

339407

P.- 35.026

Nº 74.727
U.S. Serial Nº
501.260 Docket
121/94 (Div)

339407

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CF BRAUN & CO.,

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 1000 South Fremont Avenue, Alhambra,
California, Estados Unidos de América,

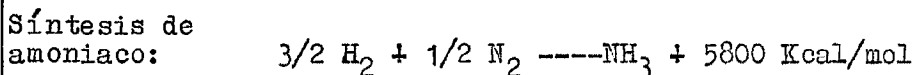
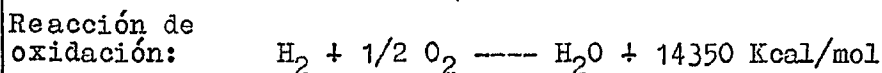
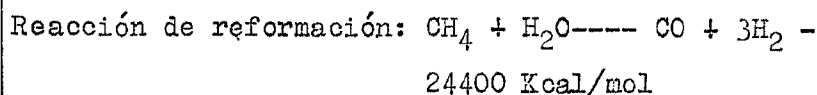
por: "PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR UN GAS DE SINTESIS
CRUDO".



La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar un gas de síntesis crudo consistente esencialmente en agua, nitrógeno, hidrógeno y metano, y es una divisional de la patente española Nº 328.472 de la solicitante.

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

339407



Estos extremos de las condiciones de reacción de las dos operaciones primordiales en la formación de amoníaco, 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.

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 3.132.010. 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

339407



exotérmica de la reacción de desplazamiento que tiene lugar simultáneamente.

5 En la reformación secundaria usual, se añade si-
re al efluente del reformador primario, para introducir
nitrógeno para el gas de síntesis, y oxígeno, que reaccio-
na con los componentes combustibles, formando óxidos de
10 carbono y vapor de agua. Debido a la necesidad de mantener
lo más puro posible el producto efluente, en los procedi-
mientos usuales se introduce al reformador secundario la
cantidad estequiométrica de nitrógeno. Dado que la canti-
dad de hidrógeno está determinada por la eficacia del re-
formador primario, la cantidad de nitrógeno, y por tanto
la cantidad de oxígeno a introducir en el reformador se-
cundario está predeterminada, para un procedimiento con-
15 creto. Por tanto, se verá que el metano, diluyente del gas
de síntesis, controlable primordialmente por las condicio-
nes de reacción reinantes en el reformador secundario, es-
tá analogamente presente en cantidad determinada por el
oxígeno añadido al reformador secundario.

20 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 carbono la mayor cantidad de monóxido de carbono que se
considere posible, teniendo en cuenta la disponibilidad
25 de catalizador. La mayoría de este contaminante se separa
por extracción con disolvente, y el resto de monóxido de
carbono, y el dióxido de carbono residual, se convierten
en metano en una reacción de reformación invertida. Por
tanto, se verá que en los procedimientos usuales se han de
30 mantener a nivel muy bajo los óxidos de carbono, ya que,



como se ha indicado antes, el metano actúa como diluyente en la reacción de síntesis de amoniaco.

5 La necesidad de mantener la mínima cantidad de impurezas en el efluente de los reformadores primario y secundario, y de eliminar los óxidos de carbono en la mayor medida que se puede, ha exigido unas condiciones de reacción rigurosas en el reformador primario, y ha disminuído la combustión de hidrógeno, exotérmica, en el reformador secundario, todo lo cual hace aumentar significati-
10 vamente el coste de sintetizar después el amoniaco.

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción económica de amoniaco, en el que el gas de síntesis se puede purificar fácil y económicamente, antes de la reacción de
15 síntesis.

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
20 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.

25 Una de las ventajas más importantes del procedimiento descrito en nuestra patente número 328.472 es que, usando un exceso de aire, se puede hacer que el calor de combustión generado en la reformación secundaria sea suficiente para proporcionar el calor de reacción endotérmico
30 necesario para tanto la reformación primaria como la secun



5 daria. En el procedimiento usual, la cantidad de aire usada en la re-
formación secundaria está limitada a la cantidad que produce justamente una relación 3:1 entre hidrógeno y nitrógeno, y una pequeña cantidad residual de metano en el efluente del metanador.. El oxígeno de la cantidad extra de aire aumenta la combustión del gas, suministrando un calor que reduce las necesidades de calor para la re-
10 formación primaria, con lo que se reducen los requisitos globales de calor, y se reduce el coste de la re-
formación primaria. De acuerdo con la presente invención, el sobrante de nitrógeno introducido en la re-
formación se usa eficazmente para separar metano y otras impurezas, en la operación posterior de purificación oriológica.

15 Otro de los aspectos sin par del procedimiento de la invención es la expansión de la corriente principal del procedimiento, 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
20 la refrigeración. Dado que se separa el metano, se puede permitir una cantidad mayor en el efluente de la re-
formación secundaria, reduciendo así la temperatura del efluente de la re-
formación secundaria, reduciendo así la temperatura del efluente, lo que reduce más las necesidades de
25 calor para la re-
formación primaria, y el coste. Además, a cualquier presión dada, se puede emplear 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
30

22.4.67

339407



nitrógeno a amoníaco.

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

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 reformatión primaria y secundaria ilustrativas, 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.

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 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 reformatión, en el compresor 118 del gas de alimentación. Luego se 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 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.

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 com-

5

10

15

20

25

30

22.4.67

339407



81

bustión 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.

5 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 a través del cambiador 164, generador de vapor de agua. El vapor de agua procedente del cambiador 164 y del serpentín 162 se hace pasar a través del depósito separador 166. La bomba 168 hace circular también agua al cambiador generador de vapor de agua de síntesis.

Luego se hace reaccionar el efluente de reformación según una reacción de conversión de desplazamiento, que implica esencialmente la siguiente reacción:

20 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$. El equilibrio de la reacción produce 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 convertidor de desplazamiento, 170. El efluente del convertidor 170 se enfría en el cambiador de calor 174, por intercambio de calor con agua de alimentación de calderas, antes de la introducción en el convertidor secundario de desplazamiento 172, para elevar el equilibrio de la reacción a aproximadamente 95%, en el convertidor 172. Ambos



convertidores de 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.

5

El calor del efluente del convertidor secundario de desplazamiento 172, incluyendo el calor exotérmico 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 caliente, producida en el depósito separador 186.

10

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.

15

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 calos 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.

20

25

30

La turbina de gas 146 se usa para accionar los

23.4.67



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, 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 separador 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 interpuesto el filtro 248, 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.

5 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 enfria primero por intercambio de calor con vapor de agua saturado, en el cambiador de calor 254, y luego por intercambio de calor con la alimentación al metanador, en el cambiador de calor 250. 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, de 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 está 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

23.4.67

339407



los dibujos. El gas de salida de regeneración se calienta por intercambio de calor con vapor de agua, en el cambiador de calor 268.

5 La sección del purificador criogénico, como se ha indicado antes, realiza una función esencial separando el nitrógeno del exceso de aire introducido durante la re-
formación. El producto crudo, gas de síntesis, de la tube-
ría 270 contiene nitrógeno en exceso respecto a la canti-
dad estequiométrica, así como una pequeña cantidad de me-
10 tano.

El purificador criogénico en los cambiadores de calor 272 y 278, entre alimentación y efluente; un expansor de gas, 276; una columna rectificadora 282, de contac-
to entre vapor y líquido; y un condensador de reflujo 286.
15 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 produc-
20 to 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.

25 La alimentación se enfría 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
30 pueden usar otros tipos, tal como un cambiador de calor de



envolvente y tubos de casco.

5 El expandor de gas 276 es una turbina de reac-
 ción, de entrada radial, que elimina energía. En este pro-
 cedimiento, el gas de la tubería 274 es expandido y enfria-
 do aproximadamente 4,5°C. También se pueden usar otros ti-
 10 pos de expansores de gas, tal como una turbina de flujo
 axial y motor de pistón de movimiento alternativo. El absor-
 bedor de energía es una bomba centrífuga de aceite que tie-
 ne árbol común con la turbina. Se pueden usar otros tipos
 de dispositivos absorbedores de energía, tal como un ge-
 nerador eléctrico o un compresor de gas.

15 La columna rectificadora 282 y el condensador de
 reflujo 286 se contruyen preferiblemente en forma de una
 sola unidad. El rectificador está lleno de anillos pall
 de aluminio, platos de tamix, platos de campanas de borbo-
 teo, u otros dispositivos para poner en contacto vapor y
 líquido. El condensador de reflujo 286 consiste en un cam-
 biador de calor de envolvente y tubos, directamente monta-
 do en posición vertical sobre la parte superior de la co-
 20 lumna rectificadora. La placa tubular inferior forma la
 parte superior de la columna rectificadora, de manera que
 la parte inferior del cambiador de calor y la parte supe-
 rior de la columna rectificadora son una cámara común.

25 También se pueden usar otras disposiciones del
 condensador 286 de reflujo, tal como un cambiador de tu-
 bos en U, con líquido en evaporación dentro de los tubos,
 y montado en una columna, o un cambiador de calor montado
 independientemente, con un separador de líquido.

30 El líquido cas y se retira por el fondo a través
 de la tubería 284. El vapor asciende a través de un lecho

23.4.67

339407



de relleno para poner en contacto vapor y líquido, y luego a través de los tubos del condensador vertical 286. El condensado, nitrógeno y metano líquidos, desciende por los tubos del condensador 286, y luego desciende sobre el relleno, como reflujo. El exceso de nitrógeno, junto con aproximadamente el 65% del argón y casi todo el metano, sale del fondo del condensador rectificador 282, en forma de líquido. El uso de la sección de rectificación, con reflujo por la tubería 288, aumenta la pureza del gas de síntesis producido. En una operación única de condensación, la separación de argón se reduciría del 65 a aproximadamente el 50%, y la separación de metano se reduciría del 99,9 a aproximadamente el 90%, debido a la menor rectificación en 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.

339407



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 temperatura del efluente del convertidor 318, generalmente a aproximadamente 454°C, desde aproximadamente 288°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.

339407



La corriente procedente del enfriador de bajo nivel se divide luego en el separador 330 de alta presión, recirculándose en el 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 $25,5 \text{ kg/cm}^2$. 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 través de los cambiadores de calor 340 y 342, pasa a través del absorbedor 344 de amoníaco acuoso. El agua de nueva aportación para el amoníaco acuoso es suministrada del agua condensada separada por el depósito 260 del condensado del metanador. El líquido, que contiene 25% de amoníaco en forma de solución acuosa, se recupera por la tubería 346. El gas de salida de síntesis, que contiene principalmente argón e hidrógeno y nitrógeno que no han reaccionado, se separa en 347. Las corrientes principales de producto, que contienen amoníaco anhidro, salen por las tuberías 353 y 359.

Una parte del amoníaco 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 amoníaco 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 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.

Ejemplo

Por la tubería 110 se introduce, a $8,8 \text{ kg/cm}^2$ 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 hidrro 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

339407



por los depósitos de desulfuración, está sustancialmente exento de azufre, y tiene una presión de 8,4 kg/cm² 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/cm² 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/cm² y 343°C, procedente de la tubería 124. La mezcla de vapor de agua y alimentación se sigue precalentando hasta 477°C y 30,5 kg/cm², 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 134 (7000 HP en total), proporcionando 2370 moles de nitrógeno, 636 moles de oxígeno y 28 moles de argon por hora. El aire sale del compresor 134 a 29,9 kg/cm² y 149°C. Los enfriadores intermedios 138 y 144, y el enfriador final 140, se enfrían usando agua a 24°C. El aire que pasa por la tubería 136 y entra en la parte superior del reformador primario 122 es calentado a 427°C y 28,8 kg/cm², antes de introducirlo por la tubería 156 en el reformador secundario 128. El efluente del reformador primario, que entra en el reformador secundario por la tubería 158, está a una temperatura de 706°C y a 28,7 kg/cm². 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 carbono, 911 moles de metano y 5339 moles de agua. La reacción de 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 argon, 331 moles de monóxido de carbono, 832
5 moles de dióxido de carbono, 60 moles de metano y 5539 mo-
les 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 desplazamiento, que
contiene aproximadamente $29,1 \text{ m}^3$ de catalizador de óxido
10 de hierro. El efluente del convertidor 170 de desplazamien-
to está a 425°C , y contiene 4345 moles de hidrógeno, 2370
moles de nitrógeno, 23 moles de argon, 202 moles de monó-
xido de carbono, 1461 moles de dióxido de carbono, 60 mi-
les de metano y 4930 moles de agua. Esta corriente se en-
15 fria a 327°C , en el cambiador de calor 174, y se introdu-
ce en el segundo convertidor 172 de desplazamiento, que con-
tiene aproximadamente $80,7 \text{ m}^3$ de catalizador de óxido de
hierro. La corriente que sale del convertidor 172 de des-
plazamiento contiene 4960 moles de hidrógeno, 2370 moles
20 de nitrógeno, 28 moles de argon, 87 moles de monóxido de
carbono, 1576 moles de dióxido de carbono, 60 moles de me-
tano y 4815 moles de agua. El efluente del convertidor se-
cundario 172 de desplazamiento se enfría después en el cam-
biador de calor 176, desde 330 a 202°C , y después se sigue
25 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° y $26,9 \text{ kg/cm}^2$ en el enfriador 216. En el de-
pósito 218 del condensado del efluente se separa agua, en
30 cantidad de aproximadamente 38.800 kg/hora . La corriente

339407



que pasa por la tubería 220 se lleva luego al absorbedor 222 de 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 m³ 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 a 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 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, 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

339407



eliminación de 115 HP en el expansor 276. Las colas líquidas separadas en 284 se evaporan para desarrollar el reflujó en el condensador 286 y para intercambio de calor en los cambiadores 272 y 278, y contienen 52 moles de hidrógeno, 822 moles de nitrógeno, 18 moles de argon, y 148 moles de metano. El gas de síntesis que sale por la tubería 292 a 21 kg/cm^2 y 2°C contiene 4642 moles de hidrógeno, 1548 moles de nitrógeno y 10 moles de argon, esencialmente una mezcla estequiométrica. Después se comprime esta corriente en los compresores 310 y 312, a presión de 154 kg/cm^2 a 38°C , y luego se calienta en el cambiador 320 hasta una temperatura de 294°C , antes de su introducción en el convertidor 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 argon y 1065 moles de amoníaco. El efluente que sale del convertidor 318 a $145,2 \text{ kg/cm}^2$ y alta temperatura, igual a 454°C debido a la reacción de síntesis, exotérmica, contiene 1794 moles de hidrógeno, 5978 moles de nitrógeno, 1220 moles de argon y 4005 moles de amoníaco. Esta corriente se enfría primero a 338°C y $144,1 \text{ kg/cm}^2$, en el cambiador 322, y luego a 77°C y $142,7 \text{ kg/cm}^2$ en el cambiador 320, después a $141,6 \text{ kg/cm}^2$ y 29°C en el enfriador 324, luego a $140,6 \text{ kg/cm}^2$ y 10°C en el enfriador 324 de alto nivel, y finalmente a $139,5 \text{ kg/cm}^2$ y -4°C en el enfriador 323 de bajo nivel. El líquido que sale del separador 330 contiene 15 moles de hidrógeno, 6 moles de nitrógeno, 2 moles de argon y 2933 moles de amoníaco. El amoníaco a -4°C producido

339407



en el depósito acumulador 334 asciende a 23.360 moles/hora. En este depósito se producen también 590 moles/hora de amoníaco a 38°C. La cantidad de amoníaco acuoso producido por la tubería 346 es de 14,0 moles/hora.

5 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
10 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
15 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
20 conversión de desplazamiento debe completarse en más del 98%, 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
25 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 tendencia a perder la activi-



dad debido a trazas de venenos. Sin embargo, se puede usar el catalizador usual para el desplazamiento, de óxido de hierro, o el nuevo catalizador de baja temperatura. El catalizador de desplazamiento a baja temperatura, de cobrecinc, 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 reformación. 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 carbono, está sujeta a muchas modificaciones, ya que 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 cualquier 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 requieren 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 metanación antes de la compresión de la alimen



5 tación 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 del monóxido de carbono
en la operación de purificación. En este nuevo proce-
dimiento, 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 ha-
cer la metanación antes de la purificación criogénica es
10 que el metano se separa con el exceso de nitrógeno, du-
rante la purificación, produciendo un gas de síntesis esen-
cialmente puro.

15 En este esquema del procedimiento se expande el
gas de síntesis crudo. Ello es debido a que es una canti-
dad mayor que el gas de síntesis purificado, y a que la
naturaleza del equilibrio vapor-líquido es tal que la me-
nor presión provoca poca diferencia en el punto de rocío
del producto. Sin embargo, el procedimiento de purifica-
ción podría trabajar igual de bien si el expansor estuvie-
ra situado en el gas de síntesis purificado. El gas de
20 síntesis crudo se extrae del tren de intercambio de ca-
lor, para su expansión a temperatura elevada, por varias
razones. Primero, la expansión del gas justamente más
allá de la columna 282 implica el problema de manipular
un flujo en dos fases, en el turboexpansor 276. Segundo,
25 la pérdida de carga del expansor, necesaria para sacar una
cierta cantidad, se reduce a mayores temperaturas. En es-
te diseño, la temperatura de -151°C , a que se extrae el
gas para su expansión, se eligió de forma que se reesta-
blecieran en el cambiador de calor la aproximación de
30



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 -113°C y aproximadamente -173°C, consiguiéndose aún un funcionamiento eficaz. Hay una temperatura del 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.

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 aparatos de esta sección no necesitan ningún mantenimiento. 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,

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 que se pueden usar con eficacia. Para este procedimiento se eligió una presión de 155 kg/cm², 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 500/ton/día. Si se usara otro cuerpo de compresor, la presión de descarga podría ser tan alta

339407

81



como 280 kg/cm², 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.

5 Se puede usar cualquiera de 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
10 prevé el flujo en contracorriente con tubo único, o "tipo TVA", sin cambiador interior. La concentración de equilibrio de amoníaco en la salida del convertidor disminuye rápidamente con la temperatura. Por otra parte, esta reacción rara vez alcanza el equilibrio, y la velocidad de
15 reacción aumenta con la temperatura. Para cualquier tipo de convertidor, hay un juego único de temperaturas de entrada y salida que darán la máxima producción de amoníaco con un volumen dado de catalizador.

Esta solicitud que corresponde a la presentada
20 en los Estados Unidos de América el 22 de octubre de 1965, bajo el número 501.260, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se
30 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-



güentes:

1.- Procedimiento para purificar un gas de síntesis crudo, consistente esencialmente en agua, nitrógeno, hidrógeno y metano, que comprende: (a) secar el gas de síntesis, para separar del mismo sustancialmente todo el agua (b) enfriar el gas seco hasta una temperatura comprendida entre -118°C y -173°C ; (c) expandir el gas enfriado, para sacar trabajo del mismo; (d) volver a enfriar el gas hasta una temperatura de aproximadamente -173°C ; y (e) condensar del gas enfriado el metano y el nitrógeno, obteniendo un gas de síntesis comercialmente puro.

2.- Procedimiento para purificar un gas de síntesis crudo.

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.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas por una sola cara.

31 ENE 1938

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburu
(Firma)

339407



339407

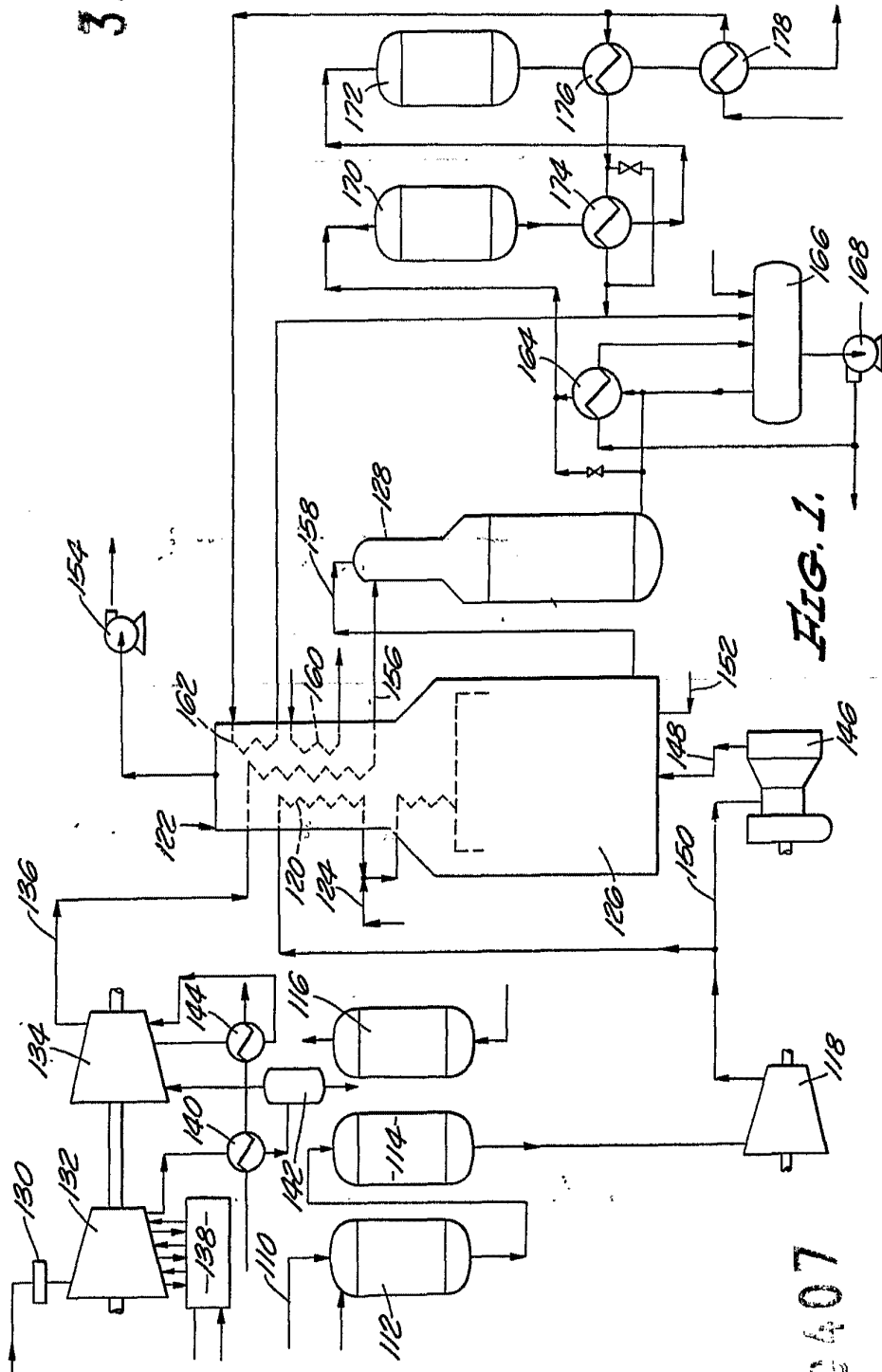
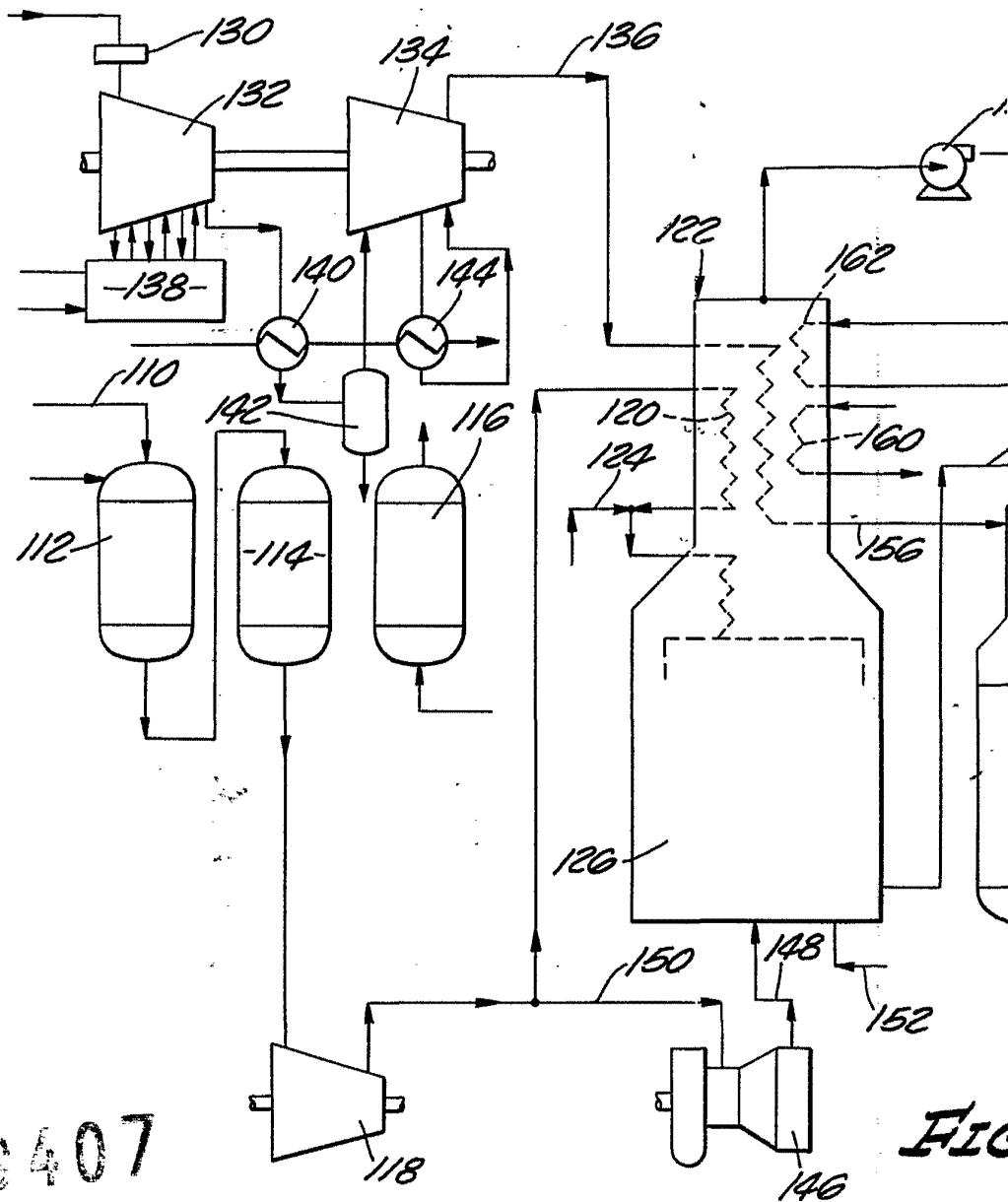


FIG. 1.

339407





339407

FIG



339407

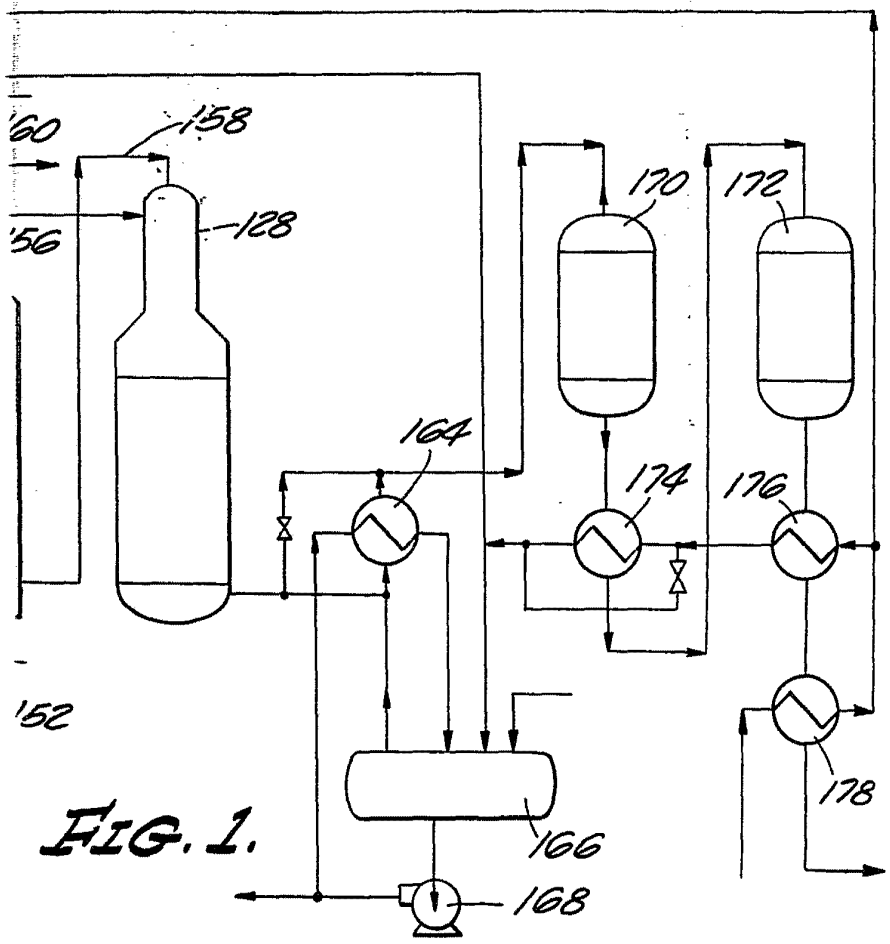
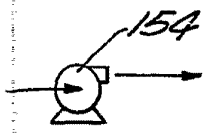


FIG. 1.

Alfonso de Elizalde
Pat. Fudon

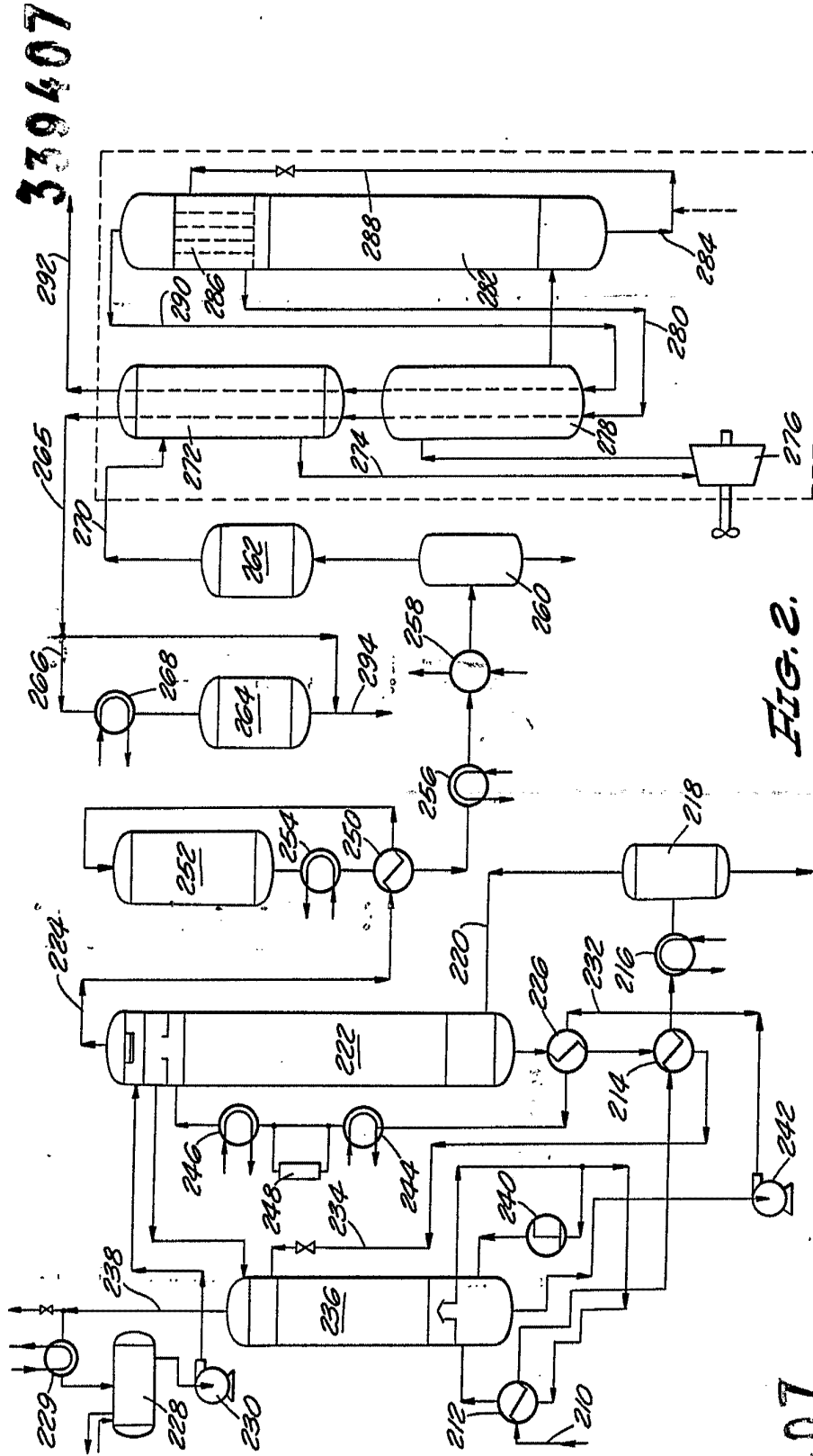


FIG. 2.

339407

339407

Escuela de Ingenieros
Prof. Fructos

378407

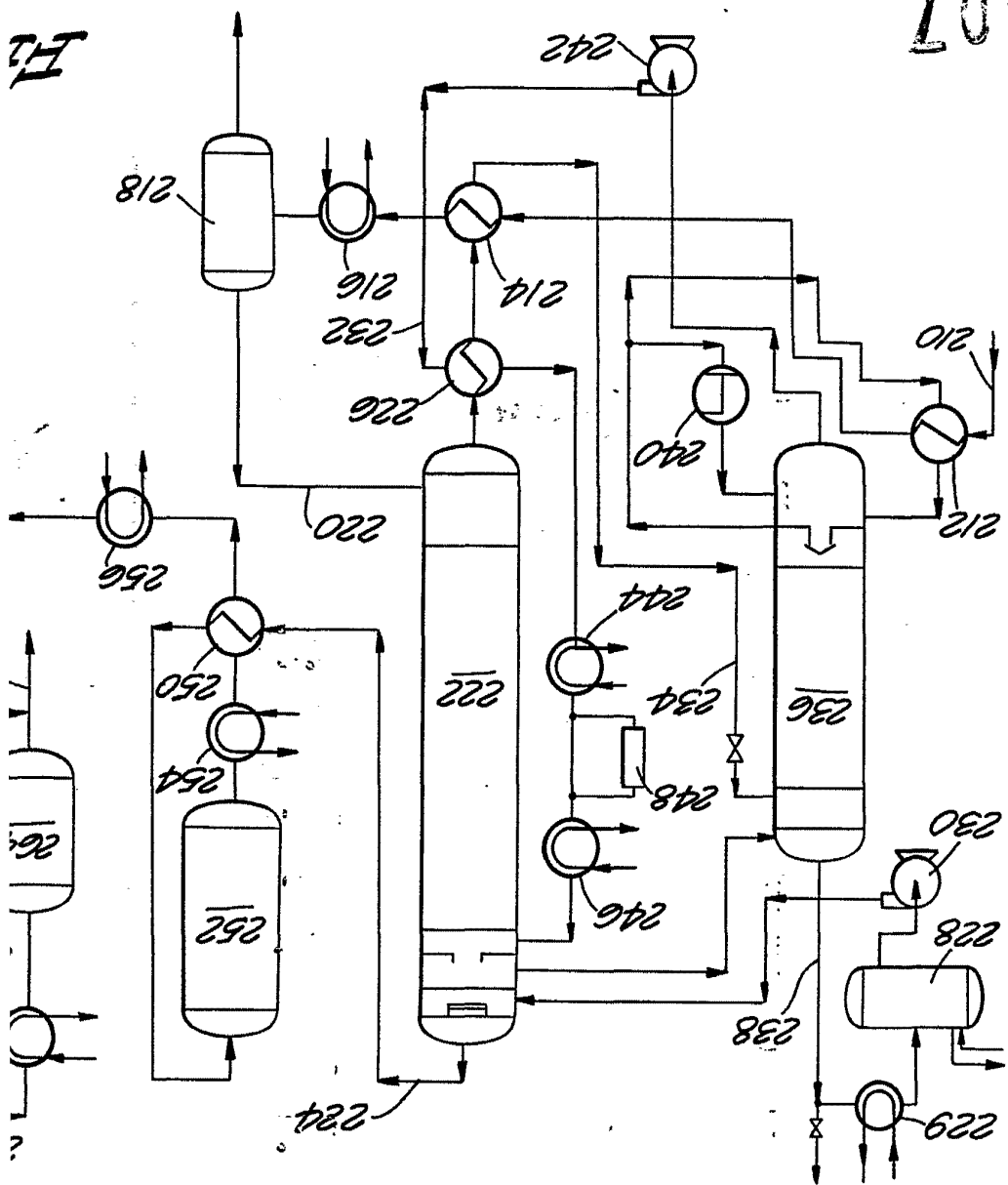


Fig 2



339407

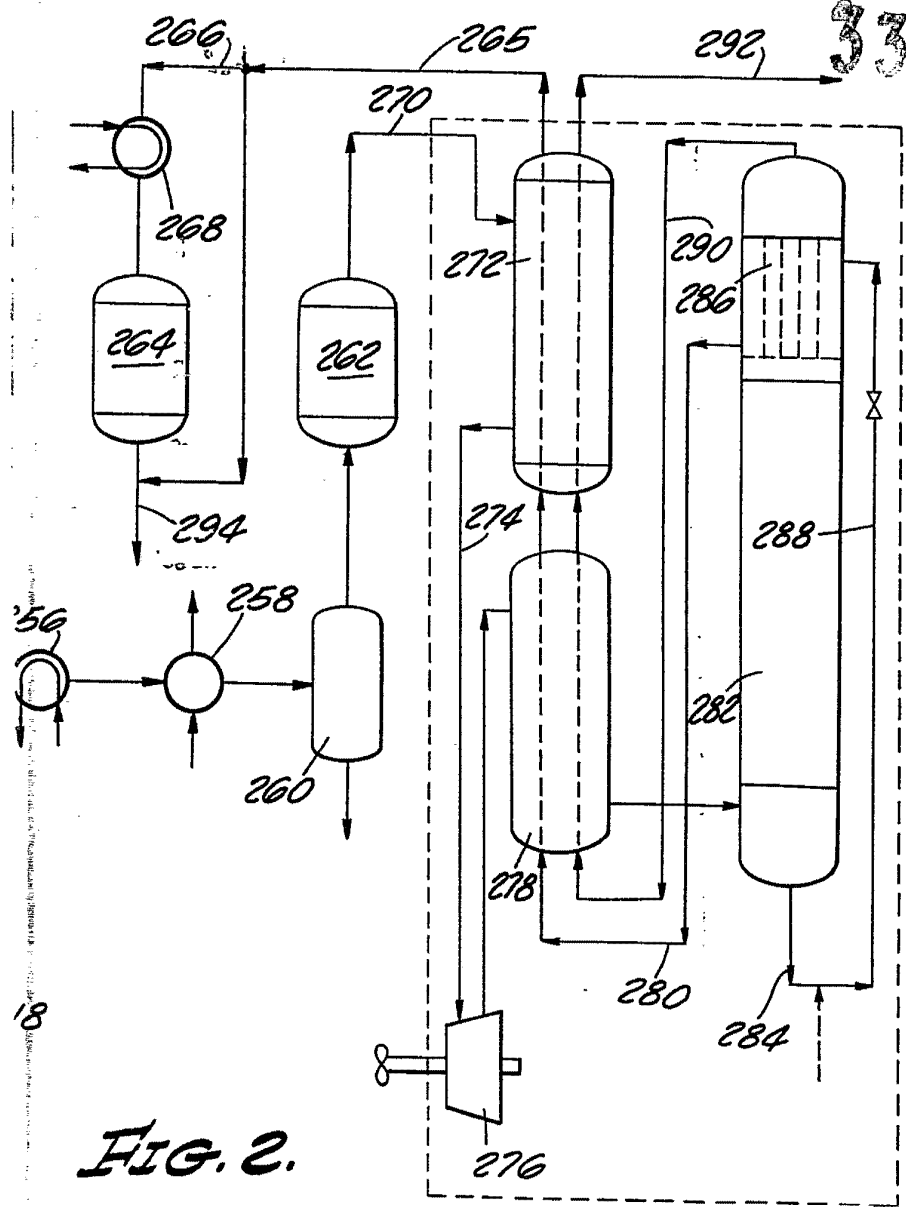


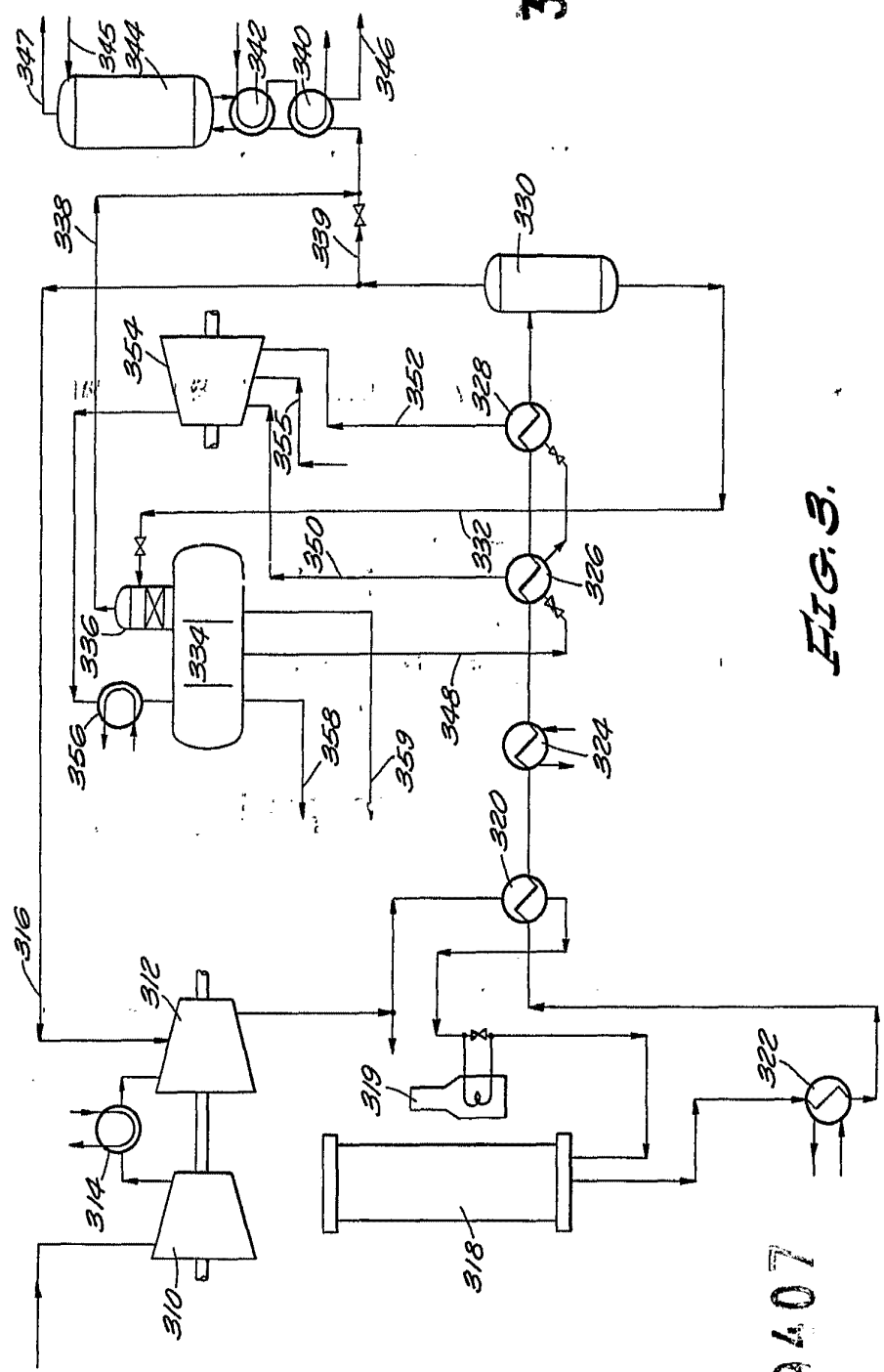
FIG. 2.

Alonso de Echeverri
F. S. V. S.

18



31



339407

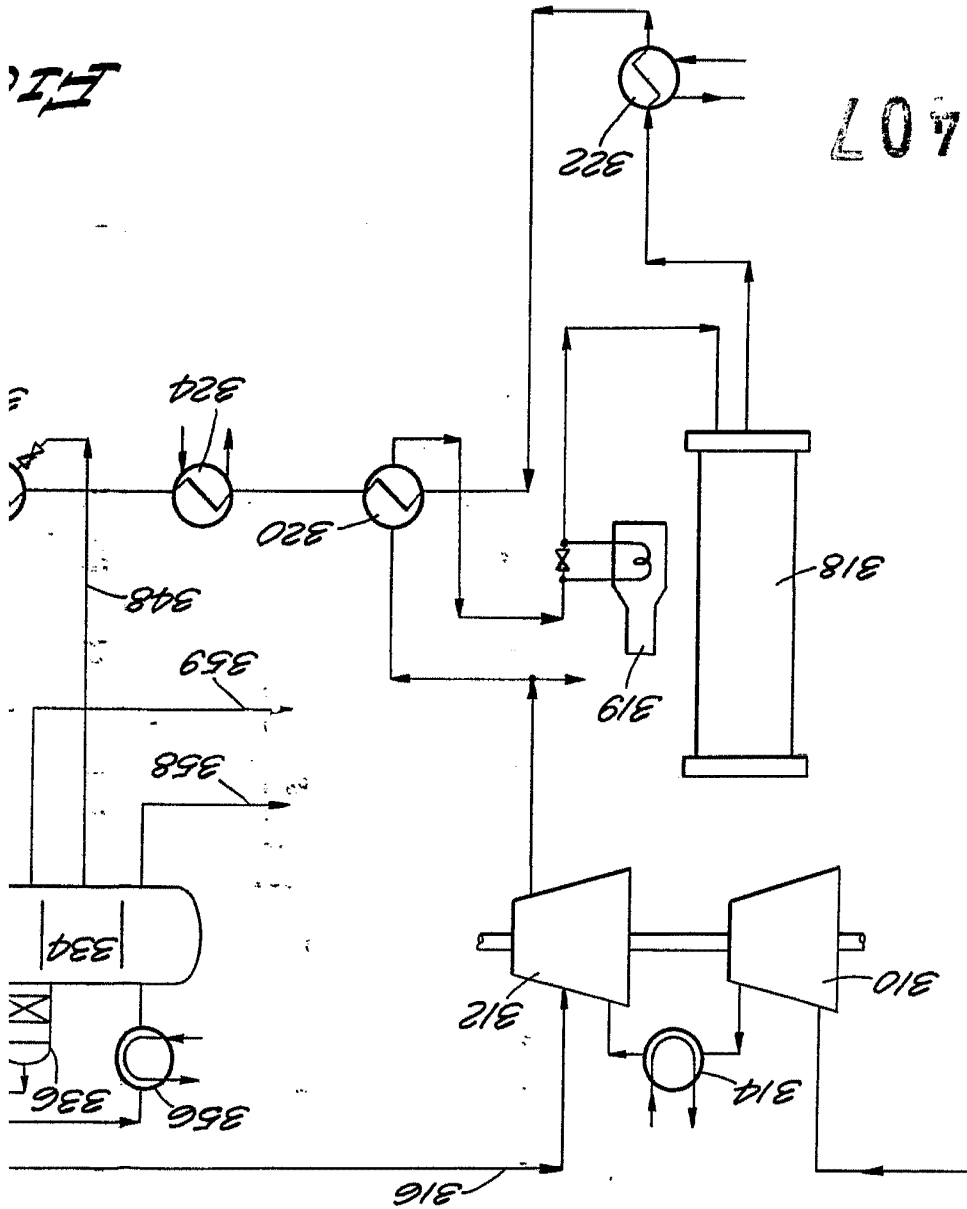
FIG. 3.

339407

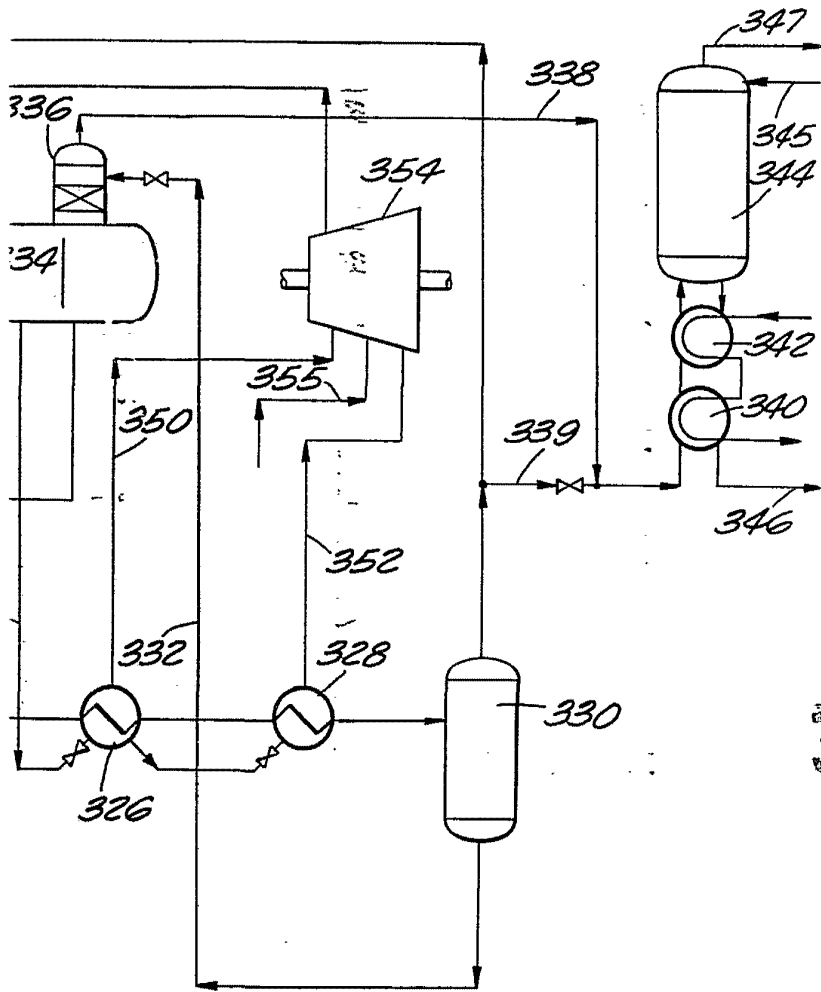
Handwritten notes or signatures in the top right corner.

FIG 1

339407



31



339407

FIG. 3.

[Handwritten signature]
Alberto de Euzkadi
Ingeniero