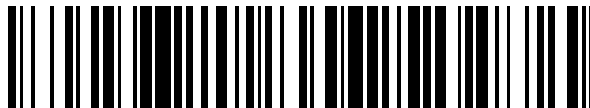


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 494**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/48 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2015 E 15400030 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **05.01.2022 EP 3115336**

54 Título: **Procedimiento e instalación para el enfriamiento de gas de síntesis**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
28.04.2022

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75 quai d'Orsay
75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CHEN, YUE y
TADIELLO, JEAN-PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 669 494 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento e instalación para el enfriamiento de gas de síntesis

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento y a una instalación para el enfriamiento de un gas de síntesis generado mediante reformado catalítico con vapor de un gas de alimentación que contiene hidrocarburos y mediante una conversión catalítica de monóxido de carbono subsiguiente, bajo separación del condensado acuoso producido en este proceso, en donde el enfriamiento se realiza haciendo que el gas atraviese varias etapas de enfriamiento conectadas en serie, en donde el enfriamiento comprende el intercambio de calor con el gas de alimentación, con agua de alimentación de caldera desgasificada y sin desgasificar, para generar el vapor necesario para el reformado con vapor, y con aire ambiente y en donde se separa del gas el condensado producido después de la última etapa de enfriamiento y se descarga el gas para su posterior tratamiento.

Estado actual de la técnica

15 Los procedimientos para generar gas de síntesis que contiene hidrógeno y monóxido de carbono mediante reformado catalítico con vapor de un gas de alimentación que contiene hidrocarburos ya son conocidos y se describen por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, vol. 15, Gas Production, capítulo 2. En este contexto, los gases de alimentación, un gas que contiene hidrocarburos, como por ejemplo gas natural y vapor de agua, se conducen bajo presión elevada, por ejemplo 20 a 35 bares, y a altas temperaturas, por ejemplo 800 a 950 °C, a través de unos tubos de reactor calentados desde el exterior y llenos de catalizador. En este proceso, los gases de alimentación se transforman en gas de síntesis rico en hidrógeno y monóxido de carbono. Un reactor de este tipo se denomina frecuentemente SMR y el procedimiento se denomina procedimiento SMR, como abreviatura de *Steam-Methane-Reformer* (reformador de metano con vapor). Para la rentabilidad del procedimiento es muy importante llevar a cabo un intercambio de calor lo más eficaz posible entre el gas de síntesis que sale del SMR y los gases de alimentación.

25 Una vez que el gas de síntesis generado ha abandonado el SMR, se enfría mediante un intercambio de calor con agua de alimentación de caldera. En este proceso, el agua de alimentación de caldera se evapora. El vapor se utiliza como vapor de alimentación para el procedimiento SMR y el vapor excedente se descarga como, así llamado, vapor de exportación para la utilización fuera del procedimiento SMR. Cuando se ha de generar como producto final del procedimiento SMR un gas de síntesis compuesto exclusivamente de hidrógeno, entonces el gas de síntesis se trata a continuación en una instalación para la conversión catalítica, en la que el monóxido de carbono se transforma con vapor de agua en hidrógeno y dióxido de carbono. Esta conversión se describe en el volumen de Ullmann anteriormente mencionado, en las páginas 382 y sig.

30 El procedimiento según la invención se refiere al enfriamiento posterior, subsiguiente a los pasos hasta ahora descritos, del gas de síntesis.

35 En este contexto, el gas de síntesis se enfría posteriormente en primer lugar mediante un intercambio de calor con el gas de alimentación que contiene hidrocarburos. A continuación, se realiza un enfriamiento adicional mediante un intercambio de calor con agua de alimentación de caldera desgasificada, que a continuación se alimenta al evaporador, después mediante calentamiento de la instalación de desgasificación de agua de alimentación de caldera y para el precalentamiento del agua de alimentación de caldera fresca, antes de su introducción en la instalación de desgasificación. La desgasificación se realiza por medios puramente físicos mediante un calentamiento del agua de alimentación de caldera. A continuación, el gas de síntesis se enfría, mediante un refrigerador por aire y luego mediante un refrigerador que funciona con agua de refrigeración, hasta casi la temperatura ambiente. Entonces, en un separador de condensados, se separa del gas de síntesis el condensado formado en las etapas de enfriamiento precedentes, y se conduce el gas de síntesis a su tratamiento posterior. El condensado se utiliza de forma interna en el procedimiento para generar vapor. Dependiendo de la pureza del condensado y de los requisitos de pureza que haya de satisfacer el vapor de exportación, bien se mantiene separado del agua de alimentación de caldera fresca, bien se evapora en un evaporador separado para obtener vapor de alimentación o bien se conduce a la instalación de desgasificación de agua de alimentación de caldera y se mezcla en ésta con el agua de alimentación de caldera fresca.

45 Una desventaja de este procedimiento según el estado actual de la técnica es que el condensado se separa del gas de síntesis a temperatura ambiente y en consecuencia ha de emplearse mucha energía térmica para su calentamiento hasta la evaporación.

Descripción de la invención

50 Por lo tanto, el objetivo de la invención es poner a disposición un procedimiento en el que haya de emplearse menos energía térmica para el calentamiento del condensado.

El objetivo se logra mediante la invención según las características de la reivindicación 1:

55

Procedimiento según la invención:

5 Procedimiento para el enfriamiento de un gas de síntesis generado mediante reformado catalítico con vapor de un gas de alimentación que contiene hidrocarburos, gas de síntesis que se ha enfriado mediante un intercambio de calor con agua de alimentación de caldera para su transformación en vapor, bajo separación del condensado acuoso producido en este proceso, y se ha tratado en una instalación para la conversión catalítica de monóxido de carbono con vapor de agua en hidrógeno y dióxido de carbono, en donde el enfriamiento se realiza haciendo que el gas atraviese varias etapas de enfriamiento conectadas en serie y comprende el intercambio de calor con el gas de alimentación, con agua de alimentación de caldera desgasificada y sin desgasificar, para generar el vapor necesario para el reformado con vapor, y con aire ambiente y en donde se separa del gas el condensado enfriado producido después de la última etapa de enfriamiento y se descarga el gas para su posterior tratamiento, en donde al menos después de una etapa de enfriamiento adicional precedente a la última etapa de enfriamiento, se separa del gas un condensado acuoso caliente adicional. Según la invención está previsto que en la dirección de flujo del gas de síntesis, la primera etapa de enfriamiento se realiza mediante intercambio de calor con el gas de alimentación, la segunda etapa se realiza mediante intercambio de calor con agua de alimentación de caldera desgasificada, la tercera etapa se realiza mediante intercambio de calor con el aire ambiente por medio de un refrigerador por aire y la última etapa se realiza mediante intercambio de calor con el agua de alimentación de caldera no desgasificada y que el condensado acuoso caliente se separa del gas de síntesis después del intercambio de calor con el aire ambiente.

Instalación según la invención:

20 A la parte del condensado que se separa del gas de síntesis ya antes de la última etapa de enfriamiento se le extrae menos energía térmica y, en consecuencia, se requiere menos energía térmica para su calentamiento. Mediante este orden de las etapas de enfriamiento, la energía térmica contenida en el gas de síntesis se transmite eficazmente a las corrientes de alimentación de gas y agua. El orden de las etapas de enfriamiento puede adaptarse a las condiciones límites respectivamente existentes en el caso individual de la instalación que se haya de planificar y explotar. El condensado acuoso caliente se separa del gas de síntesis después del intercambio de calor con el aire ambiente. En este punto, el condensado se ha enfriado en tal medida que puede reutilizarse y bombearse sin un gasto técnico demasiado grande. Además, la cantidad de condensado producido y su temperatura son en este punto suficientemente altas para ahorrar en una medida económicamente interesante energía para el enfriamiento y el recalentamiento del condensado.

Configuraciones preferidas de la invención

30 Una configuración especial de la invención está caracterizada por que toda el agua de refrigeración utilizada para el enfriamiento del gas de síntesis se utiliza a continuación como agua de alimentación de caldera. El condensado caliente separado según la invención no se enfría. De este modo puede suprimirse el intercambiador de calor que funciona con agua de refrigeración utilizado según el estado actual de la técnica para enfriar el gas de síntesis hasta la temperatura ambiente. Eventualmente es necesaria una ligera adaptación del intercambiador de calor precedente. 35 El prescindir de la utilización de agua de refrigeración, que no se utiliza como agua de alimentación de caldera y por lo tanto sirve para generar vapor, es muy ventajoso especialmente en las instalaciones situadas en países áridos. Además, se suprimen los costes y la necesidad de espacio del circuito de agua de refrigeración, así como de las bombas y de una torre de refrigeración.

40 Otra configuración especial de la invención está caracterizada por que los dos condensados separados del gas de síntesis se alimentan a la desgasificación de agua de alimentación de caldera y en este punto se reúnen con agua de alimentación de caldera fresca, precalentada mediante un intercambio de calor con el gas de síntesis. En este modo de proceder se acepta que las impurezas con las que el condensado está siempre cargado lleguen al agua de alimentación de caldera y, por lo tanto, también al vapor de exportación generado. Esto es posible sólo si el uso del vapor de exportación lo permite. La ventaja de este modo de proceder consiste en que se suprime una generación separada de vapor sólo a partir de condensado y de este modo se ahorran costes y espacio. 45

Otra configuración especial de la invención está caracterizada por que la energía térmica para la desgasificación del agua de alimentación de caldera se suministra al menos en parte mediante un intercambio de calor del agua de alimentación de caldera que se halla en el desgasificador con el gas de síntesis que se ha de enfriar. En esta variante, el agua de alimentación de caldera es calentada no sólo antes y después de la desgasificación mediante el gas de síntesis, sino también durante la desgasificación. Esto es una alternativa a calentar el agua de alimentación de caldera durante la desgasificación mediante la alimentación de vapor generado internamente en el proceso. 50

Ejemplo de realización

De la siguiente descripción de un ejemplo de realización y numérico y del dibujo se desprenden otras características, ventajas y posibilidades de aplicación de la invención.

55 A continuación, se explica el procedimiento según la invención por medio de los dibujos Fig. 1 y 2. Muestran:

Fig. 1 y Fig. 2 en cada caso un diagrama de flujo del estado actual de la técnica, véanse, p. ej., los documentos US2009/0232729 A1, US2011/0146991 A1 o EP 2 865 638 A1

Fig. 3 un diagrama de flujo de una realización ejemplar de la invención.

Fig. 1:

El gas 1 de síntesis se ha enfriado hasta una temperatura de 360 °C mediante intercambio de calor y evaporación de agua de alimentación de caldera para formar vapor de alimentación y vapor de exportación (no representados gráficamente en la Fig. 1) y se introduce en el intercambiador 2 de calor. En éste, cede calor a la corriente 3 de gas natural, que se conduce como gas de alimentación al reformado con vapor (no representado gráficamente). A continuación, el gas 1 de síntesis se conduce a través de los intercambiadores 4, 5 y 6 de calor y calienta de este modo agua 7 de alimentación de caldera producida a partir de agua fresca. El intercambiador 5 de calor, que sirve para calentar el desgasificador 8, puede evitarse mediante la derivación 18. El desgasificador 8 puede entonces, a través de la línea 19, calentarse con vapor procedente de una fuente externa al proceso. El agua 7 de alimentación de caldera se desgasifica en el desgasificador 8 por medios físicos, es decir mediante calentamiento. Los gases expulsados 9 se descargan del desgasificador 8 y se conducen al tratamiento posterior (no representado gráficamente). Después de calentar adicionalmente en el intercambiador 4 de calor el agua 7 de alimentación de caldera desgasificada, se alimenta ésta a la evaporación (no representada gráficamente), transformándose en vapor de alimentación para el reformado con vapor. Desde el intercambiador 6 de calor, el gas 1 de síntesis se conduce al refrigerador 10 por aire, en el que se enfría aun más mediante un desprendimiento de calor al aire ambiente. A continuación, el gas 1 de síntesis se sigue enfriando con agua 12 de refrigeración en el intercambiador 11 de calor hasta cerca de la temperatura ambiente, por ejemplo 40 °C. Después, el gas 1 de síntesis se conduce a través del separador 13 de condensados. El condensado 14 separado del gas 1 de síntesis se conduce a su uso posterior (no representado gráficamente). El uso posterior consiste en muchos casos en que el condensado 14 se usa para generar vapor de alimentación para el reformado con vapor.

Tras la separación 13 de condensado, el gas 1 de síntesis se conduce a su tratamiento posterior (no representado).

Fig. 2:

La Fig. 2 muestra una separación de condensado adicional mediante un separador 15 de condensado a partir del gas 1 de síntesis, después de que éste haya sido enfriado en el intercambiador 6 de calor hasta aprox. 95 °C. El condensado 16 separado en este proceso tiene también una temperatura de 95 °C. Tras la separación de condensado, el gas 1 de síntesis se enfría en el refrigerador 10' por aire hasta cerca de la temperatura ambiente. A continuación, en el separador 13 de condensado, se separa del gas 1 de síntesis el condensado 14 producido en este último paso de enfriamiento. Se ha suprimido el intercambiador de calor que funciona con agua de refrigeración. Las corrientes del condensado frío 14 y del condensado caliente 16 se reúnen y se alimentan como corriente 17 de condensado a la evaporación para obtener vapor de alimentación (no representado gráficamente).

Fig. 3:

La Fig. 3 muestra un enfriamiento según la invención del gas de síntesis. En relación con la realización de la Fig. 2 se ha cambiado sólo el orden de los dos últimos pasos de enfriamiento, es decir que una vez que el gas de síntesis ha calentado el desgasificador 8, se enfría con un refrigerador 10 por aire y a continuación, en el último paso de enfriamiento, se realiza el intercambio de calor con agua de alimentación de caldera aún sin desgasificar, que a continuación se alimenta al desgasificador 8.

En la configuración especial de la invención según la Fig. 3 puede también prescindirse del intercambio de calor del gas de síntesis por enfriar con el agua de alimentación de caldera en el desgasificador (no representado gráficamente). Esto puede realizarse accionando la derivación 18 o incluso prescindiendo del intercambiador 5 de calor. De este modo puede obtenerse un condensado aun más caliente, cuya energía térmica puede recuperarse o reutilizarse aun mejor. Además, si se prescinde del intercambiador 5 de calor disminuyen los gastos de inversión.

Aplicabilidad industrial

La invención lleva a un ahorro de energía y de gastos de inversión en el procedimiento empleado con frecuencia industrialmente para el enfriamiento posterior de gas de síntesis. Por lo tanto, es industrialmente aplicable.

Lista de símbolos de referencia

1	Gas de síntesis
2	Intercambiador de calor
3	Gas natural
50	4 Intercambiador de calor
	5 Intercambiador de calor
	6 Intercambiador de calor

	7	Agua de alimentación de caldera, fresca
	8	Desgasificador
	9	Gases expulsados
	10	Refrigerador por aire
5	11	Intercambiador de calor
	12	Agua de refrigeración
	13	Separador de condensados
	14	Condensado
	15	Separador de condensados
10	16	Condensado
	17	Condensado
	18	Derivación con válvula
	19	Vapor

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el enfriamiento de un gas de síntesis generado mediante reformado catalítico con vapor de un gas de alimentación que contiene hidrocarburos, gas de síntesis que se ha enfriado mediante un intercambio de calor con agua de alimentación de caldera para su transformación en vapor, bajo separación del condensado acuoso producido en este proceso, y se ha tratado en una instalación para la conversión catalítica de monóxido de carbono con vapor de agua en hidrógeno y dióxido de carbono, en donde el enfriamiento se realiza haciendo que el gas atraviese varias etapas de enfriamiento conectadas en serie y comprende el intercambio de calor con el gas (3) de alimentación, con agua (7) de alimentación de caldera desgasificada y sin desgasificar, para generar el vapor necesario para el reformado con vapor, y con aire ambiente y en donde se separa del gas (17) el condensado (14) enfriado producido después de la última etapa de enfriamiento y se descarga el gas (17) para su posterior tratamiento,
- 5
- 10
- en donde al menos después de una etapa de enfriamiento adicional precedente a la última etapa de enfriamiento, se separa del gas un condensado acuoso caliente (16) adicional, **caracterizado por que** la, en la dirección de flujo del gas de síntesis, primera etapa (2) de enfriamiento se realiza mediante intercambio de calor con el gas (3) de alimentación, la segunda etapa (4) se realiza mediante intercambio de calor con agua (7) de alimentación de caldera desgasificada, la tercera etapa (10) se realiza mediante intercambio de calor con el aire ambiente por medio de un refrigerador (10) por aire y la última etapa (6) se realiza mediante intercambio de calor con el agua (7) de alimentación de caldera no desgasificada y el condensado acuoso caliente (16) se separa del gas (1) de síntesis después del intercambio de calor con el aire ambiente.
- 15
- 20
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** toda el agua de refrigeración utilizada para el enfriamiento del gas de síntesis se utiliza a continuación como agua de alimentación de caldera.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** los dos condensados (14, 16) separados del gas (1) de síntesis se alimentan a la desgasificación de agua de alimentación de caldera y en este punto se reúnen con agua de alimentación de caldera fresca, precalentada mediante un intercambio de calor con el gas de síntesis.
- 25
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la energía térmica para la desgasificación del agua de alimentación de caldera se suministra al menos en parte mediante un intercambio de calor del agua (7) de alimentación de caldera que se halla en el desgasificador (8) con el gas (1) de síntesis que se ha de enfriar.
- 30

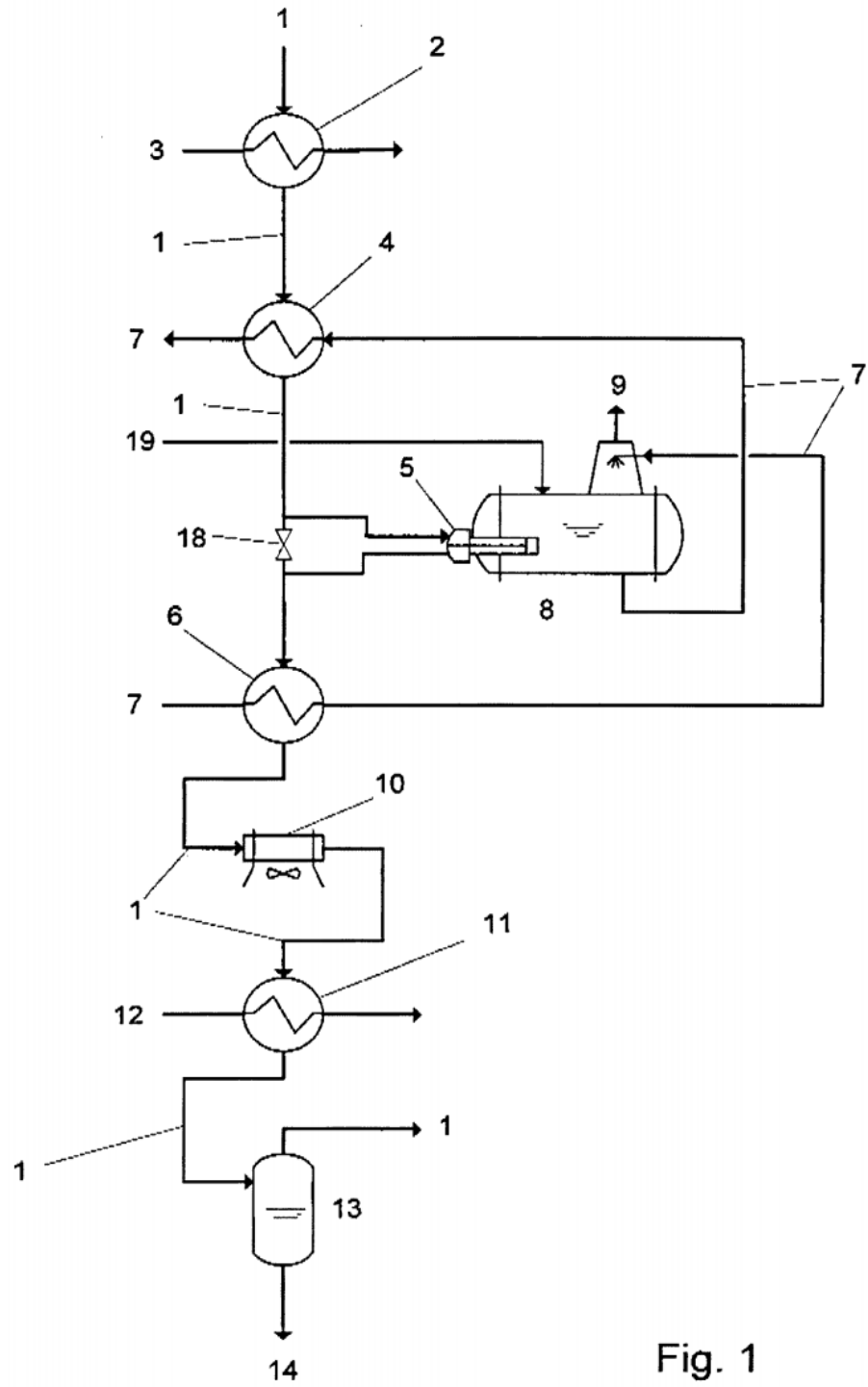


Fig. 1

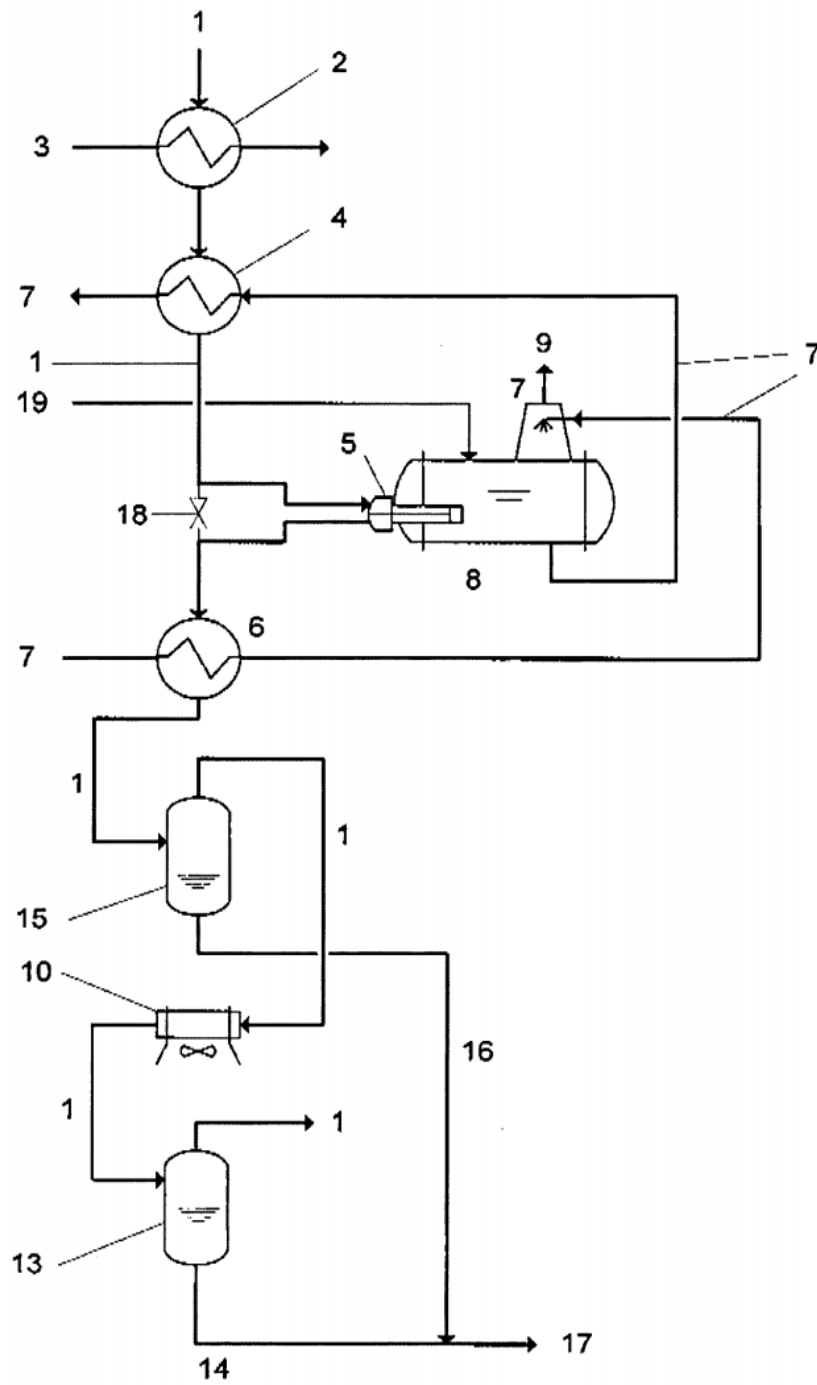


Fig. 2

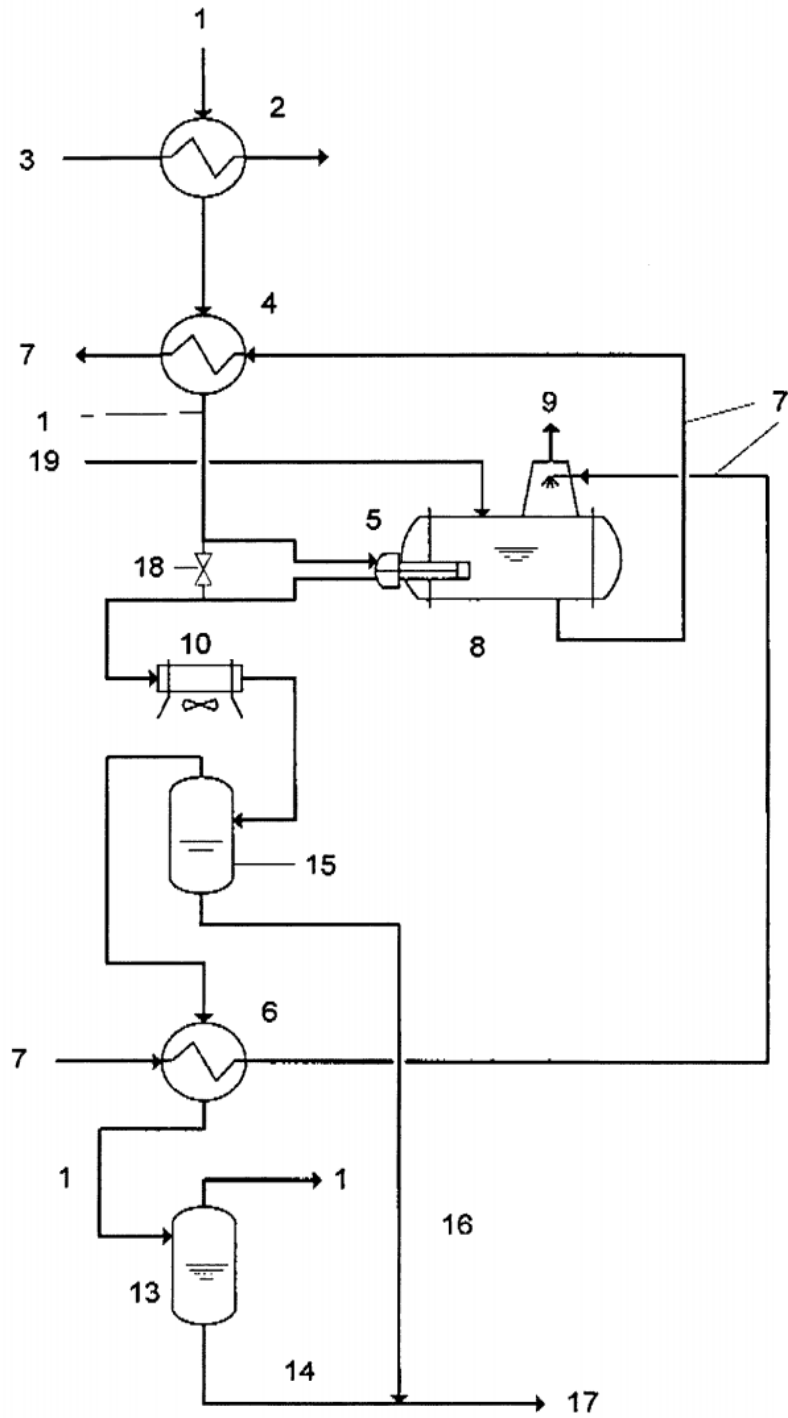


Fig. 3