



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **147311**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **10.04.91**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
28.07.95 BOPI nr. **7/95**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 93719, 94163, US 2579843

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **THE M.W KELLOGG COMPANY, Houston, Texas, US**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Joseph R. LeBlanc, US**

(54) Procedeu de obținere a gazului de sinteză

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de obținere a gazului de sinteză, destinat obținerii amoniacului prin: a) reformare catalitică, exotermă, a primului amestec gazos mixt, preîncălzit, cuprinzând 55 ... 85 % din cantitatea de metan introdusă în sistem, abur și oxidat; b) reformarea catalitică endotermă, a celui de al doilea amestec gazos mixt, preîncălzit, cuprinzând restul gazului metan, introdus în sistem și abur; c) amestecarea

celor două fluxuri de gaze reformate catalitic, în zona endotermă, pentru reținerea unei părți din căldura acestora, prin schimb termic și evacuarea unui amestec gazos, sub formă de amoniac de sinteză brut.

Revendicări: 6
Figuri: 1

RO 109934 B1



Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a gazului de sinteză, prin reformarea catalitică a unui amestec gazos, constând din gaze naturale, aburi și oxidant, destinat producerii amoniacului.

Sunt cunoscute fazele procesului de reformare primară și secundară, pentru obținerea gazului de sinteză necesar producerii amoniacului, aceste faze necesitând consum de energie termică, pentru reacția hidrocarburilor cu vapori de apă și oxidant, ce constituie materia primă pentru aceste faze.

Instalațiile de reformare catalitică primară, cunoscute, sunt cuptoare de ardere a hidrocarburilor, cuprinzând tuburi mari de nichel în care este conținut catalizatorul de reformare și în care aproximativ 60% în volum din alimentarea de hidrocarbură proaspătă, în contact cu vaporii adiționali, este transformată în hidrogen și oxizi de carbon. Acest gaz reformat primar, conține adițional vapori care nu au reacționat și o parte a alimentării de hidrocarbură, sub formă de metan. Din punct de vedere a desfășurării procesului, zona de reformare catalitică primară, este o zonă de reformare catalitică endotermă a vaporilor.

Gazul reformat în faza primară, este introdus în instalația de reformare catalitică secundară, constituită dintr-un vas refractar, căptușită tipic cu nichel, în care este conținut catalizatorul de reformare și care nu este prevăzut cu mijloace pentru alimentarea căldurii din exterior. În procesul de reformare secundară, căldura necesară reacției endoterme a metanului rezidual cu vaporii adiționali, este furnizată prin arderea unei părți a gazului reformat în faza primară, cu aerul furnizat din exterior, ce constituie sursa de azot necesară producerii amoniacului, folosind gazul de sinteză rezultat din proces. Din punct de vedere al desfășurării procesului, zona de reformare secundară, este o zonă de reformare autotermică. Gazul rezultat după faza de reformare secundară, este compus din hidrogen, azot, oxid de carbon, care este subsecvent transformat în hidrogen adițional, bioxid de carbon, vapori care nu au reacționat, metan rezidual și mici cantități de gaze inerte. De obicei, gazul fierbinte de sinteză, transferă căldura sa, alimentării cu apă a unui cazan, pentru a mări cantitatea de vapori a turbinei, ceruți în secțiile de compresie a aerului instalației de reformare

secundară, pentru obținerea gazului de sinteză, și în elementele de răcire folosite în producția de amoniac.

Sunt cunoscute încercările de folosire a căldurii gazului evacuat din reformatorul secundar, în cadrul reformatorului primar, prin folosirea unui schimbător de căldură/reactor, aceasta permițând reducerea dimensiunii cuprului de reformare de tip convențional. Cazul ideal ar fi ca respectivul cuptor de reformare primară, să poată să fie eliminat, și sarcina de reformare primară, să fie transferată reformatorului secundar, cu scopul echilibrării cerinței de căldură a fazei de reformare endotermică cu disponibilitatea de căldură din faza de reformare exotermică. Acest echilibru a căldurii, impune o ardere mai intensă a hidrocarburilor, respectiv a metanului, în reformatorul secundar și folosirea aerului în exces, ceea ce necesită deplasarea în aval a vaporilor de azot în exces, pentru a realiza raportul prestabilit hidrogen: azot, în gazul final de sinteză, rezultat din proces.

Schimbătoarele de căldură, care se folosesc de regulă în acest scop, sunt schimbătoare de căldură de temperatură înaltă, cuprinzând tuburi fixate la fiecare capăt în plăci tubulare. Acest tip de schimbătoare de căldură sunt însă foarte costisitoare. În plus, cantitatea mare de azot în exces, în gazul de sinteză rezultat din proces, datorită echilibrării cantității de căldură, la care s-a făcut referire mai înainte, conduce la un sistem neeconomic de evacuare a azotului sau de sinteză a amoniacului.

Sunt cunoscute, de asemenea, schimbătoare de căldură cu tuburi deschise la unul din capete, prezentate în brevetul US 2579843, care sunt indicate pentru faza de reformare primară, datorită sistemului lor constructiv mai simplu. Dar nici în cazul folosirii acestui tip de schimbătoare de căldură, problema echilibrării cantității de căldură, menționată mai sus, nu permite eliminarea din sistem a cuprului de reformare, prevăzut cu mijloace de încălzire prin arderea gazelor naturale.

Procedeul de obținere a gazului de sinteză, conform invenției, prin reformare catalitică, autotermică, în două trepte a amestecului gazos, constituit din gaze naturale, vapori de apă și oxidant, cuprinde fazele ce urmează.

Alimentarea într-o primă zonă de reformare catalitică exotermă a primului amestec gazos mixt, preîncălzit, constituit din 55 ... 85 % în volum din cantitatea de gaz metan, proaspăt introdus în sistem, vapori de apă și oxidant, ales între aer și aer îmbogățit în oxigen, de preferință în proporție de 25 ... 40 %, rezultând din proces primul flux de gaz reformat catalitic, cu conținut de hidrocarburi reziduale sub 1 % în volum, raportat la stare uscată.

Alimentarea într-o a doua zonă de reformare catalitică endotermă, a celui de al doilea amestec gazos mixt, preîncălzit, constituit din restul de gaz metan proaspăt ce se introduce și vapori de apă, rezultând din proces, cel de al doilea flux de gaz reformat catalitic, cu conținut de hidrocarburi reziduale sub 4%, în volum, raportat la stare uscată. Amestecarea în continuare, a celor două fluxuri de gaze reformate catalitic, în zona de reformare catalitică endotermă și răcirea amestecului gazos rezultat, prin schimb de căldură indirect, cu cel de al doilea amestec gazos mixt, alimentat în respectiva zonă, astfel încât, o parte din cantitatea de căldură, este cedată în zona de reformare catalitică menționată, rezultând din proces un amestec parțial răcit de gaze combinate, sub formă de amoniac de sinteză brut.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje :

- întreaga cantitate de căldură necesară zonei endotermice de reformare catalitică, este asigurată prin schimb termic indirect, prin răcirea amestecului de gaze reformate în cele două zone de proces ;
- procesul de obținere a gazului de sinteză fiind autotermic, se pot realiza economii însemnate de energie și reduce costurile de fabricație.

În cele ce urmează invenția va fi prezentată în detaliu cu referire și la figură, care reprezintă schematic, instalația folosită pentru realizarea procedeului conform invenției.

În condițiile conform invenției, gazul de sinteză este realizat prin introducerea celei mai mari părți în volum, de hidrocarburi (gaze naturale) proaspete, vapori de apă și oxidant în zona de reformare catalitică exotermă, rezultând din proces, primul flux de gaz

reformat. Restul de gaze naturale (o mică parte) proaspete, împreună cu vapori de apă, este reformat într-o zonă de reformare catalitică endotermă, rezultând din proces cel de al doilea flux de gaz reformat. Urmează amestecarea celor două fluxuri de gaze reformate, și răcirea prin schimb termic indirect cu amestecul gazos proaspăt alimentat în zona de reformare catalitică endotermă, rezultând prin amestecarea și răcirea celor două fluxuri de gaze, amoniacul gazos brut de sinteză.

Zona de reformare catalitică exotermă, funcționează adiabatic, la o presiune de 22 la 70 bari, și are loc în mod convenabil într-un reformator catalitic secundar. De preferință, 55 la 85% gaz metan proaspăt, în volum, din cantitatea de gaz metan alimentată în sistem, este alimentată în zona de reformare catalitică exotermică, în amestec cu vapori de apă și oxidant, formând primul amestec gazos mixt. Vaporii de apă și gazul metan, sunt de preferință, preamestecați și preîncălziți la o temperatură cuprinsă între 450 și 650°C. Când se folosește ca oxidant aerul, raportul între volumele de vapori de apă adițională și gazul metan din primul amestec gazos mixt, variază între 1,5 și 3,5. În varianta în care se folosește ca oxidant aerul îmbogățit cu oxigen în proporție de 25 la 40% în volume, raportul între volumele de vapori de apă adiționali și gazul metan, din primul amestec gazos mixt, variază între 2,5 și 4,5. Alegerea oxidantului între aer și aerul îmbogățit în oxigen, este determinată de considerente economice și mijloacele tehnice de care se dispune. Într-o variantă preferată de realizare, agentul oxidant este preîncălzit în intervalul de temperaturi de 480 ... 720°C, înainte de introducerea în zona de reformare catalitică exotermică. Folosind reformatorul secundar, zona de reformare catalitică exotermică, a amestecului gazos, funcționează autotermic, dar spre deosebire de sistemele cunoscute, cea mai mare parte a reformării catalitice, are loc în această zonă și condițiile de desfășurare a procesului sunt corelate pentru obținerea unui prim flux de gaz reformat conținând hidrogen, oxizi de carbon, azot și mai puțin de 1% în volum, metan nereacționat și având temperatura cuprinsă între 900 și 1100°C.

Zona de reformare catalitică endotermică a celui de al doilea amestec gazos

mixt, funcționează, de asemenea, la o presiune cuprinsă între 22 și 70 bari, încălzirea realizându-se însă prin pereții tuburilor ce conțin catalizatorul, prin schimb termic indirect cu gazul reformat în prima treaptă, care se introduce subsecvent în zona de reformare endotermă. Procesul se desfășoară într-un reactor vertical, cuprinzând tuburi în care este conținut catalizatorul și treceri pentru gaze, prevăzute la capetele de jos ale tuburilor. Cea de a doua alimentare mixtă cuprinzând restul de gaze naturale (metan) și vapori de apă este preîncălzită la 450 ... 650°C și este introdusă în zona de reformare catalitică endotermică, rezultând din proces cel de al doilea flux de gaz reformat, conținând hidrogen, oxizi de carbon și mai puțin de 4 % în volume (raportat la stare uscată), metan nereacționat și având o temperatură cuprinsă între 825 și 1025°C. Indiferent de natura oxidantului introdus în prima treaptă de reformare catalitică, raportul în volume dintre vaporii de apă adiționali și gazul metan din cel de al doilea amestec gazos mixt, este menținut, de preferință, între 4,0 și 5,0. Pentru a furniza cantitatea de căldură necesară desfășurării reacției în zona de reformare catalitică endotermică, cele două fluxuri de gaze reformate, se amestecă în respectiva zonă și se răcesc prin schimb termic indirect, prin pereții tuburilor ce conțin catalizatorul, cu cea de a doua alimentare mixtă proaspătă introdusă în această zonă. Amoniacul brut de sinteză ce rezultă prin combinarea și răcirea celor două fluxuri de gaze reformate, este evacuat din zona de reformare catalitică endotermă la o temperatură cuprinsă între 565 și 735°C, care este recuperată, de preferat, prin schimb termic cu alimentarea de gaze naturale proaspete, care sunt astfel preîncălzite.

În continuare, se prezintă un exemplu concret de realizare a procedeului conform invenției.

Gazul metan se alimentează în sistem printr-o linie 1, preferabil saturat cu apă, și se amestecă cu vapori de apă adiționali, alimentați

printr-o linie 2, și trecând printr-un schimbător de căldură 3, respectivul amestec este preîncălzit la temperaturi cuprinse între 450 și 650°C, așa cum s-a precizat mai sus. Cea mai mare parte a alimentării de hidrocarbură proaspătă, sub forma respectivului amestec preîncălzit, circulând printr-o linie 4, se amestecă cu oxidanții introduși prin liniile 5 și 6, formând prima alimentare gazoasă mixtă, care este introdusă printr-o linie 7, într-un reformator catalitic 8, ce formează zona de reformare exotermă, și după desăvârșirea reacției, care are loc în condiții uzuale, primul flux de gaz reformat catalitic, este evacuat printr-o linie 9 și introdus în zona de reformare endotermă, ce va fi descrisă mai jos.

Restul cantității de gaz metan proaspăt preamestecat cu vapori de apă și preîncălzit este deviat din linia 4 într-o linie 10, combinat cu o cantitate suplimentară de vapori adiționali, alimentată printr-o linie 11, și cel de al doilea amestec gazos mixt, astfel obținut, este introdus printr-o linie 12 la partea superioară a unui reformator 13, în care sunt prevăzute niște tuburi 13a, în care este conținut un catalizator de reformare și care constituie zona de reformare catalitică endotermică. Fluxul de gaz secundar 14, rezultat din procesul de reformare endotermă, evacuat pe la partea de jos a tuburilor 13a, este combinat cu fluxul de gaz reformat în prima treaptă, exotermă, introdus prin linia 9 în reformatorul 13, și în forma combinată, amestecul gazos este răcit, prin schimb termic indirect, prin pereții tuburilor 13a, cu cel de al doilea amestec gazos mixt proaspăt, ce circulă în reformatorul 13, trecând prin respectivele tuburi 13a. Amestecul combinat astfel răcit, sub formă de amoniac gazos de sinteză brut, este evacuat printr-o linie 15, dirijat în schimbătorul de căldură 3, unde este răcit în continuare și evacuat din sistem, printr-o linie 16.

Parametrii de funcționare și compozițiile amestecurilor gazoase sunt prezentate în tabelele 1 și 2 care urmează.

Tabelul 1

Aer ca oxidant

Reper Nr	7		9		12		14		15	
Presiune (bar)	41		40		41		40		39	
Temperatura (°C)	592		939		539		891		616	
Compoziție										
(1)kmoli/h										
(2)moli% față de baza uscată	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
H ₂	27	0,8	1828	38,9	12	3,0	1144	74,3	2972	47,6
N ₂	1942	56,9	1942	41,2	7	1,7	7	0,4	1949	31,2
CH ₄	867	25,4	21	0,5	371	91,6	47	3,1	68	1,1
H ₂ O	1588	-	1500	-	1706	-	1232	-	2732	-
O ₂	518	15,2	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	-	597	12,7	-	-	187	12,1	784	12,6
CO ₂	27	0,8	291	6,2	12	3,0	155	10,1	446	7,1
Ar	25	0,7	25	0,5	-	-	-	-	25	0,4
C ₂ +	7	0,2	-	-	3	0,7	-	-	-	-

Tabelul 2

Aer îmbogățit cu oxigen ca antioxidant

Reper Nr	7		9		12		14		15	
Presiune (bar)	41		39		41		40		39	
Temperatura (°C)	616		997		502		939		663	
Compoziție										
(1)kmoli/h										
(2)moli% față de baza uscată	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
H ₂	28	1,0	1921	45,6	11	2,9	1167	75,1	3088	53,7
N ₂	1339	46,6	1339	31,9	7	1,8	7	0,5	1346	23,4
CH ₄	879	30,6	7	0,2	359	91,7	25	1,6	32	0,6
H ₂ O	576	-	2719	-	1712	-	1199	-	3918	-
O ₂	576	20,0	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	-	503	12,0	-	-	209	13,5	712	12,4
CO ₂	28	1,0	414	9,9	11	2,8	145	9,3	559	9,7
Ar	17	0,6	17	0,4	-	-	-	-	17	0,3
C ₂ +	8	0,3	-	-	3	0,8	-	-	-	-

Revendicări

1. Procedeu de obținere a gazului de sinteză, prin reformare catalitică autotermică, în două trepte, a unui amestec gazos constituit din gaze naturale vapori de apă și oxidant, caracterizat prin aceea că :

- se alimentează într-o primă zonă de reformare catalitică exotermă, în sine

cunoscută, primul amestec gazos mixt, preîncălzit, constituit din cea mai mare parte din cantitatea de gaz metan proaspăt introdus în sistem, vapori de apă și oxidant, ale între aer și îmbogățit în oxigen, de preferință în proporție de 25 ... 40%, rezultând din proces primul flux de gaz reformat catalitic, cu conținut de hidrocarburi reziduale sub 1%, în volum, raportat la stare uscată ;

- se alimentează într-o a doua zonă de reformare catalitică endotermă, cel de al doilea amestec gazos mixt, preîncălzit, constituit din restul cantității de gaz metan proaspăt introdus în sistem și din vapori de apă, rezultând din proces cel de al doilea flux de gaz reformat catalitic, cu conținut de hidrocarburi reziduale sub 4%, în volum, raportat la stare uscată ;

- se amestecă în continuare, cele două fluxuri de gaze reformate catalitic, în zona de reformare catalitică endotermă și se răcește amestecul gazos rezultat, prin schimb termic indirect, cu cel de al doilea amestec gazos mixt, alimentat în respectiva zonă, astfel încât o parte din cantitatea de căldură este cedată în zona de reformare catalitică endotermă menționată, rezultând din proces, un amestec răcit de gaze combinate, sub formă de amoniac de sinteză brut.

2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că prin primul amestec gazos mixt, se alimentează în zona de reformare catalitică exotermă, 55 ... 85% în volum, din gazul metan proaspăt alimentat în sistem.

3. Procedeu, conform revendicării 1,

caracterizat prin aceea că alimentarea cu gaz metan proaspăt introdusă în sistem, poate să fie preîncălzită la temperaturi cuprinse între 450 și 650°C, prin schimb termic indirect cu amoniacul gazos brut rezultat din proces, înainte de evacuarea acestuia din sistem.

4. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că oxidantul care se introduce în primul amestec gazos, alimentat în prima zonă de reformare catalitică exotermă, poate să fie preîncălzit, în intervalul de temperaturi cuprins între 480 și 720°C.

5. Procedeu, conform revendicării 1 și 4, caracterizat prin aceea că în varianta în care oxidantul preîncălzit este aerul, raportul între volumele de vapori de apă adiționali și gazul metan din primul amestec gazos mixt, variază între 1,5 și 3,5, iar din cel de al doilea între 4,0 și 5,0.

6. Procedeu, conform revendicării 1 și 4, caracterizat prin aceea că în varianta în care oxidantul preîncălzit este aerul îmbogățit în oxigen, raportul între volumele de vapori de apă adiționali și gaz metan, din primul amestec gazos mixt, variază între 2,5 și 4,5, iar din cel de al doilea între 4,0 și 5,0.

Președintele comisiei de examinare: ing. Barbu Mara
Examinator: ing. Panin Elena

