



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0920435-0 B1



(22) Data do Depósito: 26/08/2009

(45) Data de Concessão: 28/05/2019

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR GÁS DE SÍNTESE DE AMÔNIA.

(51) Int.Cl.: C01B 3/38; C01B 3/48.

(30) Prioridade Unionista: 02/10/2008 EP 08017372.7.

(73) Titular(es): AMMONIA CASALE S.A..

(72) Inventor(es): FILIPPI, ERMANN0; BADANO, MARCO; SKINNER, GEOFFREY FREDERICK.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009060970 de 26/08/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/037598 de 08/04/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/04/2011

(57) Resumo: "PROCESSO PARA PRODUZIR GÁS DE SÍNTESE DE AMÔNIA" Um processo para produzir gás de síntese de amônia, onde uma matéria-prima de gás natural (10) é reformada em um reformador de vapor primário (12) e em um reformador secundário (14) a uma pressão de pelo menos 35 bar; o singás de produto (16) na saída do reformador secundário é resfriado e submetido a mudança de temperatura média catalítica, convertendo o co em CO2 e H2 ; a jusante de dita mudança de temperatura média, o dióxido de carbono é removido do singás por absorção física.

"PROCESSO PARA PRODUZIR GÁS DE SÍNTESE DE AMÔNIA"

DESCRIÇÃO

Campo da invenção

A invenção se refere à reforma de hidrocarbonetos para
5 a preparação de um gás sintético (gás de síntese) requerido
para a fabricação de amônia.

Técnica Anterior

A preparação de amônia requer um gás de síntese
compreendendo hidrogênio (H_2) e nitrogênio (N_2) em uma
10 razão adequada de 3:1.

É conhecida na técnica a produção de dito gás de
síntese a partir da reforma de uma matéria-prima de
hidrocarboneto (HC). Dita matéria-prima de HC é geralmente
um fonte bruta de hidrogênio e carbono, tal como, por
15 exemplo, metano, gás natural, nafta, GPL (gás de petróleo
liquefeito) ou gás de refinaria e misturas dos mesmos.
Usualmente, a matéria-prima é gás natural ou metano.

Em um processo bem conhecido, hidrocarbonetos
dessulfurizados são misturados com vapor em uma proporção
20 adequada e a mistura resultante é admitida em um reformador
primário a maioria dos hidrocarbonetos na alimentação é
reformada por vapor (convertida) em uma mistura de monóxido
de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio pela passagem
sobre um catalisador adequado a pressões moderadas, no
25 intervalo de 15 a 35 bar, e altas temperaturas no intervalo
de 780°C a 820°C.

Como dita conversão é endotérmica, o catalisador é
contido em uma multiplicidade de tubos catalíticos que são
aquecidos externamente pelo calor de reação fornecido pela
30 combustão de um combustível gasoso com ar. A pressão do
lado de fora dos tubos é normalmente próxima a atmosférica.

O produto de gás saindo do reformador primário é alimentado a um reformador secundário usualmente contendo um catalisador adequado em um leito catalítico e um espaço de reação se sobrepondo ao leito catalítico, recebendo
5 também o reformador secundário um fluxo de ar em uma quantidade controlada para fornecer o nitrogênio requerido para a síntese de amônia a jusante.

O oxigênio reage no espaço de reação acima do leito do catalisador com os componentes combustíveis do gás de
10 produto vindo do reformador primário e o gás de produto combinado resultante entra no leito do catalisador em elevada temperatura.

Durante a passagem para baixo através do catalisador, o metano residual reage endotermicamente com o vapor,
15 resultando em uma típica temperatura de saída do gás de saída do reformador secundário de cerca de 1000°C com mais de 99% dos hidrocarbonetos alimentados convertidos a óxidos de carbono e hidrogênio.

O gás reformado saindo, o reformador secundário é
20 então tipicamente tratado em uma série de equipamentos a jusante para remover óxidos de carbono e obter uma composição de gás adequada para a síntese de amônia (isto é, tendo uma razão molar H_2/N_2 próxima a 3:1). Estes equipamentos incluem pelo menos:

- 25 - Um conversor de mudança de CO de 'alta temperatura' seguido por um conversor de mudança de 'baixa temperatura' onde a maioria do monóxido de carbono (CO) do gás reformado é cataliticamente convertido com vapor não reagido a dióxido de carbono mais um volume
30 adicional de hidrogênio,

- uma coluna de lavagem de CO₂ onde o dióxido de carbono é removido por lavagem do gás com um solvente apropriado tal como uma solução aquosa de uma amina ou de carbonato de potássio, obtendo assim um fluxo de gás compreendendo hidrogênio e nitrogênio em aproximadamente 3:1 de razão molar e traços de metano, óxidos de carbono e argônio,
- um reator de metanação onde os óxidos de carbono residuais são cataliticamente convertidos a metano para evitar o envenenamento do catalisador de síntese de amônia a jusante por compostos contendo oxigênio.

O gás de síntese de amônia é então obtido a baixa pressão, tipicamente 15-25 bar, e é comprimido para atingir a pressão do *loop* de síntese de amônia, geralmente no intervalo de 80 a 300 bar e tipicamente cerca de 150 bar.

A baixa pressão do gás de síntese de saída é uma desvantagem do processo, como uma grande seção de compressão é requerida. Também outros equipamentos tais como a tubulação são maiores, e conseqüentemente mais caros, devido a esta pressão relativamente baixa.

Outra desvantagem é que a proporção de vapor em relação a carbono no reformador primário precisa ser mantida ao longo de um certo limite mais baixo, usualmente cerca de 2,7. Isto é porque em uma baixa proporção SC, o catalisador de conversores de mudança de CO de 'alta temperatura' convencionais sofreriam redução excessiva e subprodutos indesejados da síntese Fischer-Tropsch. Uma alta proporção de SC, no entanto, significa que mais taxa de fluxo passa através do reformador primário e, conseqüentemente, o reformador primário é maior e mais caro para uma dada taxa de produção ou, de modo inverso, o

impulso da taxa de produção é limitado pelo tamanho do reformador.

Uma desvantagem adicional é que a mudança de CO a CO₂ e a subsequente remoção de CO₂ são geralmente etapas de processo caras. Em particular, o processo químico supracitado de remoção de CO₂, baseado na reação com amina ou carbonato de potássio, necessita uma grande quantidade de calor e, conseqüentemente, é outra razão para manter uma proporção de SC alta. Um fluxo de gás com uma proporção de SC mais baixa não permitiria fornecer o calor necessário para a remoção química de CO₂.

Sumário da invenção

O problema fundamental da presente invenção é superar as desvantagens acima.

Este problema é resolvido por um processo para produzir gás de síntese de amônia a partir de uma matéria-prima contendo hidrocarbonetos, compreendendo as etapas de reforma a vapor de dita matéria-prima contendo hidrocarbonetos em um reformador primário, obtendo uma corrente de gás parcialmente reformado, e reforma secundária de dita corrente de gás parcialmente reformado em um reformador secundário, operando com ar em excesso, o processo sendo caracterizado por:

- a reforma primária e a reforma secundária serem operadas a uma pressão de pelo menos 35 bar;
- o gás de síntese na saída da reforma secundária ser resfriado e submetido a mudança de temperatura média catalítica, convertendo o CO em CO₂ e H₂, e
- a jusante da dita mudança de temperatura média, o gás de síntese ser submetido à remoção de CO₂ por absorção física.

De acordo com uma modalidade preferida, a mudança de temperatura média é realizada em condições isotérmicas, preferivelmente em uma temperatura substancialmente constante no intervalo 220-320°C. Em uma modalidade mais

5 preferida, a mudança de temperatura média é realizada em um catalisador a base de cobre em uma temperatura substancialmente constante no intervalo 220-320°C.

Em um aspecto adicional da invenção, o gás de síntese parcialmente reformado na saída do reformador primário tem

10 uma temperatura relativamente baixa, menor que 750°C e preferivelmente no intervalo de 650 - 750°C.

A invenção permite manter uma proporção de vapor em relação a carbono (SC) no reformador primário significativamente mais baixa que na técnica anterior. Em

15 uma modalidade preferida, a proporção de SC no reformador primário é menor que 2,7.

De acordo com outro aspecto da invenção, uma mudança de temperatura baixa adicional (LTS) é realizada a jusante da mudança de temperatura média (MTS). Consequentemente, o

20 gás de síntese na saída do reator de MTS é resfriado em seguida e enviado a um reator de LTS, que é por si mesmo convencional, para maximizar a conversão de CO em CO₂ e H₂. O gás de síntese na saída do reator de LTS é então resfriado e enviado à remoção de CO₂.

25 A remoção de CO₂ é realizada preferivelmente com metanol ou um composto orgânico (por exemplo, éteres de dimetila de polietilenoglicol) como solvente. A remoção de CO₂ é realizada, por exemplo, com o processo conhecido sob o nome comercial Rectisol, ou o processo conhecido sob o

30 nome comercial Selexol. Ambos estes processos usam um solvente físico para remover o dióxido de carbono da

corrente de gás de síntese. Outro processo equivalente, no entanto, pode ser usado.

O reformador primário é usualmente equipado com uma pluralidade de tubos catalíticos aquecidos, e a pressão de
5 operação em ditos tubos catalíticos é preferivelmente 40 a 100 bar, o mais preferível 60 a 80 bar. Por exemplo, os tubos catalíticos de diâmetro interno convencional de cerca de 100 mm e espessura de parede de 10-12 mm podem operar, de acordo com a invenção, a 60 bar de pressão e 750°C de
10 temperatura de saída, mostrando uma vida útil de cerca de 100.000 horas.

O excesso de ar na reforma secundária está compreendido no intervalo de 15% a 100%, preferivelmente de 20% a 40%, sobre a quantidade de ar necessária para
15 produzir o conteúdo de nitrogênio requerido para síntese de amônia. O uso de ar em excesso permite efetivamente converter os hidrocarbonetos (em particular metano) contidos no gás de saída do reformador primário (o conteúdo de hidrocarboneto sendo aumentado como um resultado tanto
20 da pressão aumentada como da temperatura reduzida no reformador primário) no espaço acima do leito catalítico da reforma secundária para produzir óxidos de carbono e vapor, obtendo assim um gás de produto em elevada temperatura.

Um objeto da invenção é também um aparelho para a
25 produção de gás de síntese de amônia, adaptado para operar de acordo com o processo acima e compreendendo um reformador primário, um reformador secundário e pelo menos um reator de mudança de temperatura média recebendo o gás de síntese do reformador secundário, e uma unidade de
30 remoção de CO₂ adequada a jusante de dito reator de mudança de temperatura média e operando por absorção física.

Um objeto adicional da invenção é a renovação da extremidade frontal de uma planta de amônia. Como um exemplo, a renovação de uma extremidade frontal convencional é caracterizada pela provisão de pelo menos um reator de mudança de temperatura média e uma unidade de remoção de CO₂ a jusante de dito reator de mudança de temperatura média, dita unidade de remoção de CO₂ sendo adaptada para operar por absorção física.

A invenção tem a vantagem de que o reator de MTS pode operar em uma proporção de SC mais baixa que os reatores de mudança de temperatura alta convencionais, uma vez que o catalisador a base de cobre não sofre as desvantagens de redução excessiva e síntese de Fischer-Tropsch. A proporção de SC mais baixa significa uma taxa de fluxo mais baixa no reformador primário para uma dada produção de gás de síntese; como uma consequência o reformador por si mesmo é menor, menos caro e requer menos energia que na técnica anterior. O reator isotérmico é uma vantagem adicional, mantendo o leito catalítico de MTS em uma temperatura relativamente baixa (220-320°C) onde a eficiência máxima é obtida.

A remoção de CO₂ com um solvente físico ao invés de um químico é sinérgica com a alta pressão e a baixa proporção de SC nos reformadores. De fato, dito processo de remoção de CO₂ requer menos calor que o processo químico, sendo assim adequado para uma proporção de SC baixa, e a eficiência é proporcional à pressão parcial do CO₂ no gás de síntese, sendo assim adequado para a reforma em alta pressão inventiva.

Outra vantagem de operar em uma alta pressão é que é possível empregar equipamentos menores e menos caros para

comprimir o gás de síntese final à pressão requerida para a conversão em amônia em um *loop* de síntese de uma planta de amônia. Além disso, a energia requerida para esta compressão é reduzida uma vez que o gás de síntese final já é obtido com uma alta pressão na saída do processo de reforma. Portanto, uma redução do consumo de energia na planta de amônia empregando gás de síntese em alta pressão obtido de acordo com a invenção pode também ser alcançada.

As características e vantagens da invenção resultarão adicionalmente da seguinte descrição de uma modalidade da mesma dada por meio de exemplo não limitativo com referência ao desenho anexo.

Breve descrição das figuras

A Figura 1 é um diagrama de blocos da extremidade frontal de uma planta de síntese de amônia, de acordo com a invenção.

Descrição detalhada de uma modalidade preferida

Em referência à Fig. 1, uma mistura de uma matéria-prima de gás natural dessulfurizada 10 e vapor 11 é pré-aquecida em um pré-aquecedor 26 e reagida em um reformador de vapor primário 12, produzindo uma corrente de gás parcialmente reformado 13, preferivelmente a uma pressão de 60 a 80 bar e uma temperatura de cerca de 750°C.

Dito gás parcialmente reformado 13 é tratado adicionalmente em um reformador secundário 14, operando com excesso de ar devido a uma entrada 15 de ar, oxigênio ou ar enriquecido com oxigênio.

O reformador primário 12, por exemplo, compreende uma pluralidade de tubos (não mostrado) preenchida com um catalisador adequado, por si mesmo convencional, que é externamente aquecida através de um fluido de troca de

calor. O reformador secundário 14 inclui, por exemplo, um leito catalítico de um catalisador adequado (por exemplo, um catalisador a base de níquel) e um espaço de reação sobreposto, onde o oxigênio alimentado ao reformador secundário 14, via a corrente de ar 15, reage com o gás parcialmente reformado 13.

A corrente de gás 16 do reformador secundário 14, usualmente em uma temperatura de cerca de 1000°C, é então resfriada em um trocador de calor 17, até 220 - 320°C (corrente 18), e enviada a um reator de mudança de temperatura média (MTS) 19.

O reator de MTS 19 é um reator catalítico isotérmico, compreendendo um leito catalítico a base de cobre e um trocador de calor interno imerso no leito catalítico e adaptado para manter a temperatura de reação em um intervalo pré-determinado.

A jusante do reator de MTS 19, o gás de síntese 20 pode ser tratado adicionalmente em um reator de mudança de temperatura baixa (LTS) opcional 21, para maximizar a conversão do CO.

O gás de síntese na saída do reator de MTS 19 ou - se for proporcionado - do reator de LTS 21, é resfriado adicionalmente em um trocador de calor 22 e a corrente de gás de síntese resfriada 23 é enviada a uma unidade de remoção de CO₂ 24. Esta unidade 24 remove o dióxido de carbono com um solvente físico, por exemplo, com o conhecido processo Rectisol ou Selexol, ou outro processo equivalente.

O gás de síntese 25 de dita unidade de remoção de CO₂ é tratado adicionalmente em um metanador onde os óxidos de carbono residuais são cataliticamente convertidos a metano,

e em uma seção criogênica para a remoção criogênica de nitrogênio em excesso, metano e inertes. A produção da seção criogênica é gás de síntese de amônia contendo hidrogênio e nitrogênio na requerida proporção molar de 3:1.

Deve ser notado que, devido à alta pressão de operação do reformador 12 e todos os equipamentos a jusante, a corrente 25 está disponível em alta pressão e conseqüentemente, após as etapas de metanação e purificação criogênica, existe uma economia substancial de energia na compressão de gás de síntese. Em algumas aplicações, o gás de síntese da seção criogênica pode ser diretamente alimentado ao *loop* de síntese de amônia.

No exemplo da Fig. 1, todo o gás natural alimentado é fornecido ao reformador primário 12; em outra modalidade da invenção (não mostrada), uma porção da matéria-prima de gás natural é alimentada ao reformador secundário 14.

Deve ser notado que a Fig. 1 está simplificada, não mostrando equipamentos auxiliares tais como válvulas, etc., que podem ser proporcionados de acordo com as necessidades. Claro, um técnico no assunto pode trazer numerosas modificações e alternativas ao processo de acordo com a invenção, todas as quais estão cobertas pelo escopo de proteção das seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir gás de síntese de amônia a partir de uma matéria-prima contendo hidrocarbonetos (10), o processo compreendendo as etapas de reforma a vapor de dita matéria-prima contendo hidrocarbonetos em um reformador primário (12), em que toda a matéria-prima (10) é fornecida ao dito reformador primário (12), obtendo uma corrente de gás parcialmente reformado (13), e reforma secundária da dita corrente de gás parcialmente reformado em um reformador secundário (14), operando com ar em excesso, o processo sendo **caracterizado** por:

- a reforma primária e a reforma secundária serem operadas a uma pressão de pelo menos 35 bar;

- o gás de síntese de produto (16) na saída da reforma secundária ser resfriado e submetido a mudança de temperatura média catalítica, convertendo CO em CO₂ e H₂, a dita mudança de temperatura média sendo realizada em um catalisador a base de cobre em uma temperatura substancialmente constante no intervalo de 220°C a 320°C;

- a jusante da dita mudança de temperatura média, o CO₂ ser removido do gás de síntese por absorção física;

- em que a razão de vapor - carbono (SC) no reformador primário (12) é menor que 2,7.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo gás de síntese parcialmente reformado (13) na saída do reformador primário (12) ter uma temperatura no intervalo de 650°C a 750°C.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** por uma mudança de temperatura baixa adicional ser realizada na corrente de

gás de síntese (20) a jusante da mudança de temperatura média.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado** pelo CO₂ ser
5 removido usando metanol, como um solvente, ou um solvente orgânico.

