor de agua integrado con el esquema de flujo o diagrama de elaboración de la figura 1.

Refiriéndose a la figura 1, 444,5 moles/hora de alimentación, que consiste en un destilado ligero que tiene un peso molecular de 100,8 y una densidad de 0,704, son introducidos en la conducción 11, y son mezclados con 20 148,1 moles/hora de gas de síntesis que contiene aproximadamente 75 moles% de hidrógeno y que circula procedente del compresor 91 a través de la conducción 12. La corriente mezclada de la conducción 13 es precalentada en el precalentador 14 hasta aproximadamente 399°C, después de lo 25 cual es introducida en la zona 15 de desulfuración, que funciona a una presión de entrada de 38,92 kg/cm² manométricos. El efluente desulfurado de la conducción 16 es mezclado con 11110,2 moles/hora de vapor de agua procedente de la conducción 17, teniendo dicho vapor de agua una 30 temperatura de aproximadamente 321°C y una presión de

6.2.67.



37,8 kg/cm² manométricos. La corriente mezclada de la con-
ducción 18, que tiene un peso molecular de 77,7 y que con-
tiene 18,8 moles% de hidrógeno, es precalentada en el pre-
calentador 14 hasta 524°C y es introducida subsiguiente-
5 mente en las zonas tubulares 21 de reacción primaria, si-
tuadas en el horno 19 de reforma primaria, y que contiene
aproximadamente 17.970,5 litros de un catalizador de re-
forma comercial. Ejemplos específicos de catalizadores de
reforma, que se pueden utilizar en las zonas de reforma,
10 son níquel, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxidos de
cromo, óxido de molibdeno etc. La corriente efluente 22,
que tiene un peso molecular de 15,22 y contiene aproxima-
damente 34,4 moles % de hidrógeno, es retirada de la zona
de reforma primaria a un caudal de 16168,4 moles/hora y
15 una presión de aproximadamente 31,5 kg/cm² manométricos y
una temperatura de aproximadamente 859°C y es alimentada
a la zona 23 de reforma secundaria. 3331,4 moles/hora de
aire para el procedimiento de la conducción 24 son compri-
midos por el compresor 26 y son mezclados en la conduc-
20 ción 28 con 323,3 moles/hora de vapor de agua a 321°C y
37,8 kg/cm² manométricos procedentes de la conducción 27.
La mezcla es precalentada en el precalentador 14 y es in-
troducida a 454°C en el reformador secundario 23, cargado
con aproximadamente 28300 litros de un catalizador de re-
25 forma comercial. El efluente, que tiene un peso molecular
de 16,84 y que contiene 31,6 moles % de hidrógeno, sale a
una velocidad de 20670,3 moles/hora y a 990°C y 30,45 kg/
cm² manométricos en la conducción 29, e intercambia calor
en los generadores de vapor de agua 31 y 32 con agua de
30 alimentación al hervidor, después de lo cual es introduci

6.2.67.

3354-1



do a 371°C y 29,75 kg/cm manométricos en el convertidor por desplazamiento 33, que tiene una etapa de alta temperatura 34 y una etapa de baja temperatura 35. La etapa 34 es cargada con un total de 36.054 litros de un catalizador comercial de conversión por desplazamiento a alta temperatura. Usualmente, se utiliza un óxido de un metal del grupo VIII, que tiene un número atómico no mayor que 28, o un óxido de un metal de los elementos de la izquierda del grupo VI. Los catalizadores incluyen, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de cromo, óxido de molibdeno, óxido de wolframio, etc. La etapa 35 es cargada con 15.000 litros de óxido de zinc para la eliminación del azufre residual, y con 64.694 litros de catalizador comercial para conversión por desplazamiento a baja temperatura. El efluente 36 de la etapa 34, que contiene aproximadamente 38 moles % de hidrógeno y está a una temperatura de aproximadamente 434°C, es enfriado en el generador de vapor de agua 37 con agua de alimentación al hervidor a 343°C, y es enfriada adicionalmente por intercambio de calor en el cambiador 38 hasta 259°C. Una porción de la corriente enfriada de la conducción 41 intercambia de nuevo calor en el generador de vapor de agua 42 con agua de alimentación al hervidor para generar vapor de agua a 3,5 kg/cm² manométricos y se reúne con la porción remanente que circula a través de la conducción 39. La distribución de las corrientes se verifica de tal manera que la temperatura de las corrientes reunidas en la conducción 43 será de 232°C a la entrada de la etapa 35. El efluente 44 de dicha etapa, que tiene una temperatura de 253°C y contiene 39,6 moles % de hidrógeno y 0,5

30
6.2.67.



moles % de monóxido de carbono que no ha reaccionado, es enfriado por intercambios de calor sucesivos en el cambiador 46 hasta 129°C, en el cambiador 47 hasta 124°C y es nuevamente enfriado por agua en el refrigerador 48 hasta 104°C, después de lo cual es introducido en el colector de separación 49 para eliminar 6005,8 moles/hora de agua condensada en la conducción 51. 14.664,5 moles/hora de material que no ha sido condensado son introducidos por la conducción 52 a 105°C y 26,9 kg/cm² manométricos en el absorbedor 53, en el cual son puestos en contacto con 25.678 litros por minuto de un absorbente comercial de CO₂ susceptible de ser regenerado, tal como, por ejemplo, una solución de monoetanolamina.

El absorbente que contiene dióxido de carbono y que asciende a 25.828 litros por minuto, es retirado a través de la conducción 54, es expandido por medio de la válvula 56 hasta aproximadamente 1,05 kg/cm² manométricos y es introducido en el separador 57. Una porción del absorbente es retirada por la conducción 58 y es desdoblada en corrientes 59 y 62. El absorbente de la conducción 59, que asciende a 1514 litros por minuto, es calentado por intercambio indirecto de calor con 17.640 kg/hora de vapor de agua a 3,5 kg/cm² manométricos en el cambiador de reebullición 61, evaporando de esta manera parcialmente la corriente. El absorbente de la conducción 62, que asciende a aproximadamente 5.042 litros por minuto, es calentado por intercambio indirecto de calor en el cambiador de reebullición 46, para evaporar parcialmente la corriente. Las corrientes parcialmente evaporadas son reunidas en la conducción 63 y son introducidas de nuevo en el

27 OCT 1982



kg/cm² manométricos en el transformador en metano 82 cargado con aproximadamente 23.772 litros de catalizador comercial de transformación en metano (similar al catalizador de reforma). La corriente efluente 83 que sale a una

5 velocidad de 10.919,5 moles/hora y a 379°C, es enfriada primeramente hasta 144°C para precalentar agua de alimentación al hervidor en el cambiador 84, y después hasta 31°C con agua de refrigeración en el refrigerador 86 para condensar agua, que es separada en el colector 87 y retirada

10 a través de la conducción 88. La corriente que no ha sido condensada de la conducción 89, a una presión de aproximadamente 24,5 kg/cm² manométricos, que es el gas de síntesis, es cargada a una velocidad de 10686,4 moles/hora en el extremo de succión de la primera etapa 92 del compresor 91 de gas de síntesis de múltiples etapas. El gas comprimido procedente de la etapa 92 es retirado a través de la conducción 94 a una presión de aproximadamente

15 56 kg/cm² manométricos, y una porción de dicho gas es alimentada a la operación de desulfuración a través de la conducción 12. La porción remanente es enfriada con agua en el refrigerador 96 hasta 31°C y con refrigerante de amoníaco en el refrigerador 97 hasta 8°C, para condensar aproximadamente 12,2 moles/hora de agua, que es separada en el colector 98 y retirada a través de la conducción

20 99. El gas no condensado, que asciende a 10.283,4 moles/hora, es alimentado en la conducción 101 al extremo de succión de la última etapa 93 del compresor 91. Por razones de simplicidad, se ha supuesto en este ejemplo que las pérdidas, que en realidad aparecen en diversos puntos del procedimiento, aparecen en el compresor de síntesis

25 30

6.2.67.

335427



sis, lo cual es la razón de que el equilibrio o balance de material sea menor de 100% alrededor de dicho compresor. El gas de síntesis de reciclado, que asciende a 43501,0 moles/hora y que sale del separador primario 102 y circula a través de las conducciones 103 y 104, es comprimido en la última etapa 93 del compresor 91, y la corriente resultante de gas comprimido en la conducción 105 a 154 kg/cm2 manométricos y aproximadamente 33°C, es enfriada por una serie de operaciones de enfriamiento con refrigerante de amoníaco hasta una temperatura final de -23°C en la zona de intercambio de calor 106 para condensar 10059 kg/hora de amoníaco, que es separado en el separador secundario 107 y retirado a través de la conducción 108. 52.466,9 moles/hora de material no condensado, que contiene 63,2% de hidrógeno y circula a través de la conducción 109, son calentados por intercambio indirecto de calor en el cambiador 111 hasta 13°C y en el cambiador 112 hasta 149°C, después de lo cual son inyectados en el convertidor en amoníaco 113. La parte principal de este gas es introducida por las conducciones 114 y 115, utilizándose una parte secundaria para enfriar rápidamente en uno o más puntos, tal como por la conducción típica 116. El reactor 113 incorpora un cambiador de calor (no mostrado) por el cual los gases de entrada y salida son hechos pasar en intercambio indirecto de calor entre sí, para precalentar el gas de entrada hasta la temperatura de reacción. El reactor 113 contiene 60930 litros de catalizador comercial de síntesis de amoníaco. El efluente caliente del reactor 113 en la conducción 123, que circula a una velocidad de 47.786,9 moles/hora y contiene aproximadamen

30
6.2.67.



te 54,8 moles % de hidrógeno, es enfriado en una serie de etapas: primeramente con agua de alimentación al hervidor en el cambiador 124 desde 288°C hasta 160°C, después con alimentación al reactor de síntesis 113 en el cambiador 112 hasta una temperatura de aproximadamente 25°C, después con refrigerante de amoníaco en el cambiador 126 hasta una temperatura de 19°C, y de nuevo con la alimentación al reactor de síntesis en el cambiador 111 hasta aproximadamente 2°C para condensar 25580 kg/hora de amoníaco, que es separado en el separador primario 102 y retirado a través de la conducción 127. El material que no ha sido condensado llevado a través de la conducción 103 a una velocidad de 44.435,1 moles/hora y que contiene aproximadamente 58,9 moles % de hidrógeno, es desdoblado en dos corrientes, una corriente de gas de reciclado en la conducción 104 al compresor 91 tal como se indica anteriormente y una corriente de gas de purga en la conducción 128 que asciende a 934,1 moles/hora. La última es enfriada mediante refrigerante de amoníaco hasta -23°C en el cambiador 129 para separar por condensación aproximadamente 245 kg/hora de amoníaco adicional. El condensado es separado en el separador de gas de purga 131 y es retirado a través de la conducción 132, al mismo tiempo que 901,9 moles/hora de gas de purga con una concentración de hidrógeno de aproximadamente 61 moles % son retirados del sistema por la conducción 133.

Los condensados de amoníaco llevados por las conducciones 108, 127 y 132 son expandidos mediante las respectivas válvulas 134, 126 y 137, después de lo cual las corrientes son combinadas en la conducción 138, y

27 OCT



subsiguientemente son introducidas en el colector 139 mantenido a 16,1 kg/cm² manométricos y -6°C. 45,7 moles/hora de vapor súbitamente evaporado, que contiene 42,9 moles % de hidrógeno que resulta de la previa expansión mediante las válvulas 134, 136 y 137, son alimentados al separador de gas de purga 142 por la conducción 141. El separador de gas de purga es enfriado con refrigerante de amoníaco en serpentines 143, dando como resultado el enfriamiento y condensación de 45 kg/hora de producto de amoníaco que es devuelto al colector 139 por la conducción 146. El gas de purga, que asciende a 39,8 moles/hora con una concentración de hidrógeno de 42,9 moles %, es evacuado a través de la conducción 144. El producto de amoníaco líquido que asciende a 35.653 kg/hora, es llevado por la conducción 147 y es combinado con refrigerante de amoníaco circulante en la conducción 152, dentro del sistema convencional de refrigeración por compresión y expansión, representado por razones de simplicidad por el bloque 148. Una porción en forma de vapor del producto de amoníaco que asciende, a 5348 kg/hora, que resulta de la sucesiva evaporación súbita de amoníaco a una presión de aproximadamente 2,52 kg/cm² manométricos, es retirada del sistema a través de la conducción 149 como una de las corrientes de producto del procedimiento. El amoníaco remanente es utilizado para servicios adicionales de refrigeración, después de lo cual los vapores resultantes son retirados en diversos puntos, aquí descritos por la única conducción 150, y son comprimidos de nuevo por el compresor 151 hasta aproximadamente 11,55 kg/cm² manométricos. El refrigerante de amoníaco de reciclado es retirado a través de la conducción

6.2.67.

335427



152, y se retiran 30.305 kg/hora de amoníaco líquido desde la conducción 153, siendo dicho amoníaco un producto del procedimiento.

5 Parte del sistema de vapor de agua a alta presión está mostrado en la figura 1. Así, el agua de alimentación al hervidor desaireada y precalentada a una presión de 105 kg/cm2 manométricos, penetra a través de la conducción 161 y es precalentada de nuevo en el precalentador 14 hasta 268°C y en el horno reformador primario 19 hasta 314°C, temperatura a la cual se evaporará parcialmente el agua. Los vapores son separados del agua líquida en el colector de vapor de agua 162, una corriente de agua de purga es retirada del colector 162 a través de la conducción 163 y el agua líquida remanente es retirada a través de la conducción 164. Una porción de este agua, que circula a través de la conducción 166, es desdoblada nuevamente en dos porciones que circulan a través de las conducciones 167 y 168. Se genera vapor de agua por intercambio indirecto de calor con la corriente efluente 29 del reformador secundario 23 en generadores 31 y 32. Las corrientes efluentes de dichos generadores son combinadas en la conducción 169 y son alimentadas de retorno al colector 162 a través de la conducción 226, para separar el vapor de agua de cualquier cantidad remanente de agua líquida.

25 La porción remanente de agua de la conducción 164 es alimentada a través del conducto 171 en la zona 37 de generación de vapor de agua, en la que el calor para la generación de vapor de agua es suministrado por intercambio indirecto de calor con el efluente 36 procedente

30 6.2.67.

335427



de la zona 34 de conversión por desplazamiento a alta temperatura. El efluente de la zona de generación de vapor de agua es alimentado al colector 162 por las conducciones 172 y 226, para separar vapor de agua del agua sin evaporar. El sistema, que comprende el colector 162, cambiadores 31, 32 y 37, juntamente con sus conducciones de conexión, está diseñado para un alto grado de recirculación de agua líquida. La relación de líquido a vapor es de aproximadamente 8:1. La fracción de vapor de agua del colector 162 en la conducción 173 es recalentada en el horno reformador primario 19 hasta 441°C, después de lo cual es alimentado a la turbina del compresor de gas de síntesis para proporcionar su energía, no estando mostrada esta operación en la figura 1. El sistema de vapor de agua está mostrado con mayor detalle en la figura 2.

Refiriéndose ahora a la figura 2, 130.002 kg/hora de agua desmineralizada penetran a través de la conducción 201 y son precalentados desde 21°C hasta 46°C por recuperación de calor residual o de desecho en el cambiador de calor 74 del absorbente regenerado. Esta corriente de agua es combinada en la conducción 203 con 59220 kg/hora de condensado de la conducción 202, que tiene una temperatura de 46°C. La corriente combinada es precalentada hasta 110°C en el cambiador 78 por intercambio indirecto de calor con otra corriente de absorbente regenerado, antes de ser introducida en el desaireador 204 mantenido a 1,4 kg/cm² manométricos. El desaireador 204 es alimentado simultáneamente con 17.640 kg/hora de condensado de vapor de agua de la conducción 206, que resulta de utilizar esta cantidad de vapor de agua a 3,5 kg/cm² manome-

30
6.2.67.



tricos en el cambiador de calor 61 para suministrar par-
cialmente el calor necesario para la regeneración de ab-
sorbente que contiene dióxido de carbono, y con 5288 kg/
hora de vapor de agua a baja presión de la conducción
5 207. El agua desaireada, que sale a través de la conduc-
ción 208 a una temperatura de 126°C y a una velocidad
de 212.150 kg/hora es comprimida hasta 105 kg/cm² median-
te la bomba 209. Se generan 4365 kg/hora de vapor de agua
a 3,5 kg/cm² manométricos por intercambio indirecto de ca-
10 lor con efluente de convertidor por desplazamiento, proce-
dente de la zona de alta temperatura en el cambiador 42,
con una porción del agua que circula en la conducción 211,
y que asciende a 4.410 kg/hora. El agua que no ha sido
evaporada es retirada de la zona de generación de vapor
15 de agua a 3,5 kg/cm² manométricos a un caudal de 45 kg/hora
(no mostrado en los dibujos). La porción remanente de
la conducción 212 es desdoblada en dos corrientes en las
conducciones 213 y 214. La corriente de la conducción 213,
que consiste en 151.940 kg/hora, es precalentada por el
20 efluente caliente del reactor de síntesis de amoníaco en
el cambiador 124 hasta una temperatura de 266°C., y la
corriente de la conducción 214 es precalentada por el
efluente del aparato de conversión en metano o metanador,
en el cambiador 84 hasta 266°C. Las corrientes son combi-
25 nadas de nuevo en la conducción 161 (véase también la fi-
gura 1) y son calentadas adicionalmente en el precalenta-
dor 14 y en el horno reformador primario 19 hasta 313°C.,
temperatura a la cual se forman 18.990 kg/hora de vapor
de agua a 105 kg/cm² manométricos. La corriente combina-
30 da de agua y vapor de agua es alimentada al colector de
6.2.67.



vapor 162. Se retiran 2.070 kg/hora de agua como corriente de purga en la conducción 163 y son expandidos hasta 1,4 kg/cm² manométricos, dando como resultado la evaporación súbita de 675 kg/hora de vapor de agua que son alimentados al desaireador 204 por la conducción 218, constituyendo una porción del vapor de agua alimentado al mismo en la conducción 207. El agua de purga no evaporada es retirada a través de la conducción 219. Los 186.680 kg/hora restantes de agua líquida son retirados a través de la conducción 164, y son desdoblados en tres corrientes en las conducciones 168, 167 y 171, que llevan respectivamente 133.400 kg/hora, 28.980 kg/hora y 24.300 kg/hora. Se genera vapor de agua a 105 kg/cm² man. en los correspondientes generadores de vapor de agua 31, 32, y 37 por intercambio indirecto de calor con efluente de reformador secundario en los generadores 31 y 32, y con efluente de convertidor por desplazamiento a alta temperatura en el generador 37. Después de la generación de vapor de agua, las corrientes son nuevamente combinadas en la conducción 226 y son alimentadas de retorno al colector de vapor 162. La producción neta de vapor de agua, que asciende a 205.670 kg/hora, es alimentada por la conducción 173 al horno reformador primario 19 para ser recalentada hasta 435°C, y después a la turbina de vapor de agua 229 que acciona el compresor de gas de síntesis 91, en la cual el vapor de agua que penetra a una presión de aproximadamente 101,5 kg/cm² manométricos es expandido hasta una presión de 37,8 kg/cm² manométricos. El vapor de agua expandido es retirado a través de la conducción 231 y es desdoblado en dos porciones, una de las cuales es alimentada a

6.2.67.



2 OCT

un caudal de 2.485 kg/hora a la segunda turbina de vapor de agua 234 del compresor de gas de síntesis 91, en la cual es nuevamente expandido hasta una presión final de 100 mm de mercurio. La expansión combinada de vapor de agua desarrolla los 15.900 CV. necesarios para comprimir el gas de síntesis. La porción remanente, que consiste en 201.620 kg/hora de vapor de agua a 37,8 kg/cm² manométricos de la conducción 233, constituye el sistema de presión intermedia que se describe mediante la única conducción 268, y es desdoblada en seis corrientes llevadas o conducidas en las conducciones 27, 17, 238, 239, 241 y 242 a las siguientes velocidades respectivas: 2.620, 89.992, 21.825, 27.090, 30.150 y 29.943 kg/hora. El vapor de agua de la conducción 27 es alimentado finalmente al reformador secundario 23 como vapor de agua del procedimiento, el vapor de agua de la conducción 17 al reformador primario 19 como vapor de agua del procedimiento, mientras que el vapor de agua de la conducción 238 es expandido hasta 3,5 kg/cm² manométricos en las turbinas de vapor de agua, indicadas generalmente por 243, que accionan a la bomba 209 de agua de alimentación al hervidor, y el ventilador de aspiración inducida (no mostrado) del reformador primario 19. El vapor de agua de la conducción 239 es expandido adicionalmente en la turbina de vapor de agua 246, que acciona al compresor 151 de refrigerante amoníaco hasta una presión de 1,05 kg/cm² manométricos. El vapor de agua de la conducción 241 es expandido adicionalmente en la turbina de vapor de agua 247 que acciona al compresor de aire 26. El vapor de agua de la conducción 242 es expandido adicionalmente hasta 1,05 kg/cm² manométricos en

6.2.67.



las turbinas de vapor de agua, indicadas generalmente por 244, que accionan las bombas 73 y 77 para absorbente circulante, la bomba (no mostrada) para impulsar o hacer circular el agua de refrigeración en la instalación, la bomba (no mostrada) para comprimir agua desmineralizada a través de la conducción 201 al desaireador 204, el ventilador de aspiración forzada (no mostrado) del reformador primario 19 y la bomba auxiliar de aceite lubricante (no mostrada).

Las pérdidas por las juntas de las turbinas de vapor de agua 229 y 234 del compresor de síntesis 91 y que salen por las conducciones 248, 249 y 251, son combinadas en la conducción 252 a un caudal de 2.070 kg/hora. 1575 kg/hora de este vapor de agua son alimentados al sistema de vapor de agua de 3,5 kg/cm² manométricos, mostrado en los dibujos como una única conducción 269, a través de la conducción 253, mientras que los restantes 495 kg/hora de vapor de agua son dirigidos al sistema de vapor de agua de 1,05 kg/cm² manométricos, descrito como una única conducción 271, por medio del conducto 254. El vapor de agua de escape de las turbinas 243, que tiene una presión de 3,5 kg/cm² manométricos, es alimentado al sistema de vapor de agua de 3,5 kg/cm² manométricos a través de la conducción 256. El vapor de agua de escape de la turbina 246 es condensado en el refrigerador 257, y el condensado es comprimido hasta 4,06 kg/cm² manométricos por medio de la bomba 258. El vapor de agua de escape de la turbina 234 es combinado con el vapor de agua de escape de la turbina 247 en la conducción 259, y es condensado por enfriamiento en el refrigerador 261. El condensado

30
6.2.67.



27 OCT 1967

es comprimido hasta 4,06 kg/cm² manométricos por medio de la bomba 262, después de lo cual es combinado con el condensado comprimido por la bomba 258 en la conducción 202. El vapor de agua de escape de las turbinas 244 es retirado por medio del conducto 263, después de lo cual es combinado con los 495 kg/hora de pérdidas por las juntas de la conducción 254, y 2.318 kg/hora adicionales de vapor de agua obtenidos del sistema de vapor de agua a 3,5 kg/cm² manométricos por medio del conducto 264, y el vapor de agua a 1,05 kg/cm² manométricos combinado, que totaliza 32.756 kg/hora, es sacado del procedimiento por medio de la conducción 266. El resto del vapor de agua, que tiene una presión de 3,5 kg/cm² manométricos y que asciende a 3.195 kg/hora, es alimentado por la conducción 267 a diversos aparatos consumidores de vapor de agua, tales como evaporadores, eyectores, etc.

De esta manera, se crea un sistema de vapor de agua a múltiples niveles, estrechamente integrado con el procedimiento de amoníaco, que implica un grado muy alto de recuperación de calor residual o de desecho del procedimiento, unido con un grado muy alto de utilización de dicho calor en forma de vapor de agua para satisfacer las necesidades de energía del procedimiento. De acuerdo con el invento, resulta posible reducir los costes de funcionamiento o trabajo para la producción de amoníaco hasta niveles significativamente inferiores a los de los procedimientos de la técnica anterior, por causa del rendimiento término marcadamente mejorado del procedimiento.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 19 de

30
6.2.67.

335427



Enero de 1.966, bajo el número 521.697, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 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:

10 1.- Un procedimiento para la producción de gas rico en hidrógeno a una presión elevada, que comprende hacer reaccionar, a una presión intermedia y a una temperatura elevada, monóxido de carbono, hidrocarburos o una mezcla de los mismos con vapor de agua, oxígeno, o una mezcla de los mismos, para producir gas rico en hidrógeno sustancialmente a dicha presión intermedia, y comprimir dicho gas rico en hidrógeno a dicha presión elevada, cuyo procedimiento comprende además generar vapor de agua a una presión sustancialmente mayor que dicha presión intermedia, expandir el vapor de agua así generado, y utilizar la energía de expansión resultante para proporcionar al menos parte de la energía requerida para comprimir el gas en el procedimiento.

15 20 24 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la presión a la que es generado el vapor de agua es al menos el doble de la presión intermedia.

6.2.67.

27



3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el vapor de agua es generado por intercambio indirecto de calor entre agua y el gas rico en hidrógeno a sustancialmente la presión intermedia.

5 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual el vapor de agua es expandido hasta aproximadamente la presión intermedia, y al menos parte del vapor de agua resultante a aproximadamente dicha presión intermedia, es hecho pasar a dicho procedimiento para reaccionar con material carbonoso adicional.

10 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el cual la presión intermedia está dentro del margen de aproximadamente 28 a aproximadamente 49 kg/cm² manométricos, la presión elevada a la que es comprimido dicho gas rico en hidrógeno está en el margen de aproximadamente 140 a aproximadamente 350 kg/cm² manométricos, y la presión a la que es generado el vapor de agua está en el margen de aproximadamente 70 a aproximadamente 112 kg/cm² manométricos.

15 6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 4 ó 5, en el cual otra parte del vapor de agua resultante a aproximadamente dicha presión intermedia es expandido adicionalmente, y al menos parte de la energía requerida para comprimir el gas en el procedimiento es proporcionada utilizando energía de dicha expansión adicional.

20 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, en el cual la energía de la expansión adicional es utilizada para proporcionar al menos parte de la energía requerida para comprimir hidrocarburos a la presión interme

30
6.2.67.



dia.

5 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el cual otra parte de dicho vapor de agua resultante, aproximadamente a dicha presión intermedia, es expandido adicionalmente, y la energía producida de esta manera es utilizada para aumentar la presión del agua para el intercambio indirecto de calor hasta la presión a la que es generado el vapor de agua.

10 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que al menos parte de la energía que resulta de expandir el vapor de agua es utilizada para proporcionar al menos parte de la energía requerida para la operación de comprimir el gas rico en hidrógeno a la presión elevada.

15 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la reacción comprende poner en contacto vapor de agua e hidrocarburos en un horno tubular, alcanzándose la temperatura elevada de dicha reacción quemando un combustible con aire en una
20 cámara de combustión de dicho horno para producir gas de combustión caliente.

25 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que el vapor de agua que es expandido es recalentado primeramente por intercambio indirecto de calor con el gas de combustión caliente.

12.- Un procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, en el que el agua para generar el vapor de agua es precalentada primeramente por intercambio indirecto de calor con el gas de combustión caliente.

30
6.2.67.

13.- Un procedimiento según una cualquiera de



27 OCT

5 las reivindicaciones 10 a 12, en el que una parte del vapor de agua expandido es nuevamente expandida y la energía producida de esta manera es utilizada para accionar ventiladores de aspiración asociados con la cámara de com
bustión del horno.

10 14.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que la reacción comprende poner en contacto, a una presión intermedia y a una temperatura elevada, los hidrocarburos y vapor de agua en presencia de catalizador de reforma para producir un gas par
cialmente reformado que contiene hidrocarburos no convertidos a sustancialmente la presión intermedia, poner en contacto dicho gas parcialmente reformado con vapor de agua y aire comprimido en presencia de catalizador de re
forma para producir gas rico en hidrógeno a aproximadamente dicha presión intermedia, y comprimir dicho gas rico en hidrógeno a dicha presión elevada, y hacer pasar parte del vapor de agua expandido a cada una de las operacio
nes de contacto mencionadas en primer lugar y mencionadas en segundo lugar, para proporcionar al menos parte del va
por de agua requerido para poner en contacto con hidrocar
buros adicionales.

25 15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en el cual otra parte del vapor de agua expandido es nuevamente expandida y la energía producida de esta manera es utilizada para proporcionar al menos parte de la energía para comprimir el aire utilizado en dicho procedi
miento.

30 16.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la reacción

6.2.67.

27 OCT.



comprende poner en contacto monóxido de carbono y vapor de agua en presencia de catalizador para conversión por desplazamiento.

5 17.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual se genera también vapor de agua a presión relativamente baja por intercambio indirecto de calor entre agua y el gas rico en hidrógeno a sustancialmente la presión intermedia, después de la generación del vapor de agua a alta presión, y el gas rico en
10 hidrógeno enfriado de esta manera a sustancialmente la presión intermedia es puesto en contacto en presencia de catalizador adicional para conversión por desplazamiento, para enriquecer aun más el gas con respecto al hidrógeno, antes de la compresión del mismo hasta la presión elevada.
15 da.

 18.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual el gas rico en hidrógeno producido contiene CO_2 , y dicho gas es puesto en contacto con un absorbente de CO_2 susceptible de
20 ser regenerado a sustancialmente la presión intermedia para producir gas rico en hidrógeno desprovisto de CO_2 , a sustancialmente la presión intermedia antes de comprimir dicho gas rico en hidrógeno, así desprovisto de CO_2 , hasta la presión elevada, siendo calentado y expandido el absorbente enriquecido en CO_2 , para regenerar dicho absorbente, y siendo enfriado y vuelto a comprimir para su nueva
25 utilización.

 19.- Un procedimiento según la reivindicación 18, en el cual el agua para generar el vapor de agua es primeramente precalentada por intercambio indirecto de ca
30

6.2.67.

335427



lor con absorbente regenerado para efectuar al menos parte del enfriamiento del mismo.

5 20.- Un procedimiento según las reivindicaciones 18 ó 19, en el cual una parte del vapor de agua expandido es nuevamente expandida, y la energía producida de esta manera es utilizada para proporcionar al menos parte de la energía para volver a comprimir absorbente regenerado.

10 21.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el cual una parte del vapor de agua expandido es nuevamente expandida para producir vapor de agua a baja presión, y dicho vapor de agua a baja presión es utilizado para efectuar al menos parte de dicho calentamiento de dicho absorbente enriquecido.

15 22.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el cual parte del calentamiento del absorbente enriquecido se logra por intercambio indirecto de calor entre dicho absorbente enriquecido y el gas rico en hidrógeno que contiene CO_2 a sustancialmente la presión intermedia, después de intercambio de calor entre dicho gas y agua para generar el vapor de agua.

20 23.- Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual está presente nitrógeno en el gas rico en hidrógeno a la presión intermedia, siendo comprimido dicho gas a la presión elevada y puesto en contacto con catalizador para síntesis de amoníaco, para producir un gas que contiene amoníaco a sustancialmente dicha presión elevada.

25 24.- Un procedimiento según la reivindicación 23, en el cual el gas que contiene amoníaco es hecho pa-

30
6.2.67.

335427



sar en intercambio indirecto de calor con refrigerante que se evapora, para condensar amoníaco.

5 25.- Un procedimiento según la reivindicación 24, en el cual una parte del vapor de agua expandido es nuevamente expandida, y la energía producida de esta manera es utilizada para proporcionar al menos parte de la energía para volver a comprimir el refrigerante evaporado en el procedimiento.

10 26.- Un procedimiento según las reivindicaciones 24 ó 25, en el cual el agua para generar el vapor de agua es precalentada primeramente por intercambio indirecto de calor con el gas que contiene amoníaco, antes de que este último sea hecho pasar en dicho intercambio indirecto de calor, con refrigerante que se evapora.

15 27.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 26, que incluye transformar en metano el gas producto de la eliminación de CO₂ a sustancialmente la presión intermedia de las operaciones precedentes, antes de comprimir el gas producto de la transformación en metano, a la síntesis de amoníaco a presión elevada, y expandir parte del vapor de agua expandido y utilizar la energía producida de esta manera para proporcionar al menos parte de las necesidades de energía restantes del procedimiento, para bombear líquido.

25 28.- Un procedimiento para la producción de un gas rico en hidrógeno a una presión elevada.

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

6.2.67.

335427



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

Madrid, 27 OCT. 1967

P. A.

Alberto de Ezkura
Per. Post.
Alberto de Ezkura

335427

G.D.S.
6.2.67.

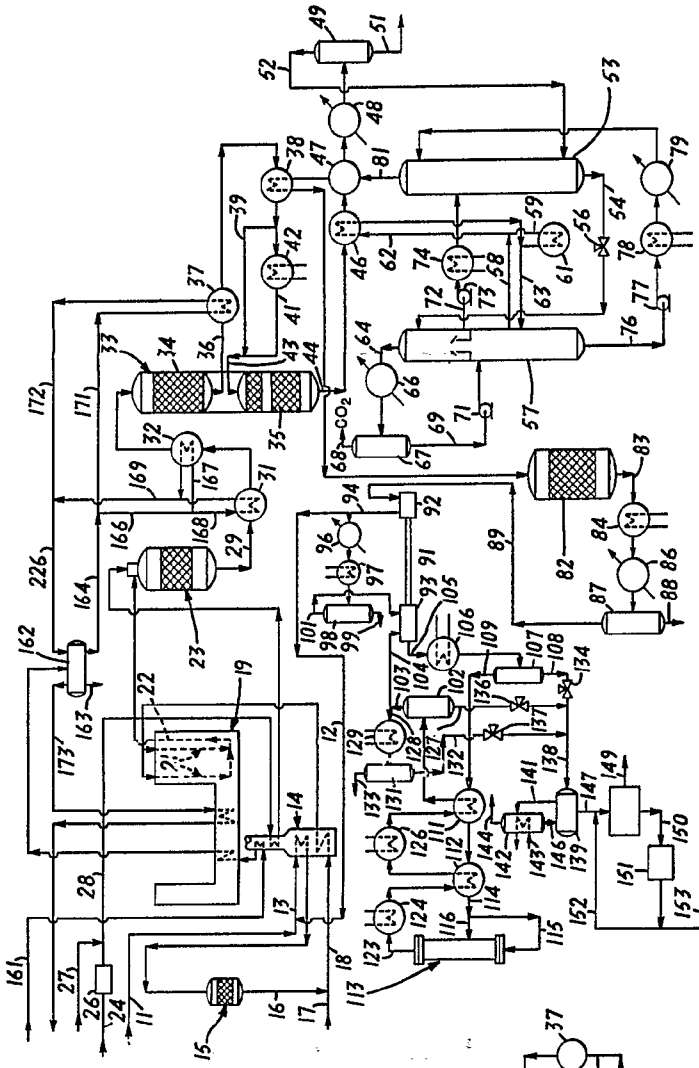
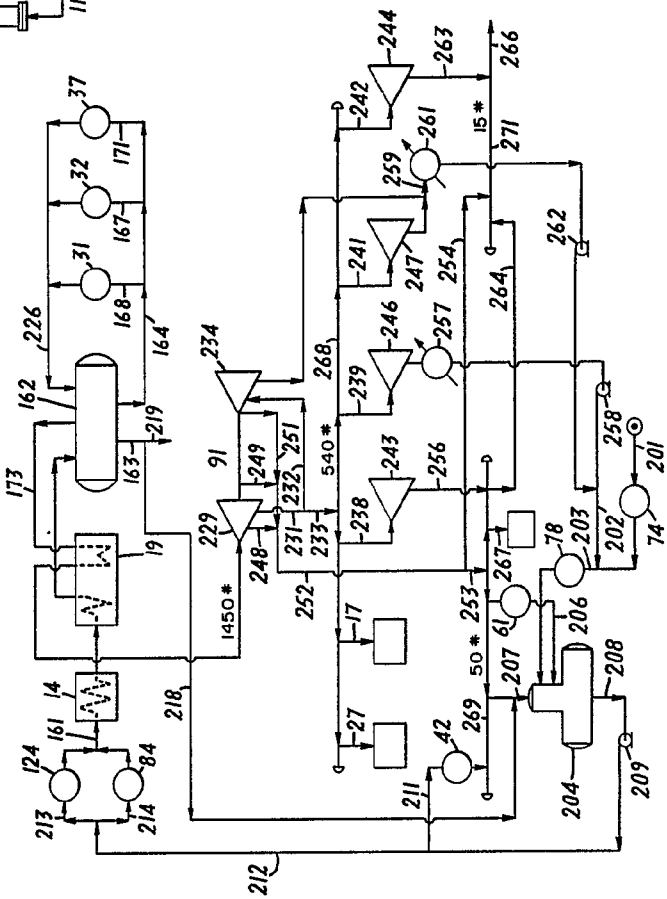


FIG. 1

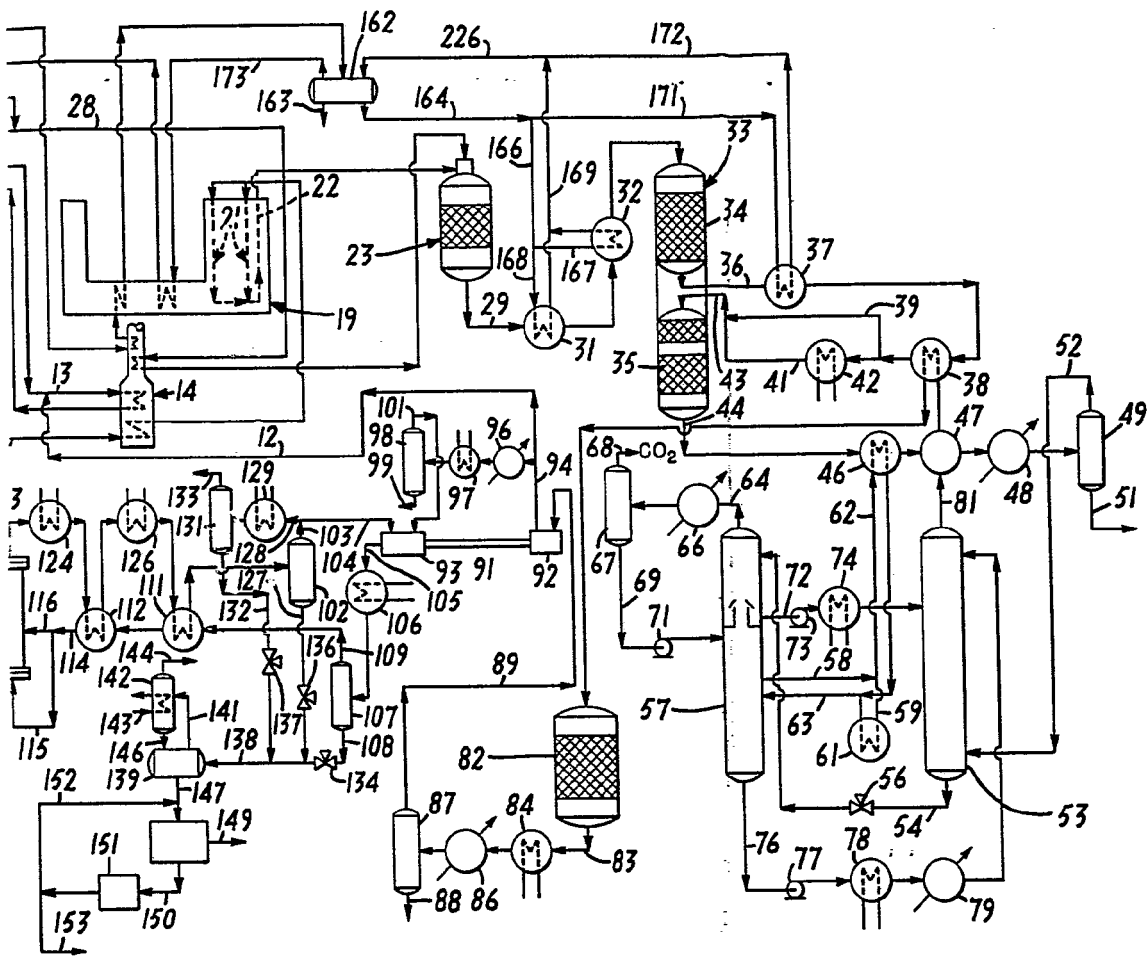
335427

FIG. 2



335427

Alfonso de Elbe...
Inventor



335427

[Handwritten signature]
 Alberto J. de Elizalde
 Madrid