

35 1 5 2 5

Memoria descriptiva



10. 1968

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por años

a nombre de PULLMAN INCORPORATED

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana,

con domicilio en 200 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois,
Estados Unidos de América,

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRIN-
CIPAL Nº 332.835, expedida el 13 de Junio de 1.967
por: Procedimiento para sintetizar un compuesto quí-
mico" (Clase Internacional BO1j CO1b)



El presente invento se refiere a un procedimiento mejorado para realizar reacciones de síntesis cíclicas a presiones elevadas y, más particularmente, a mejoras en el método de comprimir gases de síntesis de nueva aportación y de recirculación en dichos procedimientos.

El método del invento es aplicable en general a cualquier procedimiento de síntesis cíclica, es decir un procedimiento en el cual un gas de síntesis que contiene reaccionantes es hecho pasar a una presión elevada por una zona de reacción en la que se mantienen condiciones apropiadas de temperatura, presión, concentraciones de reaccionantes, etc., para hacer que los reaccionantes reaccionen y formen el producto deseado. Se puede utilizar un catalizador en la zona de reacción para aumentar la velocidad de reacción. Como es bien conocido a partir de principios básicos de equilibrio de reacciones químicas ya que la reacción deseada no se completará dentro de la zona de reacción y consiguientemente el fluido saliente de la zona de reacción contiene una cantidad considerable de reaccionantes que no han reaccionado. Con el fin de tener un procedimiento económico, estos reaccionantes que no han reaccionado deben ser recirculados evidentemente a la zona de reacción. Esto se logra volviendo a poner bajo presión o a comprimir a los reaccionantes que no han reaccionado para superar la caída de presión experimentada al pasar a través de la zona de reacción, combinando este gas de síntesis de recirculación con gas de síntesis de nueva aportación comprimido y haciendo pasar el gas de síntesis de nueva aportación y el de recirculación combinados a la zona de reacción. Ejemplos típicos



de procedimientos de síntesis cíclicos comerciales son la síntesis de amoniaco a partir de sus elementos y la síntesis de metanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno.

5 Los métodos de la técnica anterior para realizar reacciones de síntesis cíclicas han requerido la utilización de un segundo compresor denominado "elevador" para volver a comprimir el fluido saliente de la zona de reacción con el fin de superar la caída de presión experimentada por la mezcla gaseosa al pasar a través de la zona de reacción. La caída de presión a través de la zona de reacción es usualmente apreciable, ya que la mayor parte de los procedimientos requieren hacer pasar al material reaccionante a través de uno o más lechos de catalizador.

10

15 Por lo tanto, es necesario volver a comprimir el fluido saliente de la zona de reacción antes de mezclarlo con el gas de síntesis de nueva aportación comprimido.

 El método del presente invento permite la utilización de un único compresor para realizar la compresión tanto del gas de síntesis de nueva aportación como del gas de síntesis de recirculación y, por lo tanto, elimina completamente la necesidad de un segundo compresor elevador. Los técnicos en la materia reconocerán la magnitud del ahorro que se logra de esta manera, especialmente en las modernas instalaciones de gran capacidad, ya que el compresor elevador es un renglón de considerable gasto.

20

25

 Los métodos de la técnica anterior para realizar reacciones de síntesis cíclicas pueden ser ilustrados convenientemente haciendo referencia al procedimiento de síntesis cíclica más importante comercialmente, la síntesis

30



de amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. Las limitaciones de la técnica anterior de síntesis de amoniaco con relación a la necesidad de un segundo compresor son aplicables generalmente a todos los procedimientos de síntesis cíclicas; además, ciertas limitaciones de la técnica anterior con relación a la formación de sólidos por reacción química cuando se mezclan los gases de síntesis de nueva aportación y los de recirculación, conciernen solo a la técnica de síntesis de amoniaco, tal como se indicará aquí con claridad. Así, los métodos de síntesis cíclica de la técnica anterior pueden ser ilustrados convenientemente haciendo referencia a la síntesis de amoniaco.

El método de la técnica anterior para la síntesis de amoniaco a partir de un gas de síntesis que contiene nitrógeno e hidrógeno comprende comprimir gas de síntesis de nueva aportación desde la presión relativamente baja a la que es generado (desde la presión atmosférica hasta unos pocos kg/cm² manométricos) hasta la presión relativamente alta a la que es puesto en contacto sobre el catalizador de síntesis (que oscila desde un mínimo de aproximadamente 105 kg/cm² hasta un máximo de aproximadamente 1400 kg/cm², dependiendo del procedimiento de síntesis particular utilizado). El gas de síntesis de nueva aportación comprimido es combinado con gas de síntesis de recirculación comprimido y puede ser enfriado hasta muy baja temperatura para condensar y permitir la separación de algo del producto de amoniaco de los gases combinados. El gas enfriado hasta muy baja temperatura remanente es calentado previamente entonces hasta la tem



peratura de reacción (260 hasta 538°C) y es puesto en contacto a lo largo de uno o más lechos de catalizador para obtener una conversión parcial del nitrógeno y del hidrógeno en amoníaco. El gas resultante que contiene amoníaco es enfriado por intercambio de calor con el gas de alimentación para calentar previamente a este último y puede ser enfriado adicionalmente hasta muy baja temperatura para condensar y permitir la separación de algo del producto amoníaco. En cualquier caso, la totalidad o una porción principal del gas producto que contiene algo de amoníaco es comprimida en un compresor elevador antes de ser recirculada para unirse con el gas de síntesis de nueva aportación. La compresión elevadora se utiliza para superar la caída de presión en el sistema de conversión o en el denominado "ciclo de síntesis" es decir el convertidor y los equipos asociados, la cual asciende normalmente a entre aproximadamente 7 y aproximadamente 35 kg/cm². Una porción secundaria del gas de síntesis de recirculación es purgada normalmente desde el ciclo para impedir la acumulación de diversos gases en el mismo que sean inertes para la reacción, por ejemplo metano, argón y helio. La necesidad de un compresor elevador para volver a comprimir el gas de síntesis de recirculación es común para todos los procedimientos de síntesis cíclica de la técnica anterior ya que se requiere la nueva compresión con el fin de superar la caída de presión experimentada en los aparatos y en el equipo asociado de la zona de conversión.

El gas de síntesis de nueva aportación contiene normalmente pequeñas cantidades de dióxido de carbono,



usualmente aproximadamente 1 a 10 ppm. Como se conoce que el dióxido de carbono reacciona bajo ciertas condiciones con el amoníaco para formar carbamato de amonio sólido y, si también está presente agua, carbonato de amonio sólido y/o bicarbonato de amonio sólido, y como cualquier sólido formado tendería a acumularse en el equipo, se debe tener cuidado de emplear condiciones bajo las cuales no se puedan formar los productos de reacción antedichos, o acomodarlos, si se forman, de una manera que no fuere la interrupción de las operaciones. En el caso del método de la técnica anterior antes descrito, solo se pueden formar sólidos después de combinar el gas de síntesis de nueva aportación comprimido, que contiene dióxido de carbono, con el gas de síntesis de recirculación comprimido, que contiene amoníaco. Como los gases combinados, después de enfriar hasta muy baja temperatura, son introducidos en un separador de líquido, cualquier sólido que se forme es eliminado del mismo junto con el producto líquido amoníaco, y se hacen mínimas las dificultades de trabajo. El problema de formación de sólidos es peculiar de la síntesis del amoníaco y no aflige a la técnica anterior en general.

Muchas instalaciones de producción de amoníaco sintético que actualmente son diseñadas, construídas y puestas en funcionamiento tienen una gran capacidad de diseño, por ejemplo capacidades nominales de 600 a 1000 toneladas de amoníaco por día y mayores. Existe similarmente la tendencia a instalaciones de capacidad incluso mayor en otros procedimientos de síntesis cíclica, especialmente en la síntesis del metanol. El volumen relativamen-



te grande de gas de síntesis requerido para ser comprimido en dichas instalaciones justifica la utilización de compresores centrífugos para elevar la presión del gas de síntesis hasta una magnitud tan alta como aproximadamente 350 kg/cm² manométricos, dependiendo de la capacidad de la instalación y de criterios económicos. Dichas presiones se logran en una máquina centrífuga por medio de una pluralidad de impulsores o rodetes en el eje de la máquina. Infortunadamente, sin embargo, la contracción de volumen que aparece en el curso del paso del gas a través de la máquina es tal que el último rodete o rodetes pueden no estar cargados completamente, creando de esta manera un difícil problema de diseño y posiblemente de ineficacia e inestabilidad.

De acuerdo con el presente invento, se crea un procedimiento para la síntesis de un compuesto a presiones elevadas a partir de reaccionantes contenidos en un gas de síntesis en el que reacciona menos de la cantidad total de los reaccionantes presentes en el gas de síntesis para formar dicho compuesto y la porción de dichos reaccionantes que no ha reaccionado es recirculada a una zona de reacción, el cual procedimiento comprende introducir gas de síntesis de nueva aportación que contiene dichos reaccionantes en un compresor a través de la entrada o admisión del compresor y comprimir a dicho gas de síntesis de nueva aportación hasta una presión intermedia, introducir gas de síntesis de recirculación, obtenido tal como se define a continuación, en dicho compresor aguas abajo de dicha admisión del compresor, mezclar y comprimir dichos gases de síntesis de nueva aportación



y de recirculación en dicho compresor hasta una presión elevada final, retirar los gases así mezclados y comprimidos, y hacerlos pasar, sin separación de dicho compuesto desde los mismos a una zona de reacción en que reacciona una porción de dichos reaccionantes para formar dicho compuesto, retirar los gases que han reaccionado parcialmente de esta manera y separar dicho compuesto desde los mismos y hacer pasar a los gases restantes de dicha zona de reacción en calidad de dicho gas de síntesis de recirculación a dicho compresor, siendo hecho pasar dicho gas de síntesis de recirculación a dicho compresor sustancialmente a la misma presión a la que sale de dicha zona de reacción.

El presente invento, aplicado al amoniaco, comprende poner en contacto gases de síntesis que contienen ní nitrógeno e hidrógeno, en la presencia de un catalizador en una zona de conversión para producir amoniaco por reacción de una parte del gas de síntesis, separar producto amoniaco del fluido saliente de la zona de conversión, mezclar el fluido saliente restante (que constituye el gas de síntesis de recirculación) con gas de síntesis de nueva aportación comprimido hasta una presión intermedia, comprimir los gases mezclados resultantes, e introducir toda la corriente de gases mezclados comprimidos en la zona de conversión. Así, el gas de síntesis de recirculación es mezclado con gas de síntesis de nueva aportación parcialmente comprimido y los gases mezclados son comprimidos conjuntamente, permitiendo de esta manera la eliminación del compresor elevador, hasta ahora utilizado para el gas de síntesis de recirculación. Se apreciará que la eliminación del compresor elevador se refleja en



un gran ahorro del costo de instalación inicial de la instalación. En el caso de la síntesis de amoniaco, las condiciones bajo las que se mezclan los gases de síntesis de amoniaco de nueva aportación y los de recirculación, están seleccionadas para excluir la formación de productos sólidos de las reacciones de dióxido de carbono y amoniaco. La combinación de las etapas del procedimiento descritas es aplicable desde luego a cualquier procedimiento de síntesis cíclica.

En el caso de instalaciones que utilizan compresores centrífugos para la compresión del gas de síntesis, se logra el objeto de mejorar la eficacia de comprimir gases de síntesis de recirculación y de nueva aportación mezclados en un compresor común, introduciendo el gas de síntesis de recirculación en el compresor (en que está siendo comprimido el gas de síntesis de nueva aportación) por una entrada de corriente lateral inmediatamente aguas arriba del último rodete o rodetes de la pluralidad de rodetes montados sobre el eje de la máquina. El volumen de gas así añadido al último rodete o rodetes compensa la contracción del volumen del gas de nueva aportación cuando éste pasa a través de la máquina e impide de esta manera una carga insuficiente del último rodete o rodetes que podría causar inestabilidad e ineficacia en la máquina.

El método del invento es aplicable, independientemente del manantial de gas de síntesis y del procedimiento por el que se prepare el gas de síntesis. El invento es igualmente aplicable a la utilización de un gas de síntesis preparado a partir de cualquiera de las mu-



5 chas materias primas de alimentación conocidas por cual-
quiera de los procedimientos asociados con las mismas.
Algunos ejemplos de materias primas de alimentación uti-
lizadas comúnmente para obtener hidrógeno para la síntesis
10 de amoniaco o de metanol, son gas natural, destilados
ligeros, nafta y gases de refinería; algunos procedimientos
asociados son reforma con vapor de agua, oxidación parcial
y purificación a baja temperatura. El manantial del gas de
síntesis determinará la naturaleza y la extensión del trata-
15 miento del gas que se requiere antes de que el gas sea cargado
al procedimiento del invento en calidad de gas de síntesis de
nueva aportación.

El gas de síntesis de amoniaco de nueva aportación, que
consiste esencialmente en hidrógeno y nitrógeno, está en una
15 proporción molar de aproximadamente 3:1, es purificado antes
de ser cargado en el procedimiento de síntesis de amoniaco
por eliminación o reducción, hasta cantidades tolerables,
de contaminantes tales como vapores de aceite, hidrocarburos
insaturados, compuestos de azufre, agua y óxidos de carbono,
20 que pueden envenenar a los catalizadores o solidificarse y
ensuciar al equipo.

Además de estos contaminantes que ensucian el equipo y
envenenan el catalizador, el gas de síntesis de amoniaco
25 puede contener también gases tales como metano, helio y
argón, los cuales, aunque no envenenan el catalizador de
síntesis ni ensucian el equipo, se debe evitar que se acumulen
en el circuito de síntesis en un grado tal que su presencia
reduzca apreciablemente la presión parcial de los gases reaccionantes,
30 es decir, hidrógeno



5 y nitrógeno, y disminuyan de esta manera la velocidad de
reacción. La acumulación de estos gases (por ejemplo me-
tano, helio y argón) que son inertes para la reacción de
síntesis de amoníaco, es evitada purgando el sistema de
síntesis proporcionalmente a la velocidad de introduc-
ción de estos gases inertes por vía del gas de síntesis
de nueva aportación. No se requiere normalmente el purga-
do si la concentración total de inertes en el gas de sín-
tesis de nueva aportación es de 0,1% o menos, ya que es-
ta baja cantidad de inertes abandonará normalmente el sig-
10 tema disueltos en el producto.

La concentración de gases inertes, no envenena-
dores del catalizador, tales como metano, helio y argón
en el gas de síntesis de nueva aportación oscila usual-
15 mente entre aproximadamente 0% y aproximadamente 2,0%, en
el caso de gases de síntesis que han pasado a través de
una etapa de tratamiento criogénico, por ejemplo un pro-
cedimiento a baja temperatura para separar al hidrógeno
de impurezas de alto punto de ebullición tales como meta-
20 no, y entre aproximadamente 0,4% y aproximadamente 2,0%
para gases de síntesis que no han sido tratados de esta
manera. La cantidad de óxidos de carbono (que son venenos
del catalizador) es reducida hasta la concentración en el
gas de síntesis de nueva aportación más baja que sea posi-
25 ble económicamente, antes de que el gas de síntesis de
nueva aportación sea suministrado al sistema de síntesis
de amoníaco. Por lo tanto, los óxidos de carbono están
usualmente presentes en el gas de síntesis de nueva apor-
tación purificado en la cantidad de aproximadamente 5 ppm
30 hasta aproximadamente 10 ppm, aunque la concentración de



5 óxidos de carbono pueden ser, en algunos casos, tan baja como 1 ppm. Así, el gas de síntesis purificado, que contiene usualmente hasta aproximadamente 2,0% en peso de inertes y aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 10 ppm de óxidos de carbono, es suministrado generalmente al sistema de síntesis de amoníaco a una presión desde aproximadamente 7 kg/cm² manométricos hasta aproximadamente 52,5 kg/cm² manométricos.

10 Ahora se hace referencia a los dibujos anejos para una descripción detallada, y al ejemplo de una realización preferida del invento aplicada a la síntesis de amoníaco. Gas de síntesis de nueva aportación que contiene nitrógeno e hidrógeno es introducido por la conducción 10 en la primera etapa 12 de un compresor centrífugo 11 y es comprimido hasta una presión de primera etapa de aproximadamente 59,5 hasta aproximadamente 66,5 kg/cm² manométricos. La primera etapa 12 contiene nueve rodets. El gas comprimido es hecho pasar por la conducción 14 a través de la zona de enfriamiento 16 en el que se reduce su temperatura.

20 El gas de síntesis de nueva aportación enfriado a la presión de primera etapa y a una temperatura de aproximadamente 4 a aproximadamente 10°C es retirado de la zona de enfriamiento 16 y es hecho pasar por la conducción 20 a la segunda etapa 22 del compresor centrífugo 11. La segunda etapa 22 también contiene nueve rodets. El gas de síntesis de recirculación, obtenido tal como se describe a continuación, que contiene amoníaco producto, nitrógeno e hidrógeno que no han reaccionado, y pequeñas cantidades de gases inertes, es introducido

25

30



por la conducción 24 por una entrada de corriente lateral de la segunda etapa 22 y es mezclado con el gas de síntesis de nueva aportación procedente del rodete que precede inmediatamente a la entrada de corriente lateral, a una presión intermedia desde aproximadamente 84 hasta -
5 aproximadamente 210 kg/cm^2 manométricos. El gas de síntesis de nueva aportación que sale del rodete que precede inmediatamente a la entrada de corriente lateral está a una temperatura desde aproximadamente 107 a aproximadamente
10 163°C . El gas de síntesis de recirculación está a una temperatura desde aproximadamente 29 a 85°C . Los gases mezclados resultantes está a una temperatura desde aproximadamente 38°C hasta aproximadamente 82°C cuando penetran en el rodete o rodetes finales de la segunda etapa
15 22. Los gases de síntesis de nueva aportación y de recirculación mezclados son comprimidos en el rodete o rodetes finales de la segunda etapa 22 hasta una presión final - desde aproximadamente 98 hasta aproximadamente 224 kg/cm^2
20 manométricos y a una temperatura final desde aproximadamente 38 hasta aproximadamente 107°C . La corriente gaseosa comprimida mezclada es retirada por la conducción 26.

El gas de síntesis de recirculación introducido en la segunda etapa 22 por la conducción 24 ha experimentado una caída de presión desde aproximadamente 10,5 a -
25 aproximadamente $17,5 \text{ kg/cm}^2$ en su paso a través del convertidor 38 y de los equipos asociados, y consiguientemente está a una presión desde aproximadamente 84 hasta aproximadamente 210 kg/cm^2 manométricos, tal como se ha indicado anteriormente. El punto de entrada de corriente lateral en la segunda etapa 22 es seleccionado de manera que
30



el gas de recirculación sea introducido en un lugar en que la presión dentro de la segunda etapa sea la misma o solo ligeramente menor que la presión a la que está disponible el gas de síntesis de recirculación, encontrándose usualmente este punto en el último rodete o rodetes de la máquina. La presión seleccionada dentro de la segunda etapa es la presión citada anteriormente como "presión intermedia". Este procedimiento conserva la presión del gas de recirculación y mantiene la carga u ocupación total del último rodete o rodetes del compresor. Ni el número específico de rodetes contenidos en las dos etapas del compresor ni los límites de presión o de capacidad del compresor forman parte del invento y, junto con otras características tales como el área de las paredes laterales de los rodetes, la configuración de los pasos anulares, etc., son simplemente materia de diseño mecánico del compresor. Se entenderá también que el compresor puede ser dividido en un número mayor o menor de etapas que las dos etapas de este ejemplo, dependiendo el número exacto de la diferencia de presión total necesaria y de consideraciones mecánicas. Además, se sobreentenderá también que el invento no está limitado a compresores centrífugos ni a compresores de cualquier diseño particular, sino que se puede practicar con cualquier tipo de compresor, incluyendo compresores alternativos.

Los gases mezclados comprimidos de la conducción son calentados previamente por el fluido saliente del convertidor 38 en la zona de intercambio de calor 45. Una porción de los gases de la conducción 26 puede ser desviada de la zona de intercambio de calor 45 para proporcionar



control de temperatura. La porción desviada es combinada de nuevo con el gas calentado previamente en la zona de intercambio de calor 45 y toda la corriente gaseosa es introducida en el convertidor 38 que abarca una pluralidad de lechos de catalizador (no mostrados) y un cambiador de calor 40. Una porción principal del gas de síntesis pasa por medio de la conducción 33 al convertidor a través del cambiador de calor 40, dentro del convertidor, en intercambio de calor indirecto con los gases producto calientes, y de esta manera es calentada previamente de forma adicional hasta la temperatura deseada para iniciar la reacción. El gas calentado previamente es devuelto a la parte superior del convertidor y después pasa a través de los lechos de catalizador en serie, siendo calentado el gas por razón de la reacción exotérmica entre nitrógeno e hidrógeno para formar amoníaco que tiene lugar en cada uno de los lechos. Las pequeñas cantidades de metano, helio, argón y dióxido de carbono presentes como impurezas en el gas de síntesis son inertes en la reacción de síntesis de amoníaco. La temperatura de los gases de reacción es controlada inyectando una porción secundaria del gas de alimentación relativamente frío desviado de la conducción 33 entre los lechos de catalizador, a través de las conducciones 34 y 35. Solo se muestran dos de dichas conducciones, habiendo más o menos dependiendo del número de lechos de catalizador. El fluido saliente gaseoso caliente del último lecho de la serie de lechos de catalizador pasa entonces a través del cambiador de calor 40 en intercambio de calor indirecto con el gas entrante, tal como se indica anteriormente.



La configuración interna específica del convertidor, el número de lechos de catalizador, la técnica de control de temperatura utilizada, las condiciones específicas de funcionamiento del convertidor, y el catalizador utilizado en el mismo, no forman parte de este invento. El invento es igualmente aplicable a cualquiera de las muchas configuraciones, técnicas de control de temperaturas, condiciones de funcionamiento y catalizadores conocidos. Se hace referencia a un capítulo titulado "producción de amoníaco sintético" en el libro "Fertilizer Nitrogen - Its Chemistry and Technology" editado por Vincent Sauchelli, Reinhold Publishing Corporation, 1964, para información adicional en lo que se refiere a los diversos diseños de convertidores de síntesis de amoníaco comercialmente importantes.

La corriente gaseosa, que contiene amoníaco - producto y gas de síntesis que no ha reaccionado, es retirada del convertidor 38 por la conducción 42, es enfriada en la zona de intercambio de calor 45 con el gas de síntesis entrante tal como se ha descrito anteriormente, es enfriada adicionalmente en la zona de intercambio de calor 44 para condensar el amoníaco presente, y es introducida en el separador 49 en que el amoníaco licuado es separado y retirado por la conducción 47 al depósito de almacenamiento 56. La corriente gaseosa no condensada es retirada por la conducción 24 y una porción principal de la misma, que constituye el gas de síntesis de recirculación anteriormente citado, es recirculada a la segunda etapa 22 tal como se ha dicho anteriormente. Usualmente aproximadamente 15% a aproximadamente 25% de la mezcla



de gas de síntesis de hidrógeno y nitrógeno es convertida en amoníaco en el convertidor. La corriente de recirculación de gases que no han reaccionado es por lo tanto aproximadamente 3 a aproximadamente 6 veces mayor que la corriente de gas de síntesis de nueva aportación introducida en el procedimiento. Desde luego, el invento es igualmente aplicable a cualquier grado de conversión y a cualquier proporción resultante de gas de síntesis de recirculación a gas de síntesis de nueva aportación. Una proporción secundaria de la corriente gaseosa de la conducción 24 es desviada por la conducción 51 para purgar el separador de gas 50, en que el amoníaco residual es separado y retirado por la conducción 54 hacia el depósito de almacenamiento 56. La corriente gaseosa que queda después de esta separación es purgada del procedimiento por la conducción 52, con el fin de evitar la acumulación de productos inertes en el sistema.

Se observará que el producto amoníaco es separado del fluido saliente del convertidor 38 antes de recircular el fluido saliente a la segunda etapa 22 del compresor 11, y no se efectúa ninguna separación de producto amoníaco ni de otros constituyentes desde la corriente de gas de síntesis de nueva aportación y de recirculación combinados, que es hecha pasar directamente desde la segunda etapa 22 del compresor a través del cambiador de calor 45 y dentro del convertidor 38. En muchos casos de la síntesis de amoníaco, es necesario o útil enfriar hasta muy baja temperatura los gases mezclados comprimidos después de la segunda etapa 22 del compresor 11 para condensar y separar producto amoníaco de los gases mezclados



comprimidos, ya que dicha separación también eliminará humedad residual junto con el amoníaco condensado. También se elimina dióxido de carbono residual en combinación química con amoníaco. Esta eliminación suplementaria incidental del dióxido de carbono es útil pero no absolutamente necesaria, ya que la concentración de dióxido de carbono se ha reducido hasta cantidades tolerables, es decir una cantidad en la que se atenúa el efecto envenenador del dióxido de carbono sobre el catalizador, durante el tratamiento de gas de síntesis de nueva aportación que se describe anteriormente. Sin embargo, la etapa de enfriamiento y separación de amoníaco posteriormente al compresor tiene el efecto extremadamente deseable de eliminar de manera económica la humedad residual, que es un enemigo del catalizador, introducida en el gas de síntesis de nueva aportación. En los casos en que se obtiene el gas de síntesis de amoníaco de nueva aportación esencialmente libre de humedad, y el contenido de dióxido de carbono de la síntesis ha sido reducido hasta una cantidad mínima por medios convencionales y bien conocidos de eliminación de dióxido de carbono, tal como se describe anteriormente, los gases mezclados comprimidos y secos pueden ser hechos pasar directamente al convertidor de síntesis desde el compresor sin una eliminación intermedia de producto. Se obtiene un gas de síntesis de amoníaco suficientemente seco, por ejemplo, en el tratamiento criogénico de un gas que contiene hidrógeno, tal como el gas de escape de hornos de acerería. Los gases de síntesis que contienen hasta 10 ppm de dióxido de carbono y no más de 20 ppm de agua pueden ser introducidos con seguri-



dad y de manera rentable en un catalizador de síntesis de amoniaco. Similarmente, la eliminación de producto después del compresor y antes del convertidor no se requiere en procedimientos de síntesis cíclica en que el gas de síntesis de nueva aportación está libre de contaminantes que afectarían desfavorablemente al catalizador o a la reacción de conversión y que serían eliminados (incidentalmente) por una etapa de eliminación de producto. Así, el aspecto del invento que constituye el objeto de esta adición es la utilización de un gas de síntesis de nueva aportación libre de cantidades perjudiciales de contaminantes enemigos de la etapa de conversión, por ejemplo, agua en el caso de la síntesis de amoniaco es que elimina la necesidad de emplear el recurso de separar producto desde la corriente reaccionante después del compresor y antes del convertidor, con el fin de eliminar el contaminante con el producto.

Se reconocerá que numerosas válvulas, bombas, controles y otros dispositivos necesarios para el funcionamiento y el control del procedimiento no están mostrados en los dibujos ni citados en la descripción. Como la utilización y la función de dichos dispositivos son bien conocidas para los técnicos en la materia, éstos han sido omitidos por razones de claridad y de brevedad.

La Tabla I cita un ejemplo específico del funcionamiento de la realización preferida de los dibujos incluyendo las condiciones de funcionamiento, la composición y el caudal de las corrientes claves, por 100 moles por hora de entrada de gas de síntesis de nueva aportación. Una instalación típica de amoniaco emplearía una entrada



de gas de síntesis de nueva aportación de aproximadamente
6.000 moles por hora.

3.4.68

Tabla I

Referencia de los dibujos	Presión kg/cm ² manométricos	Temperatura °C	Caudal kg/hora	% en moles de H ₂ O	% en moles de N ₂	% en mg de H ₂	% en moles de NH ₃	% en moles de productos inertes	ppm en volumen de CO ₂
10	24,71	38	385	0	24,9	74,7	0	0,4	5,0
XI 14	63,42	174	385	0	24,9	74,7	0	0,4	5,0
20	62,72	8	385	0	24,9	74,7	0	0,4	5,0
24	136,64	43	1838	0	22,0	66,0	2,0	10,0	0
26	150,50	67	2223	0	22,6	67,7	1,6	8,1	0,9
52			18						
58			367						
XII A	136,64	121	385	0	24,9	74,7	0	0,4	
XII B	136,64	54	2223	0	22,6	67,7	1,6	8,1	0,9

XI A = Gas de nueva aportación que deja el octavo rodete de la segunda etapa 22.

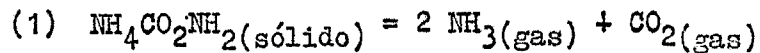
XII B = Gases de recirculación y de nueva aportación mezclados que penetran en el noveno rodete de la segunda etapa 22.





La primera etapa 12 y la segunda etapa 22 contienen cada una 9 rodetes de compresión. El gas de síntesis de recirculación es introducido entre el octavo y el noveno rodete de compresión de la segunda etapa 22.

5 Tal como se ha indicado anteriormente, el amoníaco del gas de recirculación y el dióxido de carbono del gas de síntesis de nueva aportación reaccionarán, bajo ciertas condiciones, para formar carbamato de amonio sólido y, en la presencia de agua, para formar el carbonato y el bicarbonato. Para asegurar un funcionamiento eficaz y rentable en la síntesis de amoníaco, una realización preferida del invento requiere mantener condiciones tales que se excluye la formación de sólidos en el equipo de compresión, ya que incluso pequeñas cantidades de sólidos depositados sobre los álabes de un compresor centrífugo o dentro de los cilindros de un compresor alternativo pueden requerir la interrupción del funcionamiento y dañar a la máquina. Cualitativamente, el aumentar la temperatura y el disminuir la presión combaten la formación de sólidos, ya que cualquiera de los cambios favorecerá la descomposición del carbamato sólido en sus constituyentes gaseosos, es decir dióxido de carbono y amoníaco de acuerdo con la siguiente reacción:



25 Con bajas concentraciones de amoníaco y dióxido de carbono en una mezcla gaseosa, sus presiones parciales pueden estar representadas de la siguiente manera:

$$(2) P_{\text{NH}_3} = (X_{\text{NH}_3}) (P)$$

$$(3) P_{\text{CO}_2} = (X_{\text{CO}_2}) (P)$$



en que P_{NH_3} es la presión parcial del amoniaco; P_{CO_2} es la presión parcial del dióxido de carbono, X_{NH_3} es la fracción en moles de amoniaco; X_{CO_2} es la fracción en moles de dióxido de carbono, y P es la presión total de la mezcla.

De acuerdo con la ley de acción de masas, el grado de formación de carbamato a partir de la ecuación (1) depende del valor de K en la expresión

$$(4) \quad K = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{CO_2}}$$

A partir de la experiencia, se ha encontrado que no tendrá lugar la formación de sólidos si el valor de K , calculado a partir de la ecuación (4), es mantenido en un valor máximo específico para cualquier temperatura dada, o en un valor inferior. Una serie de grupos empíricamente determinados de valores de temperatura y valores correspondientes de K máximo están representados en la Tabla II siguiente, estando calculado K a partir de las presiones parciales expresadas en kg/cm^2 absolutos, y estando la temperatura expresada en grados centígrados. Cada grupo de datos representa un factor K máximo permisible para la correspondiente temperatura que impedirá la formación de sólidos por reacción de amoniaco y dióxido de carbono.



Tabla II

	<u>K máximo basado sobre P en kg/cm² absolutos)</u>	<u>Temperatura correspondiente</u>	
		<u>(°C)</u>	<u>(°K)</u>
	68,6 x 10 ⁻⁴	-1	272
5	384,16 x 10 ⁻⁴	21	294
	1183,35 x 10 ⁻⁴	38	311
	3241,35 x 10 ⁻⁴	54	327

10 A partir de los datos dados en la Tabla II, se obtiene -
una relación empírica entre K máximo y la temperatura,
que puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$(5) \log k_{\max} = -\frac{2682}{R} + 7,7203$$

en que R es la temperatura en grados Kelvin, y K_{max} es
el valor máximo permisible correspondiente de K que impe-
dirá la formación de sólidos.

15 En general, la relación empírica de la ecuación
(5) proporciona una base para estimar las condiciones per-
misibles de presión total y de concentración de amoníaco
y dióxido de carbono que impedirán la formación de sólidos
en una mezcla de gas de síntesis a una temperatura dada,
20 o inversamente, para estimar la temperatura mínima que
impedirá la formación de sólidos en una mezcla de gas de
síntesis bajo condiciones dadas de presión total y de con-
centraciones de amoniaco y dióxido de carbono. Las varia-
bles de presión del compresor, de concentración de dióxi-
do de carbono y de amoniaco en los gases de síntesis de
25 nueva aportación y de recirculación, respectivamente, y
las temperaturas dentro del compresor son controladas -
todas ellas con facilidad por medios bien conocidos para
los técnicos en la materia. Por ejemplo, la presión parcial



de dióxido de carbono puede alcanzarse reduciendo el contenido de dióxido de carbono del gas de síntesis de nueva aportación por métodos normales antes de introducir el gas de síntesis de nueva aportación en el procedimiento. La presión parcial de amoniaco es controlada por el grado de eliminación de producto amoniaco desde el fluido saliente del convertidor. El enfriamiento entre etapas de los gases comprimidos controla la temperatura y, desde luego, la presión total es controlada por el compresor -
5
10
15

propriamente dicho. Así, la relación aquí descrita puede ser utilizada como un criterio de diseño e ingenieros - normalmente adiestrados pueden diseñar y hacer funcionar el procedimiento para mantener las condiciones en el interior del compresor con el fin de impedir la formación de sólidos.

Se deberá hacer observar que en la Tabla I anterior, las condiciones en las corrientes mezcladas dentro del compresor son mantenidas bien dentro de los límites de seguridad anteriormente indicados.

20
Por ejemplo, las condiciones indicadas en la tabla I son evaluadas, de acuerdo con lo anterior, de la siguiente manera:

1. Gases de síntesis de recirculación y de nueva aportación mezclados (Conducción B) Tabla I

25
Presión total = $P = 136,64 \text{ kg/cm}^2$ manométricos = $137,69 \text{ kg/cm}^2$ absolutos

Presión parcial de $\text{NH}_3 = P_{\text{NH}_3} = X_{\text{NH}_3} P = 0,016 (137,69) = 2,20 \text{ kg/cm}^2$ absolutos

Presión parcial de $\text{CO}_2 = P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} P = 0,9 \times 10^{-6} (137,69) =$



= 0,0001239 kg/cm² absolutos.

Sustituyendo los valores de P_{NH_3} y P_{CO_2} en la ecuación (4) resulta:

$$K = (P_{\text{NH}_3})^2 P_{\text{CO}_2} = (2,2)^2 \times (0,001239) \approx 0,0006$$

5 Sustituyendo la temperatura de 327°K (54°C) de la Tabla I en la ecuación (5) resulta:

$$\log K_{\text{max}} = \frac{-2682}{327} + 7,7203 = -0,4627 \approx 1,5373$$
$$K_{\text{max}} = 0,324135$$

10 Se observa así que el máximo valor de K permisible (K_{max}) requerido para impedir la formación de sólidos a una temperatura de 55°C es de 0,324135, bien por encima del valor real de K de 0,0006.

Alternativamente, sustituyendo el valor calculado para K de 0,02312 en la ecuación (5) resulta:

15

$$\log 0,0006 = -\frac{2682}{R} + 7,7203$$
$$R = \frac{2682}{7,7203 - 4,7782} = \frac{2682}{10,9421}$$
$$R \approx 246^\circ\text{K} = -27^\circ\text{C}$$

20 Así se observa que la temperatura mínima requerida para impedir la formación de sólidos bajo condiciones que producen un factor K de 0,0006 es de -27°C, que está bien por debajo de la temperatura real de 54°C.

25 Repitiendo estos cálculos con los datos en la Tabla I para los gases de síntesis de recirculación y de nueva aportación mezclados después de la compresión (conducción 26 de la Tabla I) se producen los resultados tabulados en la Tabla III siguiente.



Tabla III

	<u>K</u> <u>1</u>	<u>K</u> <u>max</u>	<u>T</u> <u>1</u>	<u>T</u> <u>min</u>
Conducción B, Tabla I	0,0006	0,324	54°C	-27°C
Conducción 26, Tabla I	0,0008	0,8	67°C	-24°C

5

K_1 = valor calculado de K a partir de la ecuación (5);

T_1 = Temperatura de la mezcla de gas

K_{max} = K máximo permisible a la temperatura T_1 .

T_{min} = Temperatura mínima permisible con K_1 .

10

15

20

25

30

Se observa a partir de la descripción y de los ejemplos anteriores que el invento se realiza generalmente separando producto desde un fluido saliente de la zona de conversión, recirculando los reaccionantes restantes y mezclándolos bajo presión, en un única unidad de equipo de compresión, con reaccionantes de nueva aportación, comprimiendo la corriente mezclada hasta una presión deseada, y haciendo pasar la corriente mezclada, sin adicional eliminación de producto, a la zona de conversión. El invento es particularmente aplicable a la producción de amoníaco sintético, y si se practica de acuerdo con la relación empírica aquí descrita, se puede evitar el problema de formación de sólidos dentro del único compresor. Evidentemente, sin embargo, el invento no está limitado a ningún procedimiento de síntesis cíclica particular sino que puede ser aplicado a cualquier procedimiento que requiera la recirculación de reaccionantes gaseosos y su nueva introducción junto con reaccionantes de nueva aportación, en una zona de reacción puesta bajo presión, tal como, por ejemplo, la síntesis de metanol a partir de hidrógeno y monóxido



xido de carbono.

5 La presente solicitud, que corresponde a la -
presentada en Estados Unidos de América, con fecha 18 de
Septiembre de 1.967, bajo el número 668.608, se acoge a
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial.

N O T A

10 Los puntos de invención, propia y nueva, que
se presentan para que sea objeto de esta solicitud de -
CERTIFICADO DE ADICION en España, son los siguientes:

15 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la pa-
tente principal Nº 332.835, expedida el 13 de Junio de -
1.967, por: " Procedimiento para sintetizar un compuesto
químico" a presiones elevadas a partir de reaccionantes
contenidos en un gas de síntesis en el que reacciona me-
nos que la cantidad total de reaccionantes presentes en
dicho gas de síntesis para formar dicho compuesto y la -
porción de dichos reaccionantes que no ha reaccionado es
recirculada a una zona de reacción, cuyas mejoras compren-
20 den introducir gas de síntesis de nueva aportación que con-
tiene dichos reaccionantes en un compresor a través de la
admisión del compresor, y comprimir dicho gas de síntesis
de nueva aportación hasta una presión intermedia, intro-
ducir gas de síntesis de recirculación obtenido tal como
25 se define seguidamente, en dicho compresor aguas abajo -
de dicha admisión del compresor, mezclar y comprimir di-

3.4.68



chos gases de nueva aportación y de recirculación en dicho compresor hasta una presión elevada final, retirar los gases así mezclados y comprimidos, y hacerlos pasar, sin separación de dicho compuesto desde los mismos, a una zona de reacción en la que reacciona una porción de dichos reaccionantes para formar dicho compuesto, retirar los gases que han reaccionado parcialmente de esta manera y separar dicho compuesto desde los mismos, y hacer pasar los gases remanentes desde dicha zona de reacción, en calidad de dicho gas de síntesis de recirculación, a dicho compresor, siendo hecho pasar dicho gas de síntesis de recirculación a dicho compresor sustancialmente a la misma presión a la que sale de dicha zona de reacción.

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en que el compresor es un compresor centrífugo de múltiples rodetes que tiene una admisión de gas de síntesis de nueva aportación en el extremo de baja presión de dicho compresor, una salida de gas mezclado en el extremo de alta presión de dicho compresor, y una entrada lateral de una corriente secundaria de gas de síntesis de recirculación entre dicha admisión y dicha salida.

3.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, para la síntesis de amoníaco a presiones elevadas a partir de nitrógeno e hidrógeno contenidos en un gas de síntesis, en que reacciona menos que la cantidad total de hidrógeno y nitrógeno presentes en dicho gas de síntesis para formar amoníaco, y la porción de hidrógeno y nitrógeno que no han reaccionado es recirculada a la zona de reacción, introduciéndose gas de síntesis de nueva aportación que contiene nitrógeno e hidrógeno en el com-



presor a través de la admisión del compresor, siendo retirados los gases mezclados y comprimidos desde el compresor y hechos pasar, sin separación de amoniaco desde dichos gases, a la zona de reacción en que una porción del nitrógeno e hidrógeno reacciona para formar el amoniaco.

5 4.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3, en que los gases de síntesis de nueva aportación y los de recirculación mezclados contienen impurezas de dióxido de carbono y amoniaco residual y las presiones
10 parciales de amoniaco y dióxido de carbono y la temperatura son tales que se satisface la relación $\log K_{\max} = \frac{-2682}{R} + 17,7203$ en toda la compresión de dichos gases mezclados, en que R es la temperatura de los gases mezclados en grados Kelvin y K_{\max} es mayor que el valor de K determinado por la relación $K = (P_{\text{NH}_3})^2 P_{\text{CO}_2}$, en que
15 P_{NH_3} es la presión parcial de amoniaco calculada como el producto matemático de la fracción molar de amoniaco en los gases mezclados y de la presión total en kilogramos por centímetro cuadrado absolutos y P_{CO_2} es la presión
20 parcial de dióxido de carbono calculada como el producto matemático de la fracción molar de dióxido de carbono en los gases mezclados y de la presión total en kilogramos por centímetro cuadrado absolutos.

25 5.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 3 ó 4, en que el gas de síntesis de nueva aportación contiene impurezas de dióxido de carbono y está a una presión desde aproximadamente 84 kg/cm² manométricos hasta aproximadamente 210 kg/cm² manométricos, y a una temperatura desde aproximadamente 107°C hasta aproximadamente 163°C
30 inmediatamente antes de la mezcla con dicho gas de síntesis



5 sis de recirculación, dicho gas de síntesis de recirculación está a una presión desde aproximadamente 84 kg/cm² manométricos hasta aproximadamente 210 kg/cm² manométricos y a una temperatura desde aproximadamente 29°C hasta aproximadamente 85°C inmediatamente antes de la mezcla -
con dicho gas de síntesis de nueva aportación, y dicho -
gas de síntesis de nueva aportación y dicho gas de síntesis de recirculación son mezclados y comprimidos hasta -
10 una presión final desde aproximadamente 98 kg/cm² manométricos hasta aproximadamente 224 kg/cm² manométricos y a una temperatura final desde aproximadamente 38°C hasta aproximadamente 107°C.

15 6.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 332.835, expedida el 13 de Junio de 1.967 por: " Procedimiento para sintetizar un compuesto químico".

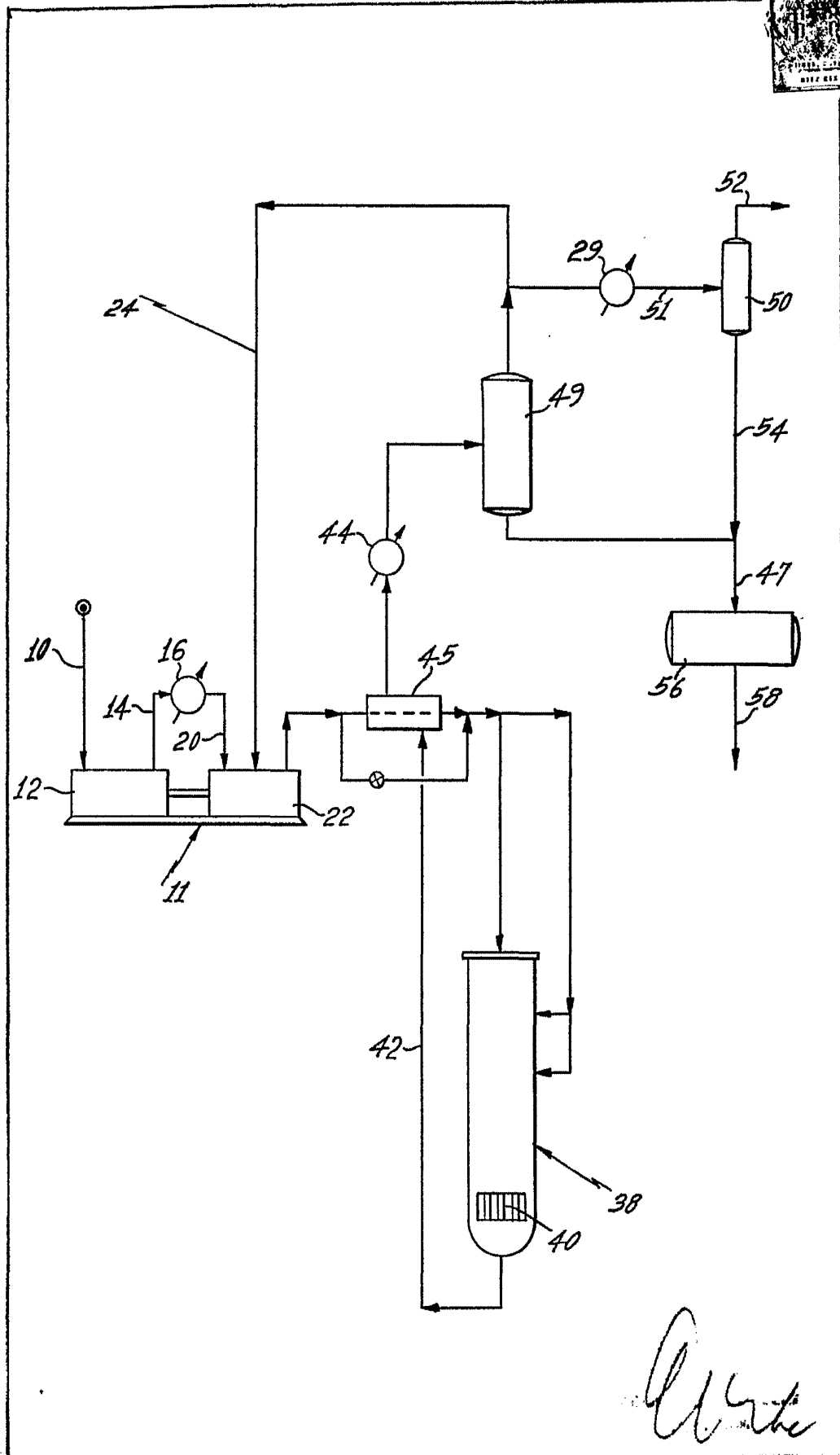
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 18 MAR 1968

P. A.

Alberto de Elzabur
Ingeniero



W. W. Compton, Jr.