



403.461

403461

Nº 403.461

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

FLUOR CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 2500 South Atlantic Boulevard, Los Angeles, California, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE AMONIACO"

=====

Inventor: Marcel J. Bogart

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.
nº 147.408 de fecha 27 mayo 1971.

Int. Cl. ³ : <u>COIC</u>



403461

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a procedimientos para la fabricación de amoníaco y, más particularmente, a procedimientos de este tipo en los cuales se utiliza energía en forma del calor en exceso presente en las corrientes efluentes del reactor de desplazamiento ("shift") de una manera nueva y económica para suministrar la energía requerida de un ciclo de refrigeración por absorción utilizado en vez de refrigeración mecánica para condensar el amoníaco producto. - - - - -

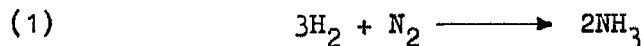
Una ventaja particularmente importante de la invención es el uso económico de solventes físicos orgánicos en vez de absorbentes químicos convencionales tales como carbonato potásico activado para eliminar dióxido de carbono y otros gases ácidos del efluente de desplazamiento antes de ser pasado a los convertidores de amoníaco. Se requiere muy poco calor para regenerar un solvente físico y en cambio se requiere una gran cantidad para regenerar un solvente químico. El contenido térmico de las corrientes efluentes del reactor de desplazamiento, utilizado antes para la regeneración de solventes químicos, queda así disponible para suministrar la energía requerida a un ciclo cerrado de refrigeración por absorción que se utiliza para separar el amoníaco



403461

producto. Además, puede suministrarse refrigeración al sistema de solvente físico según lo que requiera. - - - - -

La síntesis del amoníaco tiene lugar según la reacción



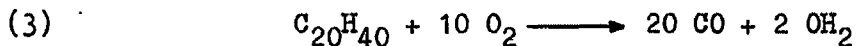
- 5. esto es, se combina hidrógeno con nitrógeno sobre un catalizador adecuado y a temperaturas y presiones elevadas. Debido a que la reacción es de rendimiento relativamente bajo, se realizan muchas pasadas de los reactivos a través de la zona de reacción, separándose el amoníaco producto por condensación desde el hidrógeno y el nitrógeno.
- 10. La refrigeración de los productos gaseosos de la zona de síntesis para separar amoníaco se efectúa por intercambio térmico indirecto con un refrigerante, tal como amoníaco, que circula a través de un sistema que se cicla de líquido a gas para obtener el frío necesario, por ejemplo para permitir la refrigeración del producto gaseoso de la zona de síntesis del amoníaco a entre -15 y +100°F (aprox., -26,11 y 37,77°C), para la condensación, según las presiones de la zona de síntesis. En las plantas o instalaciones convencionales modernas de amoníaco,
- 20. en que se utiliza un absorbente químico de CO₂, se emplea refrigeración por compresión que requiere una substancial entrada de energía para accionar los compresores. Como resultará evidente para las personas familiarizadas con la fabricación de amoníaco a partir de cargas hidrocarbúricas, se genera primero un gas de síntesis según la ecuación
- 25.



403461

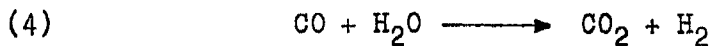


que representa la reformación de metano libre de azufre con vapor de agua, sobre un catalizador adecuado en un reformador primario, o se trabaja con hidrocarburos superiores, por ejemplo por medio de la ecuación



5. que representa la oxidación o gasificación parciales de hidrocarburos de alto punto de ebullición, tales como fuel oil, por reacción con oxígeno de alta pureza, en presencia de vapor de agua, en reactores especiales. - - - - -

10. En el caso de la reformación de hidrocarburos ligeros, se mezcla aire o nitrógeno con el efluente del reformador primario y la mezcla se hace reaccionar en un reformador secundario. El efluente del reformador secundario, una mezcla que comprende H₂O, CO₂, N₂, CO y H₂, se hace entonces reaccionar adicionalmente para efectuar la denominada reacción de desplazamiento agua-gas según la ecuación



15. por lo que se obtiene una mezcla de dióxido de carbono, nitrógeno e hidrógeno. El exceso de vapor de agua se condensa y el CO₂ se elimina del efluente de desplazamiento agua-gas para dejar los reactivos adecuados para la anterior ecuación

20. (1) de reacción, es decir substancialmente H₂ y N₂. - - - -



403461

- La práctica usual ha sido eliminar CO_2 y H_2S , si es que estaban presentes, por medios químicos, típicamente por combinación química con soluciones acuosas de carbonato potásico. Hoy día se conocen para ello cierto número de procesos regenerativos comerciales; el CO_2 y el H_2S se eliminan por combinación química con el carbonato potásico y el carbonato potásico es regenerado para su reutilización por calentamiento de la combinación para extraer CO_2 y H_2S . Es bien conocido que esta técnica requiere una considerable cantidad de calor. En los procesos previamente conocidos de producción de amoníaco, ello no ha sido indebidamente desventajoso dado que hay disponibles grandes cantidades de calor como exceso en varios puntos del proceso, tales como el efluente procedente de los reactores de desplazamiento y que el calor subproducto puede utilizarse económicamente para regenerar el carbonato potásico. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

Técnica anterior

- El estado de la técnica es, como se acaba de indicar, que el contenido de calor en exceso del efluente de desplazamiento se ha utilizado para regenerar reactivos químicos de eliminación de CO_2/H_2S . El uso de solventes físicos orgánicos para eliminar CO_2 se ha practicado ampliamente en otros procesos en que se elimina CO_2 a presiones relativamente altas (700 psig - aprox., $49,21 \text{ kg/cm}^2$ - y superiores). Sin embargo, se ha considerado que tal uso era antieconómico en los procesos de fabricación de amoníaco, debido a que el CO_2 se elimina convencionalmente en instalaciones o plantas
- 20.
 - 25.



403461

de amoníaco a una presión de aproximadamente 400 psig (aprox., 28,12 kg/cm²). Además, la regeneración de solventes físicos orgánicos para el CO₂ se realiza por despresurización y/o

- 5. arrastre con gases inertes del solvente, esto es: no se consume calor en la regeneración, de forma que el calor en exceso de las corrientes de proceso de la planta, como en el efluente de desplazamiento, que es ideal para la regeneración de reactivos químicos, no ha tenido hasta ahora una inmediata utilidad y puede que haya tenido que desecharse, con
- 10. coste considerable. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCION

Es un objetivo principal de la presente invención proporcionar un procedimiento para la fabricación de amoníaco en el cual son económicamente útiles solventes físicos orgánicos para la eliminación de CO₂. Es otro objetivo proporcionar una nueva secuencia de intercambio térmico para reducir las necesidades totales de energía y permitir la utilización eficaz del calor en exceso del efluente del reactor de desplazamiento para substituir la energía utilizada convencionalmente para la refrigeración. - - - - -

- 15.
- 20.

De manera general, en el procedimiento presente para la fabricación de amoníaco, el solvente químico convencional es substituído por un solvente físico orgánico para la eliminación de CO₂ y otros gases ácidos, tales como H₂S, y utiliza eficazmente el calor en exceso por lo que lo hace disponible para regenerar el refrigerante en un sistema de

- 25.



403461

refrigeración por absorción utilizado en vez de la refrigera-
ción mecánica. - - - - -

- Más específicamente, la invención proporciona, en la fabricación de amoníaco por reacción de nitrógeno con hidrógeno obtenido de efluente de desplazamiento, el procedimiento que incluye intercambiar indirectamente el calor del efluente de desplazamiento que contiene hidrógeno con una mezcla refrigerante-solvente que circula en un ciclo cerrado de refrigeración por absorción, absorber dióxido de carbono del efluente con un solvente físico orgánico tal como carbonato de propileno, hacer reaccionar hidrógeno del efluente con nitrógeno en una zona de síntesis de amoníaco e intercambiar indirectamente el calor de los gases de la zona de síntesis con refrigerante del ciclo de refrigeración para separar amoníaco de los mismos. Unas características particulares de una realización del procedimiento incluyen el uso de amoníaco como refrigerante del ciclo y de agua como solvente del mismo y, en otra realización, el uso de agua como refrigerante y de bromuro lítico acuoso como solvente del mismo, empleando efluente de reactor de desplazamiento a una presión superior aproximadamente a 250 psig (aprox., 17,58 kg/cm²), y refrigerando el amoníaco producto a una temperatura de entre aproximadamente -15° y +100°F (aprox., -26,11 y 37,77°C).

- El procedimiento puede incluir además la eliminación de CO₂ y otros gases ácidos del efluente de desplazamiento a una presión superior aproximadamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²). - - - - -

23



403461

- En una realización preferida, el procedimiento incluye generar un efluente de reactor de desplazamiento, por medio de la reformación con vapor de agua de hidrocarburos ligeros o de la oxidación parcial de hidrocarburos pesados,
5. para que contenga hidrógeno, hacer trabajar un ciclo cerrado de refrigeración por absorción de amoníaco-agua que incluye una zona de absorción, una zona de fraccionación adaptada para separar amoníaco del agua y una zona de expansión adaptada para evaporar amoníaco a fin de producir frío, suministrar
 10. la demanda de calor de la zona de fraccionación por medio de intercambio térmico indirecto con el efluente de desplazamiento, separar dióxido de carbono y otros gases ácidos del efluente refrigerado a una presión superior aproximadamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) por absorción con un solvente físico orgánico, por ejemplo carbonato de propileno, hacer reaccionar el hidrógeno del efluente, libre de dióxido de carbono, con nitrógeno en una zona de síntesis de amoníaco para formar amoníaco producto, intercambiar indirectamente el calor del amoníaco producto con amoníaco refrigerante
 15. para condensar el amoníaco producto y devolver el amoníaco refrigerante vaporizado al ciclo cerrado para la regeneración. El amoníaco producto se enfría típicamente a entre -15 y +100°F (aprox., -26,11 y 37,77°C). - - - - -
 - 20.

25. El ciclo cerrado de refrigeración por absorción incluye preferentemente una zona de fraccionación que comprende varias columnas de fraccionación que trabajan a diferentes condiciones de presión y temperatura y conectadas para la circulación en serie para destilaciones a presión y tempe-



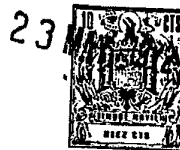
403461

ratura sucesivamente más altas del amoníaco refrigerante absorbido en un solvente. El procedimiento incluye efectuar la fraccionación del refrigerante en dichas varias columnas de fraccionación por rehervido ("reboiling") de los líquidos de las columnas de fraccionación de presión inferior contra una fuente disponible de calor tal como vapor de agua o un vapor de agua del proceso disponible, por ejemplo, a una temperatura inferior que la del efluente de desplazamiento y rehervido de la columna de fraccionación de presión superior contra el efluente de desplazamiento solamente. - - - - -

El procedimiento puede incluir además el uso de efluente de desplazamiento a alta presión, por ejemplo superior aproximadamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²). Para este fin, en una realización de la invención, el procedimiento incluye reformar con vapor de agua una carga hidrocarbúrica a hidrógeno y subproductos a una presión superior aproximadamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) en varios reactores de reformación adiabática dispuestos para la circulación en serie, combinar el efluente de los reactores de reformación con aire para la reformación secundaria y después someter el efluente de los reactores adiabáticos a la reacción de desplazamiento agua-gas a una presión superior aproximadamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) para generar el efluente del reactor de desplazamiento. - - - - -

En una realización específica, la invención incluye con respecto a los mencionados procedimientos para la fabricación de amoníaco, hacer trabajar un ciclo cerrado de re

403461



- frigeración por absorción de amoníaco-agua que comprende una zona de absorción, una zona de fraccionación y una zona de expansión, teniendo la zona de fraccionación una primera columna de fraccionación a presión relativamente inferior, capaz de separar amoníaco y agua por la parte alta y una segunda columna de fraccionación capaz de separar amoníaco substancialmente libre de agua por la parte alta. El funcionamiento del ciclo incluye alimentar lo que sale de la parte alta de la primera columna a la segunda columna y reciclar lo que sale de la parte baja de la segunda columna a la primera columna, calentar la segunda columna por intercambio térmico con el efluente de desplazamiento, vaporizar el producto que sale por la parte alta de la segunda columna en la zona de expansión e intercambiar el calor del producto que sale de la parte alta de la segunda columna, expandido y así refrigerado, con gases de la zona de síntesis para refrigerar el amoníaco producto formado y separarlo, por ejemplo por condensación. Los líquidos de la parte baja de la primera columna pueden también ser calentados con el efluente de desplazamiento y la primera columna puede hacerse trabajar a una presión entre aproximadamente 110 y 250 psig (aprox., 7,73 y 17,58 kg/cm²) y una temperatura de la parte baja de entre aproximadamente 290 y 400°F (aprox., 143,33 y 204,44°C). La segunda columna puede hacerse trabajar a una presión de entre aproximadamente 165 y 300 psig (aprox., 11,55 y 21,09 kg/cm²) y una temperatura de la parte superior de entre aproximadamente 90° y 125°F (aprox., 32,22 y 51,66°C). - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

403461



BREVE DESCRIPCION DE LOS PLANOS

La invención se describirá adicionalmente con respecto a una realización ilustrativa y con relación con los planos anexos, en los cuales: - - - - -

5. La Fig. 1 es un esquema de circulación de un procedimiento de fabricación de amoníaco según la invención, obteniéndose la carga de síntesis del amoníaco a partir de la re-formación de hidrocarburos ligeros; - - - - -

10. La Fig. 2 es un esquema de circulación, similar al de la Fig. 1, de un procedimiento de fabricación de amoníaco, obteniéndose la carga de síntesis del amoníaco de la gasificación de hidrocarburos pesados; - - - - -

15. La Fig. 3 es un esquema de circulación de un ciclo cerrado de refrigeración por absorción de amoníaco que tiene dos fraccionadores que trabajan a temperaturas y presiones relativamente diferentes, según la invención; y - - - - -

La Fig. 4 es un esquema de circulación que representa un aparato para generar un gas de síntesis de amoníaco a alta presión para utilizar en el presente procedimiento. -

20. DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Las expresiones "efluente de desplazamiento" y "efluente del reactor de desplazamiento" se refieren al pro-

403461



ducto que sale de un reactor de desplazamiento agua-gas en el que se generan hidrógeno y CO_2 a partir de vapor de agua y CO como en la ecuación (4). Este efluente puede contener cantidades en trazas de gases nobles y algún hidrocarburo, 5. todos los cuales se eliminan subsiguientemente, así como el CO_2 , dejando el hidrógeno para la reacción con nitrógeno para formar amoníaco. - - - - -

Como se ha indicado anteriormente, la invención ob 10. tiene los beneficios de un sistema de eliminación con solvente físico para CO_2 y otros gases ácidos, tales como H_2S , a partir de efluente de desplazamiento y recupera también el calor subproducto disponible en las corrientes gaseosas de la instalación, particularmente en el efluente de desplazamiento, de manera económica, utilizando este calor para 15. satisfacer las necesidades de refrigeración de la zona de síntesis del amoníaco. En general, esto se logra con el uso de un ciclo cerrado de refrigeración por absorción conectado a la zona de síntesis del amoníaco de forma que los elementos del sistema de refrigeración que consumen calor son alimenta 20. dos con calor procedente de la refrigeración y la condensación de los gases efluentes de desplazamiento, es decir la demanda térmica de la parte de fraccionación del sistema de refrigeración es satisfecha con calor que se halla en exceso en el efluente de desplazamiento. En teoría, podrían utilizarse otras corrientes calientes del proceso disponibles en 25. la instalación como fuente del calor requerido, pero tales corrientes del proceso son generalmente utilizadas en forma más eficaz para otros fines, tales como para elevar el vapor

403461



de agua de alta presión. Se observará que el nivel de temperatura disponible de los gases efluentes de desplazamiento es típicamente demasiado bajo para un uso integrado económico distinto del que tiene lugar en el sistema de refrigeración por absorción o, como se ha expuesto anteriormente, en la regeneración de soluciones de los absorbedores químicos para la eliminación de CO₂ y H₂S. - - - - -

Con referencia a la Fig. 1, una carga de hidrocarburos ligeros que tiene una composición desde metano a nafta se carga en la planta de amoníaco en 1, se hace pasar a través de un pretratador 2 para cualquier acondicionado necesario, tal como la eliminación de azufre, antes de entrar en el reformador primario 3 en donde el hidrocarburo se mezcla con vapor de agua procedente de la tubería 4 y se calienta a temperaturas muy altas conocidas per se, por ejemplo 1.000°F (aprox., 537,7°C) o superior por quemado de combustible procedente de la tubería 5 en una disposición adecuada de horno. Una disposición particularmente ventajosa de reformador primario se ilustra en la Fig. 4 y se describirá posteriormente. El efluente procedente del reformador primario 3 se hace pasar a un reformador secundario 6 en donde aire, precalentado y comprimido en 7, se mezcla con el efluente del reformador primario para suministrar nitrógeno a la corriente del proceso. La conversión de CO a CO₂ se efectúa en el reactor 8 de desplazamiento (cf. la anterior ecuación 4), por lo que el efluente de desplazamiento de la tubería 9 comprende nitrógeno, hidrógeno, vapor de agua y dióxido de carbono con cantidades bastante pequeñas, generalmente inferiores a 1%,

403461



de otros componentes simples. El efluente de desplazamiento se hace pasar por la tubería 9 a través de la unidad 10 de intercambio térmico para el intercambio térmico con el ciclo 12 de refrigeración por absorción a través de tuberías 13 y 14 como se explica posteriormente con respecto a la Fig. 3. El efluente de desplazamiento después del intercambio térmico y de ser refrigerado substancialmente, con condensación de una gran parte de su contenido de vapor de agua, se hace pasar a las primeras etapas (de baja presión) de una zona 15 de compresión, en donde el gas efluente de desplazamiento es comprimido a una presión intermedia para la eliminación de CO₂ por medio de un solvente físico orgánico en un absorbedor 17 y las trazas de impureza se eliminan por medios convencionales, tales como un metanador 19 después del cual se emplea compresión adicional en las últimas etapas de la zona 15 de compresión, para alcanzar una presión adecuada para la conversión a amoníaco en la zona 16 de síntesis desde la cual los gases inertes son purgados a través de la tubería 20. Como se indica, la zona 15 de compresión incluye etapas de compresión progresiva. Es ventajoso cuando el reformador 3 se hace trabajar a presiones del orden de 250 a 700 psig (aprox., 17,58 a 49,21 kg/cm²), es decir inferiores que en la realización del reformador de la Fig. 4, precomprimir el efluente de desplazamiento antes del contacto con el solvente de eliminación de CO₂ como se ha descrito anteriormente. Si la presión del efluente de desplazamiento, sin embargo, es de 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) o superior el efluente puede derivarse a lo largo de la tubería 15a rodeando las primeras

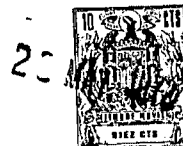
403461



- etapas de compresión y directamente hacia el absorbedor 17 de CO₂. El absorbedor 17 de CO₂ comprende medios para contactar bajo presión el efluente de desplazamiento que contiene CO₂ para la eliminación del CO₂, el H₂S y otros gases ácidos presentes, con solvente físico orgánico tal como carbonato de propileno, metanol, acetona y sulfolano u otro solvente físico orgánico del CO₂ y similares, por ejemplo líquidos orgánicos que contengan oxígeno combinado. La mezcla de CO₂ y de solvente físico se hace pasar a una zona 18 de regeneración de la solución en la cual el CO₂ y los otros gases ácidos se eliminan por despresurización y/o por arrastre por medios convencionales tales como con aire u otro gas inerte, por ejemplo nitrógeno, recuperándose o expulsándose a la atmósfera el CO₂; el solvente empobrecido se devuelve al absorbedor 17 para la reabsorción de CO₂. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

Con referencia a la Fig. 2, se ilustra una disposición adaptada para la fabricación de amoníaco a partir de hidrocarburos pesados tales como fuel oil negro por la vía de oxidación o gasificación parciales. Los hidrocarburos pesados se cargan al sistema de reacción por 201, se combinan con vapor de agua bajo presión en el precalentador 202 calentado por combustible y se hacen pasar al quemador 203 de oxidación parcial en donde se combina oxígeno con la carga para una reacción de descomposición que produce CO, H₂ y algo de CO₂ como en la ecuación (3) anterior. El oxígeno para la reacción de oxidación es proporcionado por una planta de separación de aire que incluye una zona 204 de compresión y un separador 205. El nitrógeno procedente del separador 205 se

- 20.
- 25.



403461

- hace pasar al circuito 16 de síntesis del amoníaco como se describirá. Los productos de reacción procedentes del quemador 203 se hacen pasar a una zona 206 de eliminación de hollín y carbón en que los productos sólidos se separan de los
5. productos gaseosos para su desecho o la utilización de su contenido de carbono. Los productos gaseosos se hacen pasar al reactor 208 de desplazamiento en donde el CO es catalíticamente convertido en CO₂ como se ha descrito anteriormente con respecto a la Fig. 1. El efluente de desplazamiento
10. procedente del reactor 208 en la tubería 209 comprende hidrógeno, vapor de agua y dióxido de carbono con cantidades bastante pequeñas, en general inferiores al 1% en peso, de cualesquiera otros componentes simples. El efluente de desplazamiento se hace pasar por la tubería 209 a través de la
15. unidad 210 de intercambio térmico para el intercambio térmico con el ciclo 12 de refrigeración por absorción a través de las tuberías 213, 214 como se ha explicado anteriormente (cf. Fig. 3) con referencia a las correspondientes tuberías 13,
20. 14 de la Fig. 1. El efluente de desplazamiento, después del intercambio térmico y refrigerado substancialmente con la condensación de una gran parte de su contenido de vapor de agua se hace pasar a una zona 217 de eliminación de los gases ácidos en la cual hay previstos medios para poner en contacto bajo presión el efluente de desplazamiento que contiene
25. CO₂ con un solvente físico orgánico del CO₂, el H₂S y cualquier otro gas ácido presente, tal como los solventes mencionados anteriormente. Los gases ácidos disueltos en el solvente físico se hacen pasar a una zona 218 de regeneración de la solución en la cual los gases se eliminan por des



presurización y/o por arrastre por medios convencionales tales como con aire u otro gas inerte, por ejemplo nitrógeno, recuperándose el CO₂ y el H₂S o descargándose a la atmósfera; el solvente empobrecido es vuelto al absorbedor 217 para su reutilización. - - - - -

5.

El efluente de desplazamiento empobrecido en CO₂ se hace pasar entonces a la unidad 219 en donde pueden eliminarse el metano y los óxidos de carbono residuales, por ejemplo por lavado con nitrógeno líquido, mientras que el nitrógeno para la síntesis del amoníaco se introduce desde el separador 205 de aire. Los componentes gaseosos no deseados pueden evacuarse a la atmósfera como se ilustra. El efluente purificado que comprende el gas de síntesis se alimenta a la unidad 220 de compresión del gas de síntesis y después de la compresión al circuito 16 de síntesis de amoníaco. - - - - -

10.

15.

El circuito 16 de síntesis del amoníaco es común a la vía de reformación por vapor de la Fig. 1 y a la vía de oxidación parcial de la Fig. 2, como lo son las etapas de refrigeración y separación del producto que incluyen los ciclos 12 de refrigeración por absorción. Según ello, con referencia a las realizaciones de las Figs. 1 y 2, el gas de síntesis se hace pasar al interior del circuito 16 de síntesis, en donde un convertidor catalítico de amoníaco de diseño convencional produce amoníaco por medio de la anterior ecuación (1) a temperaturas del orden de 400 a 500°F (aprox., 204,44 a 259,9°C) y a presiones del orden de 1.500 a 10.000 psig (aprox., 105,46 a 703,07 kg/cm²). Sólo una parte de los reac

20.

25.



403461

tivos es convertida en cada pasada a través del convertidor, sacándose hacia el colector 21 el amoníaco producido por condensación desde los otros gases producto de la reacción, hidrógeno y nitrógeno. - - - - -

5. La eliminación por condensación de amoníaco se efectúa refrigerando el producto de la zona de síntesis entre -15 a $+100^{\circ}\text{F}$ (aprox., $-26,11$ a $37,77^{\circ}\text{C}$) y a una presión del orden de 1.500 a 10.000 psig (aprox., $105,46$ a $703,07$ kg/cm^2). La refrigeración se logra por medio de un ciclo
10. de refrigeración por absorción de amoníaco/agua (el amoníaco es el refrigerante y el agua el solvente) que es ilustrativo de los sistemas refrigerantes por absorción que pueden utilizarse en el presente procedimiento. Otro ejemplo de un sistema de refrigeración por absorción es bromuro lítico y agua
15. (el agua es el refrigerante y el bromuro lítico acuoso el solvente) así como otros sistemas que comprendan un refrigerante y un solvente para los mismos. Particularmente, en el extremo inferior de la escala de temperaturas anterior se provee la refrigeración necesaria por evaporación de un
20. refrigerante tal como amoníaco. En los procesos conocidos anteriores el refrigerante es vaporizado por intercambio térmico con el producto de la zona de síntesis y después recomprimido mecánicamente y condensado para reciclarlo como refrigerante líquido. - - - - -
25. Es la eliminación de la necesidad de compresión mecánica del refrigerante y sus desventajas correspondientes de necesidades de energía a que la presente invención se re-



403461

- fiere particularmente en uno de sus aspectos. La presente in
vención utiliza absorción del refrigerante vaporizado en un
solvente adecuado en vez de compresión mecánica para devol-
ver el refrigerante al estado líquido. El presente procedi-
5. miento emplea entonces destilación bajo presión para la sepa-
ración del refrigerante respecto al solvente a fin de propor-
cionar un refrigerante licuado para el reciclo. Se obtiene
fácilmente la refrigeración a diferentes niveles de distinta
temperatura. - - - - -
10. El uso económico del calor de las corrientes gaseo
sas efluentes del reactor de desplazamiento, liberado por re-
frigeración de los gases y condensación de vapor de agua del
efluente, para suministrar la energía necesaria para regene-
rar el refrigerante es una característica peculiar del proce-
15. dimiento presente, junto con la economía resultante de la
eliminación del CO₂ por medio del uso de un solvente físico
orgánico regenerable sin calor. - - - - -
20. En un ciclo convencional de refrigeración por ab-
sorción el ciclo incluye un refrigerador o evaporador en el
cual se vaporiza amoníaco refrigerante condensado para gene-
rar frío. Este frío es transferido a la zona de síntesis pa-
ra el intercambio térmico en la misma con gases producto, pa-
ra condensar el amoníaco producto. El refrigerante vaporiza-
do procedente del evaporador, típicamente a 20°F (aprox.,
25. -6,66°C) y 33 psig (aprox., 2,32 kg/cm²) se hace pasar a un
contactador, un intercambiador térmico refrigerado por agua
o aire, para la mezcla con una corriente de solución acuosa

403461



débil (agua solvente que contiene, por ejemplo, de 0,1 a 10% en peso de refrigerante) para formar una mezcla refrigerante-agua condensada y licuada que contiene de 15 hasta 60% del refrigerante (solución acuosa fuerte). La solución acuosa fuerte se bombea a una columna de fraccionación de diseño convencional que contiene cubetas, rellenos u otros sistemas de contactación de líquido con vapor. - - - - -

5.

El líquido de la parte baja de la columna se rehervie contra corrientes relativamente calientes para destilar el refrigerante. La parte alta de la columna comprende el refrigerante muy puro que se condensa y que se refluye parcialmente, haciéndose pasar el resto a uno o más evaporadores para la generación de frío por vaporización de refrigerante como se acaba de describir. - - - - -

10.

Se observará que no se utiliza compresión mecánica para regenerar el refrigerante en un ciclo de refrigeración por absorción, siendo la única entrada de energía (excepto por lo que se refiere a pequeñas necesidades para el bombeo) el calor para la alimentación de la columna y el rehervidor de la columna para destilar refrigerante. - - - - -

15.

20.

En una realización de la presente invención, se provee el funcionamiento de un ciclo de refrigeración por absorción tal como un ciclo cerrado de absorción de amoníaco totalmente o casi totalmente a partir del calor disponible en el efluente de desplazamiento convencional. Esta realización puede ilustrarse con presiones de efluente de desplaza-

25.

403461



1972

5. miento de por ejemplo 400 psig (aprox., 28,12 kg/cm²), sobre entendiéndose que los principios implicados son aplicables a efluentes de desplazamiento que tengan presiones de 200 a 600 psig (aprox., 14,06 a 42,18 kg/cm²) y superiores y preferentemente de 250 a 500 psig (aprox., 17,58 a 35,15 kg/cm²).

10. En general, esta realización de la invención, ilustrada en la Fig. 3 de los planos utiliza una destilación de refrigerante en dos etapas y con dos presiones a partir del solvente, por ejemplo amoníaco a partir de una mezcla de agua, una etapa de presión relativamente alta, por ejemplo niveles de presiones adecuados para la condensación de amoníaco refrigerante casi puro, a saber de 165 a 300 psig (aprox., 11,55 a 21,09 kg/cm²) según la temperatura del medio refrigerante disponible. La otra etapa de destilación está a presión relativamente inferior, a saber una presión dictada por la temperatura de la fuente térmica, por ejemplo 145 a 170 psig (aprox., 10,15 a 11,95 kg/cm²) en que el efluente de desplazamiento se halla disponible para el uso inicialmente aproximadamente a 450°F (aprox., 232,22°C). En general, la presión de destilación inferior puede ser de entre 110 y 250 psig (aprox., 7,73 y 17,58 kg/cm²). - - - - -

25. Con referencia a la Fig. 3 se representa el mencionado ciclo 12 de refrigeración por absorción. El ciclo 12 en esta realización de la invención incluye uno o más refrigeradores o evaporadores 221 en los cuales se vaporiza amoníaco refrigerante condensado para generar frío. La tubería 231 transfiere el frío a la zona 16 de síntesis (Figs. 1 ó 2) pa



403461

- ra el intercambio térmico en la misma con gases producto de la zona de síntesis, específicamente para condensar amoníaco producto. El amoníaco refrigerante vaporizado procedente del evaporador 221 y otros, típicamente de -25°F (aprox., $-31,66^{\circ}\text{C}$)
5. y 1 psig (aprox., $0,07 \text{ kg/cm}^2$) a $+50^{\circ}\text{F}$ (aprox., 10°C) y 75 psig (aprox., $5,27 \text{ kg/cm}^2$), se hace pasar por la tubería 241 a uno o más contactadores 261, a un intercambiador térmico refrigerado por aire o por agua, para la mezcla con una corriente absorbente de solución acuosa débil procedente de la
10. tubería 251 (0,1 a 10% en peso de amoníaco) para formar una corriente de solución acuosa fuerte que comprende una mezcla de amoníaco y agua condensada y licuada que contiene de 15 a 60% de amoníaco. La mezcla de solución acuosa fuerte, que contiene típicamente de 43% a 55% de amoníaco, se hace pasar
15. por la tubería 271 a través de una cámara de equilibrio 281 y se bombea por medio de la bomba 311 a un fraccionador de presión relativamente inferior, representado a la manera de una columna 50 de destilación, como carga para el mismo por la tubería 301 a través de intercambiadores térmicos 321 y
20. 51 para precalentamiento respectivamente contra lo que sale de la parte baja de la columna 50, constituido por solución acuosa débil, por la tubería 251 y efluente de desplazamiento como se ilustra. La columna 50 de destilación es de diseño convencional comprendiendo dispositivos de contactación vapor-líquido tales como cubetas o rellenos. La columna 50 de
25. destilación a presión inferior puede hacerse trabajar como se indica a presiones de 110 a 250 psig (aprox., 7,73 a $17,58 \text{ kg/cm}^2$) y a temperaturas de la parte baja de 230 a 400°F



403461

- (aprox., 110 a 204,44°C) y preferentemente 290° a 360°F (aprox., 143,33 a 182,22°C). Por ejemplo la columna 50 puede hacerse trabajar con una temperatura de la parte inferior de 342°F (aprox., 172°C) y a una presión de 145 psig (aprox., 10,15 kg/cm²).
5. El circuito 52 del rehervidor de la columna 50 de presión inferior calienta la parte baja de la columna a las temperaturas indicadas por intercambio térmico en el intercambiador 53 contra una corriente relativamente caliente de la tubería 54. En la práctica preferida, se condensa vapor de agua a 150 psig (aprox., 10,54 kg/cm²) o a presión superior o inferior, por ejemplo entre 100 y 250 a 400 psig (aprox., 7,03 y 17,58 a 28,12 kg/cm²) y a temperaturas superiores a 300°F (aprox., 148,88°C) en el intercambiador 53 para proporcionar las demandas térmicas de la columna 50.
10. Este vapor de agua es derivado adecuadamente del horno 101 (Fig. 4) o de otra fuente a alta presión, por ejemplo a 1.500 psig (aprox., 105,46 kg/cm²) y enviado a uno o más accionadores de turbina a por ejemplo 150 psig (aprox., 10,54 kg/cm²). El condensado del vapor de agua procedente del intercambiador
15. 53 se hace salir del sistema por la tubería 55. - - - - -
- 20.

Alternativamente puede suministrarse calor al intercambiador rehervidor 53 por medio de efluente de desplazamiento que entra en el intercambiador por la tubería 56 (líneas de trazos) y que sale del intercambiador por la tubería 57 (líneas de trazos) para el uso adicional en el rehervidor 66 de la columna fraccionadora 58 de presión superior. - - -

25.

La carga o alimentación a la columna fraccionadora

403461



- 58 de alta presión comprende la corriente de la parte alta procedente de la columna 50 de baja presión. La corriente se saca de la columna 50 por la tubería 59, por ejemplo como más de 70% en peso de vapor de amoníaco mezclado con agua a
5. 282°F (aprox., 138,88°C) a través del intercambiador térmico 60 y un refrigerador 61 de agua hacia la cámara 62 de equilibrio a aproximadamente 100°F (aprox., 37,77°C) y entonces se bombea por medio de la bomba 63 por la tubería 64 a través del intercambiador térmico 60 como se ilustra y hacia el interior de la columna 58 en un nivel intermedio de la misma.
10. Puede emplearse si se desea precalentamiento adicional, no ilustrado, de esta corriente. La columna 58 es una torre convencional de destilación que contiene cubetas o rellenos para efectuar un contacto de vapor-líquido. La columna 58 es
15. hecha trabajar adecuadamente a temperaturas de la parte superior de entre 90 y 125°F (aprox., 32,22 y 51,66°C) y a presiones de entre 165 y 300 psig (aprox., 11,55 y 21,09 kg/cm²). En un caso típico, la columna 58 se hace trabajar a 123°F (aprox., 50,55°C) y a una presión de 285 psig (aprox., 19,95
20. kg/cm²) para producir amoníaco de una pureza del 99,9% como parte superior. Los líquidos de la parte inferior de la columna 58, típicamente amoníaco al 20% en peso y que hierven a 318°F (aprox., 158°C) se hacen circular a través del circuito rehervidor 65 que tiene un intercambiador térmico 66.
25. En la práctica preferida, el efluente de desplazamiento intercambiado térmicamente con el ciclo de refrigeración por absorción se halla a una temperatura de entrada de 462°F (aprox., 238°C) y a una presión de 382 psig (aprox., 26,74 kg/cm²) (obsérvese que no se requieren presiones superiores

403461



- a 500 psig (aprox., 35,15 kg/cm²) se intercambia térmicamente inicialmente con los líquidos de la parte baja de la columna 58 de presión superior en el rehervidor 66, se enfría por ejemplo a 370°F (aprox., 187,77°C), se intercambia térmicamente en el intercambiador 51 con la solución acuosa débil de la columna 50 de presión inferior de la tubería 301 y se devuelve a la corriente de efluente de desplazamiento por la tubería 9 a una temperatura de 200° a 265°F (aprox., 93,33 a 129,44°C). Alternativamente, el efluente de desplazamiento puede hacerse pasar por las tuberías 56 y 57 (en trazos discontinuos) al rehervidor 66 y de ahí puede reciclarse. Una corriente que sale de la parte baja y que contiene típicamente aproximadamente 20% en peso de amoníaco se hace pasar desde la columna 58 a lo largo de la tubería 67 hacia la tubería 301 para devolverla al fraccionador 50 de baja presión como carga de reflujo o de recicló. Lo que sale de la parte alta de la columna 58 de presión superior, típicamente a 123°F (aprox., 50,55°C) se condensa en el circuito 68 de reflujo por medio del condensador 69, se devuelve parcialmente a la columna 58 como reflujo por la tubería 380 y el resto se hace pasar por la tubería 381 a un evaporador 221 como refrigerante para el intercambio térmico con y la refrigeración de gases de la zona de síntesis. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las cifras específicas de trabajo dadas anteriormente con referencia a la Fig. 3 son sólo ilustrativas. La volatilidad relativamente alta del amoníaco refrigerante con respecto al agua permite la fácil obtención de una salida de la parte alta que contiene 0,1% de agua o menos. Las presio-

403461



- nes de trabajo de las columnas de destilación están determinadas por la temperatura del medio refrigerante utilizado en los condensadores de la parte alta y la gama de temperatura de los medios de calentamiento utilizados en los rehervidores.
5. El contenido de amoníaco del absorbente de solución acuosa débil (parte baja de la columna 50) no debe ser muy superior a 1% en peso y en general puede ser tan bajo como 0,1% y menos de 10% para el buen funcionamiento, dado que las concentraciones mayores pueden aumentar el coste del funcionamiento debido a los caudales de circulación de líquidos superiores resultantes de solución acuosa débil y fuerte. --
- 10.

- En la generación convencional de gas de síntesis, los gases efluentes de desplazamiento se hallan disponibles típicamente a 450°F (aprox., 232,22°C) o algo más, pero estos gases se enfrían rápidamente a su punto de rocío antes de ceder mucha parte de su contenido térmico. Por ejemplo, en un productor típico de gas de síntesis para una instalación o planta de amoníaco, el reformador primario trabaja a 400 psig (aprox., 28,12 kg/cm²) con la entrada usual de 3 a 4 moles de vapor de agua por átomo de carbono en la carga.
15. La temperatura de salida del reactor de desplazamiento se halla típicamente a 462°F (aprox., 238°C) pero el punto de rocío del efluente de desplazamiento se halla sólo aproximadamente a 350°F (aprox., 176,66°C). La mayor parte de su contenido térmico se halla disponible sólo cuando el efluente se enfría desde su temperatura inferior en tanto es derivado en un gran grado de la condensación gradual del contenido del vapor de agua de esta corriente. - - - - -
20. - - - - -
25. - - - - -

403461



El aumento de temperatura en el efluente de desplazamiento aumentará su punto de rocío y, por lo tanto, la temperatura a la que se libera calor y permite así el funcionamiento de la planta de refrigeración completamente con el calor del gas efluente de desplazamiento. En una realización de la presente invención, se provee un procedimiento para obtener gas de síntesis a presión relativamente alta. Este gas de síntesis contiene hidrógeno y óxidos de carbono que pueden convertirse o "sintetizarse" en productos para los cuales hay una considerable demanda comercial, por ejemplo metanol, hidrógeno, amoníaco y productos de procesos Oxo. Específicamente, en la realización mencionada, adecuada para la fabricación de amoníaco, se genera un gas de síntesis a alta presión que contiene óxidos de carbono e hidrocarburos, se hace pasar a un reformador secundario para la introducción de nitrógeno y entonces a reactores de desplazamiento, a una presión elevada deseada, por ejemplo 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) y superior. La generación de gas de síntesis se realiza a partir de una mezcla de reacción que comprende vapor de agua y vapor de hidrocarburos y por contactación de la mezcla en un reformador primario a temperatura de reacción con una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador sólido, en etapas que incluyen, secuencialmente: - - - - -

(1) calentar la mezcla de reacción en una zona de calentamiento fuera del contacto con el catalizador a la temperatura de reacción, - - - - -

(2) a una presión superior a 150 psig (aprox.,



403461

10,54 kg/cm²) y típicamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²), hacer reaccionar adiabáticamente la mezcla de reacción calentada en una zona de reacción que contiene el catalizador separado de la zona de calentamiento para formar un efluente que contiene gas de síntesis, - - - - -

5.

(3) repetir las etapas (1) y (2) con sucesivos efluentes de la zona de reacción como mezcla de reacción hasta que el vapor de hidrocarburos de los mismos esté agotado substancialmente, y - - - - -

10.

(4) recuperar el gas de síntesis así generado. Las sucesivas etapas de reacción pueden efectuarse en zonas independientes de reacción y las sucesivas etapas de calentamiento en zonas sucesivas de calentamiento y en secuencia alternada. La mezcla de reacción se hace pasar a través de un re-

15.

formador primario que comprende una zona inicial de reacción, una zona intermedia de reacción y una zona final de reacción. La mezcla de reacción alimentada a la zona inicial de reacción se mantiene a una temperatura superior a aproximadamente 750°F (aprox., 398,8°C) y a una presión superior a aproximadamente 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) y el efluente de

20.

la zona inicial de reacción se calienta a una temperatura superior a aproximadamente 900°F (aprox., 482,2°C) antes de ser alimentado a la zona intermedia de reacción. El efluente de la zona intermedia de reacción se calienta a una temperatura superior a 1.400°F (aprox., 759,9°C) antes de ser ali-

25.

mentado a la zona final de reacción. Las temperaturas indicadas de las zonas y la presión indicada de entrada pueden va-

44476

23

403461



- riar dentro de las gamas prescritas, pudiendo ser por ejemplo la temperatura de alimentación de la zona inicial de reacción de entre 750 y 1.000°F (aprox., 398,8 y 537,7°C) y esta presión de zona de reacción de entre 750 y 1.500 psig (aprox., 52,73 y 105,46 kg/cm²).
5. La zona intermedia de reacción que puede comprender varios reactores independientes con etapas de calentamiento intermedias puede tener una carga o alimentación a una temperatura de entre los 900 y 1.400°F (aprox., 482,2 y 759,9°C) y una presión de zona intermedia
 10. entre la de las zonas de reacción inicial y final. En disposiciones preferidas de zonas de reacción y de etapas de calentamiento, la alimentación o carga a cada uno de los sucesivos reactores se realiza a una temperatura superior a la de la alimentación o carga del reactor anterior mientras que
 15. la presión de cada reactor sucesivo es inferior a la del reactor inmediatamente precedente en una cantidad igual a la caída de presión a través del reactor y de los calentadores. En casos típicos el gas de síntesis producto generado contendrá menos de aproximadamente 8 moles por ciento de metano
 20. (sobre una base libre de agua) y será entregado desde el proceso a una presión de 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) o superior. - - - - -

En otro aspecto, el procedimiento mencionado para la generación de gas de síntesis incluye calentar alternadamente y hacer reaccionar adiabáticamente la mezcla de reacción preferentemente mientras se hace avanzar la mezcla de reacción a través de una zona de calentamiento de temperatura gradual progresivamente desde las partes de la zona de

- 25.



403461

temperatura inferior a las de temperatura superior, siendo calentadas por radiación las partes de temperatura superior de la zona y siendo calentadas a partir de las mismas las partes de temperatura inferior por convección desde la parte calentada por radiación. - - - - -

5.

Con referencia a la Fig. 4 de los planos, la disposición descrita del reformador primario para obtener gas de síntesis de alta presión y por lo tanto un efluente de reactor de desplazamiento a una presión relativamente alta se presenta como una disposición alternada de reactores adiabáticos y de serpentines de calentamiento. El horno 101 es una estructura que se extiende verticalmente de material adecuado resistente al calor que tiene una sección 102 de temperatura superior y de calentamiento por radiación y una sección 103 de temperatura inferior y de calentamiento por convección. El horno puede estar también dispuesto horizontalmente. Unos quemadores 104, 104a y 105 están situados en la sección inferior 102 del horno para quemar la mezcla de combustible y aire introducida a través de las tuberías 106, 106a y 106b al horno. Los gases de combustión y otros productos de combustión y sus contenidos térmicos correspondientes se desplazan hacia arriba a través del horno 101 hacia la sección 103 de convección de forma que el interior 107 del horno está calentado a temperaturas progresivamente inferiores por su longitud. El horno 101 puede acabar en una chimenea convencional en 108. - - - - -

10.

15.

20.

25.

Una mezcla de vapor de agua y de vapores de carga



403461

de hidrocarburos se alimenta al horno 101 para calentarla a las temperaturas deseadas y para la reacción catalítica en contacto con una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador adecuado conocido en sí para la conversión del vapor de agua y del vapor de hidrocarburos en óxidos de carbono e hidrógeno. - - - - -

5.

La parte de vapor de agua de la carga comprende vapor de agua recalentado que puede obtenerse utilizando el calor del horno o de algún proceso próximo o de otra fuente.

10.

Si se produce utilizando el horno 101, se obtiene vapor de agua recalentado haciendo pasar agua de carga del hervidor introducida por la tubería 109 a través del serpentín calefactor 110 en el extremo frío 111 del horno, intercambiando adicionalmente calor de la alimentación de agua con una corriente disponible de la tubería 112 en el intercambiador

15.

113 y haciendo pasar desde ahí la corriente por la tubería 114 de nuevo a través del horno, hacia el serpentín calefactor 115 para su vaporización final y salida por la tubería 116. El vapor de agua saturado de la tubería 116 se envía a

20.

un colector 117 de vapor de agua que trabaja a una presión adecuada, por ejemplo 1.500 psig (aprox., 105,46 kg/cm²) como se ha indicado y se hace pasar desde el colector de vapor de agua por la tubería 118 al serpentín recalentador 119 del horno 101. El vapor de agua recalentado a alta presión se ha

25.

ce pasar desde el serpentín calentador 119 del horno por la tubería 120, a, por ejemplo, 1.500 psig (aprox., 105,46 kg/cm²) y 900°F (aprox., 482,2°C) a una primera turbina 121 de expansión en la cual el vapor de agua se expansiona y la ener

403461



5. gía recuperada del mismo y una parte del vapor de agua a 800 psig (aprox., 56,25 kg/cm²) y 700°F (aprox., 371,1°C) se hace pasar por la tubería 122 a través del serpentín calefactor 123 que eleva la temperatura del vapor de agua a 1.000°F (aprox., 537,7°C) en la tubería 124 para combinarlo con los vapores de hidrocarburos que entran en el sistema por la tubería 125, hallándose el vapor de agua de la tubería 124 a una temperatura y una presión adecuadas para iniciar la reacción de reformación. - - - - -

10. Se hace pasar un exceso de vapor de agua por la tubería 126 hacia un segundo expansionador 127 de turbina en el cual su energía se recupera para su utilización en cualquier otra parte, por ejemplo para accionar los compresores de la instalación y el producto agua/vapor de agua se hace pasar a la condensación, al desecho o al reciclado por la tubería 128. - - - - -

20. Los vapores de hidrocarburos de la tubería 125 que comprenden metano e hidrocarburos ligeros, por ejemplo que contienen hasta 6 átomos de carbono, hasta naftas o hidrocarburos superiores o cualquiera de éstos, y a una temperatura de aproximadamente 750°F (aprox., 398,8°C) y una presión de 800 psig (aprox., 56,25 kg/cm²) se mezclan con el vapor de agua recalentado (1.000°F, es decir aprox., 537,7°C) a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) en la tubería 124 en 129. La mezcla de reacción así formada se hace pasar hacia la zona inicial de reacción por la tubería 130. La zona inicial de reacción comprende un recipiente adecuado 131 de cualquier forma

25.

403461



deseada y de material adecuado y que contiene un lecho 131a de catalizador. - - - - -

La reacción de reformación en el reactor 131 y en los demás reactores ilustrados es endotérmica y por ello el

5. efluente de la zona de reacción inicial, que contiene la mezcla de reacción y óxidos de carbono e hidrógeno en una cantidad algo pequeña según las condiciones específicas de reacción, se hace salir del reactor 131 por la tubería 132 a una temperatura reducida, por ejemplo de 920°F (aprox., 493,3°C)

10. y a una presión algo menor debido a la caída de presión a través del lecho 131a de catalizador. - - - - -

El efluente del reactor inicial 131 en la tubería 132 se hace pasar a través de la sección 103 de convección del horno al serpentín calefactor 133 que eleva la temperatura del efluente aproximadamente a 1.100°F (aprox., 593,3°C)

15. para la alimentación a la zona de reacción intermedia. En la realización ilustrada, la zona intermedia de reacción comprende una pluralidad de reactores de los cuales se ilustran cuatro, es decir los reactores 134, 135, 136 y 137. Como se

20. observará a partir de las líneas de trazos de los planos, el número de reactores puede variarse para proporcionar tantas etapas sucesivas de reacción como se desee o se requiera para lograr el agotado substancialmente completo de hidrocarburo, por ejemplo menos de 8 moles por ciento de metano para

25. el gas de síntesis de amoníaco. Típicamente se utilizarán entre 3 y 8 etapas independientes de reacción (reactores) en un reformador primario de gas de síntesis de amoníaco según

40346 f³



- el presente procedimiento. Se provee un serpentín calefactor independiente delante de cada reactor. Así el serpentín calefactor 133 precede al reactor 134, el serpentín calefactor 139 sigue al reactor 134 y precede al reactor 135, el serpentín calefactor 140 sigue al reactor 135 y precede al reactor 136 y el serpentín calefactor 141 sigue al reactor 136 y precede al reactor 137. Se observará que los distintos reactores 134-137 así como el reactor inicial 131 y el reactor final 142 están dispuestos para una conexión de circulación en serie a través de los serpentines calefactores intermedios 133, 139, 140, 141 y 143 con los que alternan y que los serpentines calefactores sucesivos se acercan progresivamente a la sección 102 de calentamiento por radiación del horno 101 en donde están situados quemadores 104, 104a y 105, es decir van acercándose a la fuente térmica común definida por la sección de calor radiante del horno. Según ello, los distintos serpentines calefactores imparten temperaturas progresivamente más altas a los fluidos que los atraviesan a medida que los serpentines calefactores sucesivos bajan de posición dentro del horno 101. Los ascensos típicos de temperatura a través de los serpentines calefactores son de 920 a 1.100°F (aprox., 493,3 a 593,3°C) a través del serpentín calefactor 133 y de 1.490°F a 1.600°F (aprox., 809,9 a 871,1°C) a través del serpentín calefactor 143 que va desde el reactor intermedio 137 al reactor final 142 de la zona de reacción donde el gas de síntesis emerge a típicamente 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) y 1.530°F (aprox., 832,2°C). - - -

El efluente del reformador primario de la tubería

403461



- 144 se hace pasar al reformador secundario 145 en donde el efluente es mezclado con el aire procedente de la tubería 146 que ha sido precalentado en la sección 103 de convección del horno 101 y se hace reaccionar sobre el lecho 145a de catalizador. El gas de síntesis de amoníaco en bruto que contiene vapor de agua, nitrógeno, óxidos de carbono e hidrógeno principalmente se hace pasar entonces por la tubería 147 al reactor de desplazamiento (no ilustrado en la Fig. 4) para la conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono e hidrógeno principalmente. El efluente procedente del reactor de desplazamiento a una presión de 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) o superior y una temperatura de 390°F (aprox., 198,88°C) o superior es una fuente adecuada de calentamiento del rehervidor 53 de la columna de destilación de refrigeración por absorción, es decir tiene un punto de rocío adecuadamente alto (aproximadamente 390°F, es decir aprox., 198,88°C) para un intercambio térmico eficaz con los líquidos de la parte baja de la columna 50 a una temperatura de hasta 380°F (aprox., 193,33°C). - - - - -
20. Es también posible, como alternativa a lo anterior, para rehervir eficazmente los líquidos de la parte baja de la columna emplear fuentes térmicas de temperatura superior en el rehervidor 53. Una instalación de amoníaco alimentada con hidrocarburos tiene varias corrientes internas a temperaturas superiores que las del efluente del reactor de desplazamiento. Sin embargo, su contenido térmico es en general más valioso cuando se utiliza para otros fines como por ejemplo para elevar el vapor de agua a alta presión a utilizar

403461



como energía motriz y para el proceso. El uso de calor a partir de fuentes externas a la instalación de amoníaco provocará usualmente mayores costes del amoníaco producido. - - - -

5. Para fines de comparación se indican a continuación las necesidades estimadas de energía para una instalación de amoníaco de 1.000 toneladas cortas (aprox., 907 Tm)/ día que utiliza: - - - - -

10. (I) Diseño convencional: reformación por vapor de agua a 400 psig (aprox., 28,12 kg/cm²); eliminación de CO₂ por carbonato potásico activado caliente, regenerado por calor a partir del efluente de reactor de desplazamiento y refrigeración total a partir de la compresión mecánica de amoníaco; - - - - -

15. (II) (Ejemplo 1) Fig. 1: reformación por vapor de agua a 400 psig (aprox., 28,12 kg/cm²); eliminación de CO₂ con carbonato de propileno (solvente físico) a 1.400 psig (aprox., 98,43 kg/cm²) refrigeración total por medio del sistema de absorción de amoníaco regenerado por calor a partir del efluente del reactor de desplazamiento; - - - - -

20. (III) (Ejemplo 2) Fig. 1 y Fig. 4: reformación por vapor de agua a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²); eliminación de CO₂ por medio de carbonato de propileno a 1.400 psig (aprox., 98,43 kg/cm²); refrigeración total por medio del sistema de absorción de amoníaco regenerado por calor a partir del efluente del reactor de desplazamiento. - - - - -

25.



1912

403461

- En todos los casos, todas las bombas y compresores principales de la instalación o planta de amoníaco son accionados por turbinas de vapor. Este vapor de agua motor y el vapor de agua requerido para los fines del proceso, es generado completamente a partir del calor subproducto de la instalación. Aparte del combustible para los hornos de la instalación no se introduce energía alguna del exterior (excepto por lo que se refiere a pequeñas cantidades de electricidad para motores de pequeñas bombas) y tampoco sale cantidad alguna.
5. El agua de refrigeración de las distintas necesidades de la instalación es suministrada a partir de una unidad externa. No se utiliza refrigeración por aire en estos ejemplos. - - -

Las necesidades totales pertinentes de energía de la instalación de estos tres casos dan la siguiente comparación: - - - - -

15.

Caso	I	II	III
		Ejemplo 1	Ejemplo 2
Potencia total en caballos de las turbinas de vapor para los compresores y bombas	39.570	34.470	31.380
Régimen de quemado del reformador, 10^6 Btu/h (1 Btu/h ~ 0,07 calorías/segundo)	527	496	477
Combustible de nafta, lb/h (1 lb ~ 0,453 kg)	29.960	26.010	25.370
Vapor generado a 1.500 psig (aprox., 105,46 kg/cm ²) lb/h (1 lb ~ 0,453 kg)	474.600	446.500	452.300
Energía eléctrica consumida, KWH/h	1.290	350	400
Agua de refrigeración, galones/minuto (1 galón ~ 3,78 l)	44.400	38.700	39.300



403461

Las reducidas necesidades de energía de los Casos II y III se reflejan, como podía esperarse, en reducciones tanto en inversiones de capital de la instalación como en coste de fabricación del amoníaco. - - - - -

5. Las reducciones de los costes de inversión de capital de instalación sobre los de la instalación o planta convencional son superiores al 7%, mientras que los costes de fabricación se bajan en un 5% adicional o más. - - - - -

N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento de fabricación de amoníaco, particularmente por reacción de nitrógeno con hidrógeno obtenido de efluente de desplazamiento, caracterizado porque incluye intercambiar indirectamente calor del efluente de desplazamiento que contiene hidrógeno con una mezcla de refrigerante-solvente que circula por un ciclo cerrado de refrigeración por absorción, absorber dióxido de carbono de dicho efluente con un solvente físico orgánico, hacer reaccionar hidrógeno del efluente con nitrógeno en una zona de síntesis de amoníaco para formar amoníaco e intercambiar indirectamente calor de los gases de la zona de síntesis con refrigerante de dicho ciclo de refrigeración para separar amoníaco de

me

14475



403461

los mismos. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho solvente físico orgánico es carbonato de propileno. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el amoníaco es el refrigerante y el agua el solvente de dicho ciclo de refrigeración. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho solvente físico orgánico es carbonato de propileno. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua es el refrigerante y el bromuro lítico acuoso es el solvente de dicho ciclo de refrigeración. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho solvente físico orgánico es carbonato de propileno. - - - - -

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho efluente del reactor de desplazamiento se halla a una presión superior aproximadamente a 250 psig (aprox., 17,58 kg/cm²). - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho amoníaco se refrigera a una temperatura entre aproximadamente -15 y +100°F (aprox., -26,11 y

ME

403461



+37,77°C). - - z - - - - -

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye efectuar una eliminación de CO₂ de dicho efluente a una presión superior aproximadamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²). - - - - -

10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye generar un efluente de reactor de desplazamiento que contiene hidrógeno, hacer trabajar un ciclo cerrado de refrigeración por absorción de amoníaco-agua que incluye una zona de absorción, una zona de fraccionación susceptible de separar amoníaco del agua y una zona de expansión susceptible de evaporar amoníaco para producir frío, suministrar la demanda de calor de la zona de fraccionación por medio de intercambio térmico indirecto con dicho efluente de reactor de desplazamiento, separar dióxido de carbono del efluente refrigerado a una presión superior aproximadamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) por absorción con un solvente físico orgánico, hacer reaccionar el hidrógeno del efluente libre de dióxido de carbono con nitrógeno en una zona de síntesis de amoníaco para formar amoníaco, utilizar amoníaco refrigerante para condensar el amoníaco producto y devolver el amoníaco refrigerante con el que se ha efectuado el intercambio térmico al ciclo cerrado de refrigeración por absorción para su regeneración. - - - - -

25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho solvente físico orgánico es carbona-

me



403461

to de propileno. - - - - -

12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho amoníaco producto se refrigera a entre -15 y +100°F (aprox., -26,11 y +37,77°C). - - - - -

5. 13.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha zona de fraccionación incluye varias columnas de fraccionación que trabajan a diferentes condiciones de presión y temperatura y en conexión para la circulación en serie para destilaciones a presión y a temperatura sucesivamente más altas de dicho amoníaco refrigerante disuelto en el agua solvente. - - - - -

10. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque incluye rehervir los líquidos de las columnas de presión más alta contra solamente dicho efluente de desplazamiento. - - - - -

15. 15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque incluye también rehervir los líquidos de las columnas de presión más baja contra una fuente de calor disponible distinta de dicho efluente de desplazamiento. - - - - -

20. 16.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque incluye hacer trabajar la columna de fraccionación de presión más baja a una temperatura de parte baja entre aproximadamente 290° y 400°F (aprox., 143,33 y 204,44°C) y a una presión entre aproximadamente 110 y 250 psig (aprox., 7,73 y 17,58 kg/cm²). - - - - -

ME

403461²³



5. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, ca-
 racterizado porque incluye hacer trabajar la columna de frac-
 cionación de presión más alta a una temperatura de parte al-
 ta entre aproximadamente 90 y 125°F (aprox., 32,22 y 51,66°C)
 y a una presión entre aproximadamente 165 y 300 psig (aprox.,
 11,55 y 21,09 kg/cm²). - - - - -

10. 18.- Procedimiento según la reivindicación 13, ca-
 racterizado porque la columna de fraccionación de presión
 más baja está prevista para alimentar su parte alta a un ni-
 vel intermedio de la columna de fraccionación de presión más
 alta y hacer trabajar dicha columna de presión más baja a
 una temperatura de la parte baja entre aproximadamente 230°
 y 360°F (aprox., 110 y 182,22°C) y a una presión de entre
 110 y 250 psig (aprox., 7,73 y 17,58 kg/cm²). - - - - -

15. 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, ca-
 racterizado porque dichos líquidos de la parte baja de la co-
 lumna de fraccionación de presión más baja son rehervidos
 contra vapor de agua a una temperatura de aproximadamente
 365°F (aprox., 184,99°C) y a una presión superior a 150 psig
 20. (aprox., 10,54 kg/cm²). - - - - -

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, ca-
 racterizado porque dicho solvente físico orgánico es carbona-
 to de propileno. - - - - -

25. 21.- Procedimiento según la reivindicación 11, ca-
 racterizado porque incluye también efectuar dicha fracciona-

mfe

403461

23 MAR



5. ción en varias columnas de fraccionación que trabajan a presiones sucesivamente más altas, rehervir la mezcla de fraccionación de presión inferior contra vapor de agua a 100-400 psig (aprox., 7,03-28,12 kg/cm²) y rehervir la mezcla de fraccionación de presión más alta contra dicho efluente de desplazamiento. - - - - -

10. 22.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye también reformar por vapor de agua una carga de hidrocarburos a hidrógeno y subproductos a una presión superior aproximadamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) en varios reactores adiabáticos de reformación dispuestos para la circulación en serie y someter el efluente de los reactores adiabáticos a la reacción de desplazamiento agua-gas a una presión superior aproximadamente a 700 psig (aprox., 49,21 kg/cm²) para generar dicho efluente del reactor de desplazamiento. - - - - -

20. 23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque incluye reformar dicha carga de hidrocarburos en dichos reactores adiabáticos y combinar el efluente del reactor de reformación con aire para la reformación secundaria antes de que sufra la reacción de desplazamiento agua-gas. - - - - -

25. 24.- Procedimiento según la reivindicación 1, que incluye generar un efluente de desplazamiento que contiene hidrógeno y CO₂, disolver el CO₂ en un solvente físico orgánico, hacer reaccionar el hidrógeno con nitrógeno para for-

mte

403461²³



- mar amoníaco y refrigerar el amoníaco para determinar su separación, caracterizado porque incluye las etapas de hacer trabajar un ciclo cerrado de refrigeración por absorción de amoníaco-agua que comprende una zona de absorción, una zona
5. de fraccionación y una zona de expansión, teniendo dicha zona de fraccionación una primera columna de fraccionación de presión relativamente baja susceptible de separar amoníaco y agua por la parte alta y residuos por la parte baja con bajo contenido de amoníaco y una segunda columna de fraccionación
10. susceptible de separar por la parte alta amoníaco substancialmente libre de agua, por alimentación de la parte alta de la primera columna a la segunda columna y reciclado de los residuos de la parte baja de la segunda columna a la primera columna, y calentar la segunda columna por intercambio
15. térmico con dicho efluente de desplazamiento, vaporizar el producto de la parte alta de la segunda columna en dicha zona de expansión e intercambiar térmicamente el producto de la parte alta de la segunda columna, expansionado y enfriado, con gases de síntesis para refrigerar el amoníaco producido
20. to formado y separarlo. - - - - -

25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque incluye también calentar dichos líquidos de la parte baja de la primera columna con dicho efluente de desplazamiento. - - - - -

25. 26.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque dicha primera columna se hace trabajar a una presión de entre aproximadamente 110 y 250 psig (aprox.,

mce

23



403461

7,73 y 17,58 kg/cm²) y una temperatura de la parte baja que es de aproximadamente 290° y 400°F (aprox., 143,33 y 204,44°C) y porque dicha segunda columna se hace trabajar a una presión entre aproximadamente 165 y 300 psig (aprox., 11,55 y 21,09 kg/cm²) y una temperatura de la parte alta entre aproximadamente 90° y 125°F (aprox., 32,22 y 51,66°C). - - - - -

5.

27.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE AMONIACO". -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y cinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de tres láminas de dibujos que la ilustran.

10.

BARCELONA, 23 MAYO 1972

P. A. M. CURELL SUÑOL

M. A. Curell Suñol

ME

ma.f.

407164



FIG. 1.

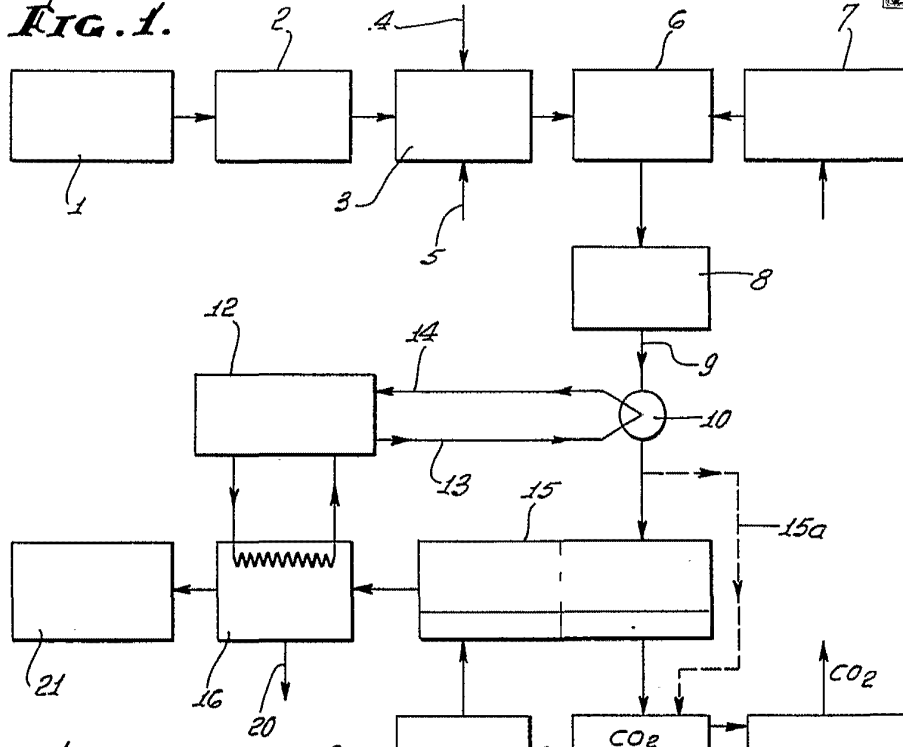
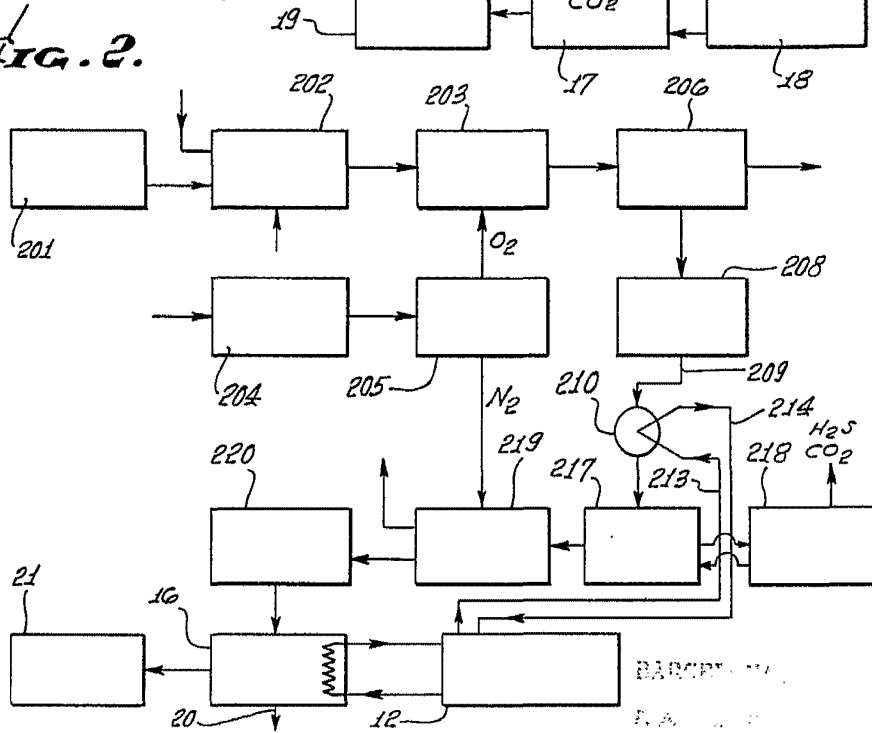


FIG. 2.



DARBY
F.A.

10/1/64



FIG. 3.

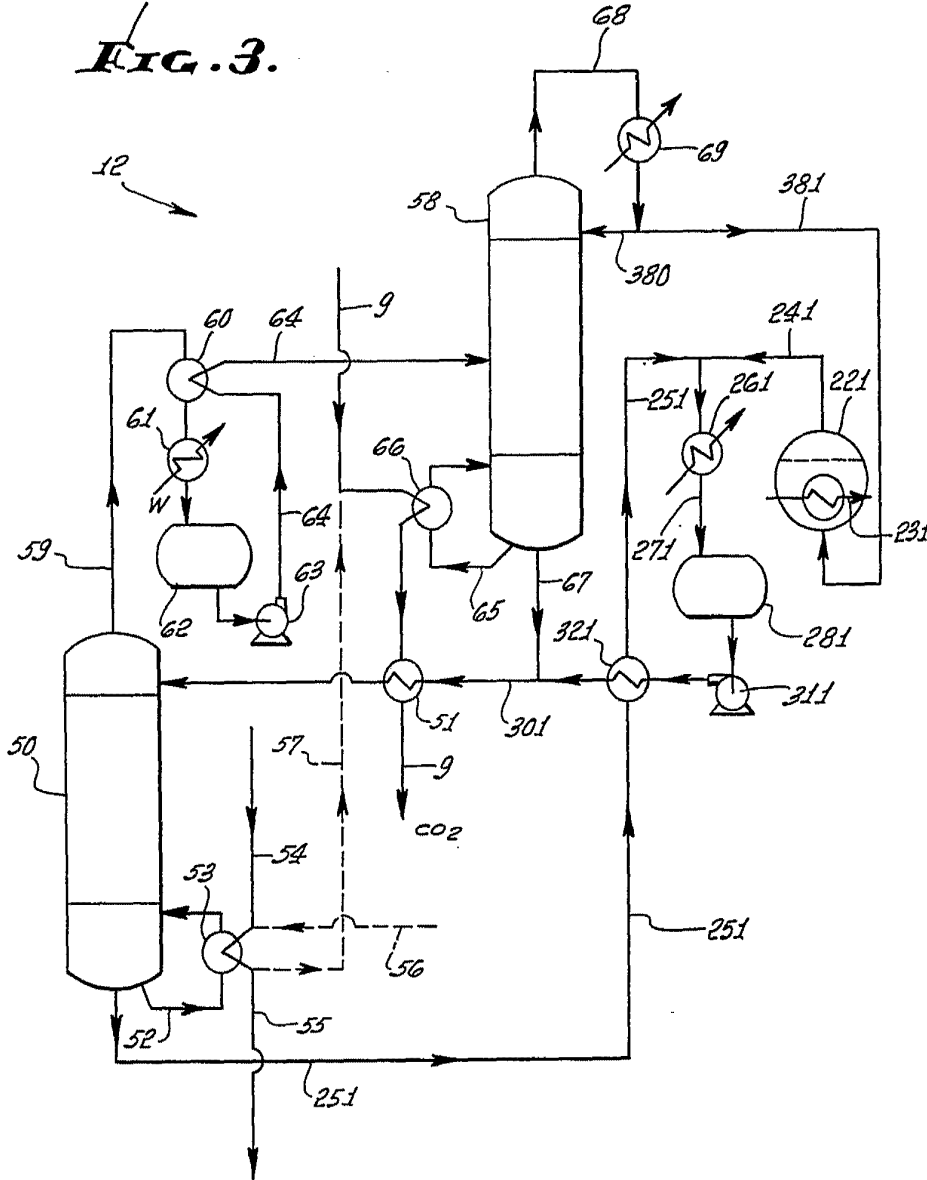
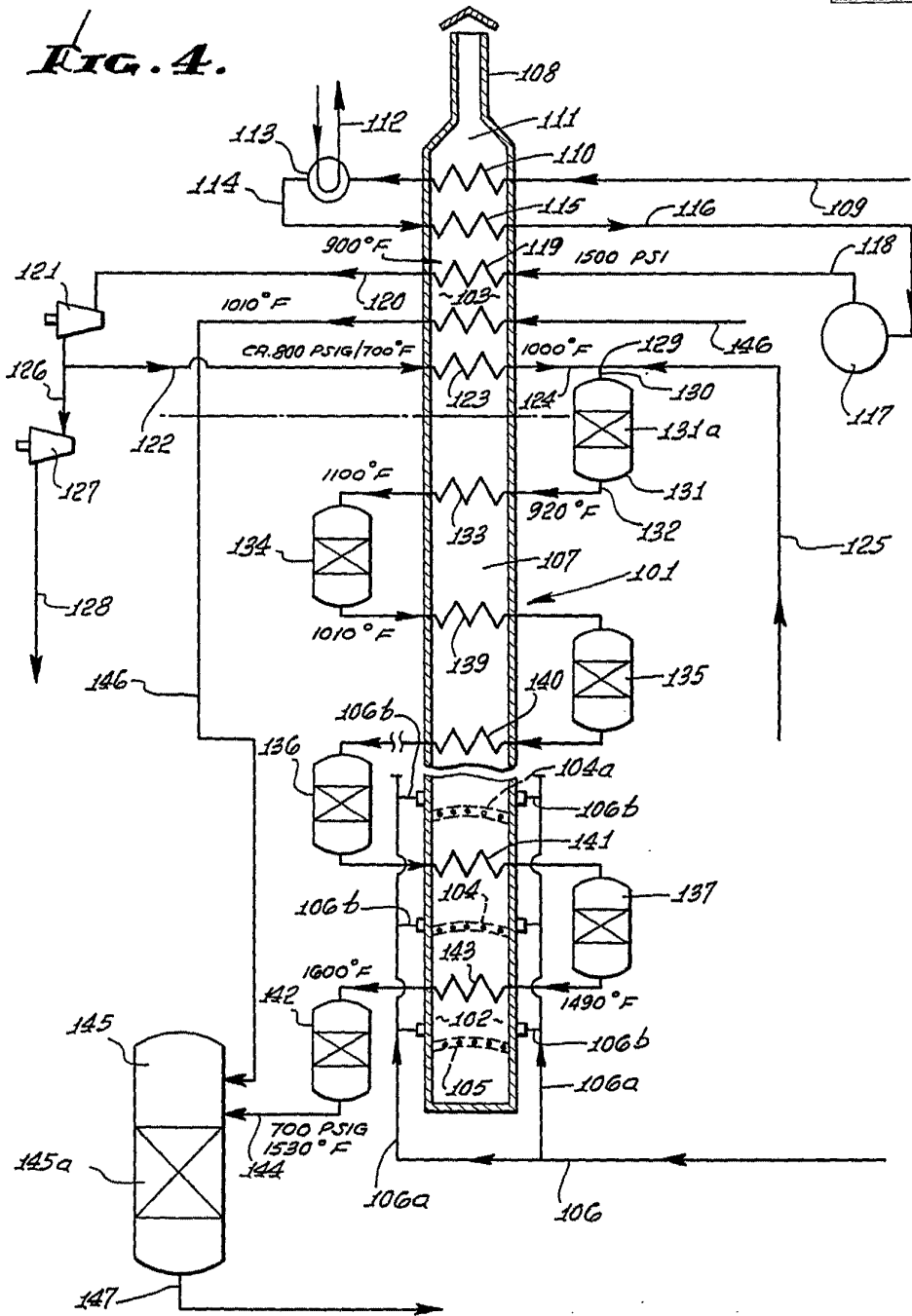




FIG. 4.



139. 140.

139. 140.