

UN PROCESO PARA PRODUCIR UN GAS DE SÍNTESIS

DESCRIPCIÓN

5 Campo de aplicación

La invención se refiere a un proceso para producir un gas de síntesis con contenido de hidrógeno a partir de una materia prima de gas natural, una planta relacionada y un método de modernización de plantas relacionadas. La invención se refiere en particular a la producción de gas de síntesis de amoníaco que comprende hidrógeno y nitrógeno en una proporción molar de
10 alrededor de 3:1.

Arte Previo

La producción de gas de síntesis a partir de una materia prima de hidrocarburo usualmente involucra un proceso combinado de reforma en el
15 cual se alimentan a un reformador primario hidrocarburos desulfurados y vapor y un reformador secundario recibe el gas parcialmente reformado del reformador primario y un flujo de un oxidante idóneo, por ejemplo, aire u oxígeno.

El gas reformado que sale del reformador secundario luego es típicamente
20 tratado en una serie de ítems de equipos de transformación para obtener un gas de síntesis con una composición idónea para un uso específico.

Por ejemplo, la síntesis de amoníaco (NH_3) requiere de un gas de síntesis que consta de hidrógeno (H_2) y nitrógeno (N_2) en una proporción molar idónea de alrededor de 3:1, al así llamado gas de reposición (*make-up gas*).
25 El término gas de síntesis (*syngas*) de amoníaco es comúnmente usado en referencia a un gas de síntesis con la anterior composición.

El gas de síntesis de amoniaco es generalmente producido en una sección frontal y la conversión del mencionado gas de síntesis en amoniaco se lleva a cabo en un circuito de síntesis.

5 Desde el punto de vista de eficiencia, la materia prima de hidrocarburo más idónea para la manufactura de gas de síntesis de amoniaco es el gas natural, puesto que se caracteriza por tener uno de los más altos contenidos de hidrógeno entre todos los combustibles fósiles.

Un ejemplo del proceso para la producción de gas de síntesis de amoniaco a partir de gas natural se revela en EP 2 065 337.

10 La producción de gas de síntesis de amoniaco requiere de la combustión de una cierta cantidad de un combustible para generar el calor reformante; una cantidad adicional de combustible es típicamente usada para producir vapor y para impulsar turbinas de vapor que mueven máquinas tales como bombas o compresores, incluyendo los compresores de aire y los compresores de
15 gas que elevan la presión del gas de reposición generado a la presión de la síntesis de amoniaco.

Para este fin, el enfoque común de las plantas con base en gas natural es usar una porción de la materia prima de gas natural como combustible. Alrededor de 30 - 40% del consumo total de gas natural es típicamente
20 usado como combustible, en particular para el encendido del reformador primario. La planta también puede incluir calderas auxiliares que funcionan a gas natural para generar el vapor adicional requerido por el proceso.

EP 2 662 327 describe un proceso para la producción de amoniaco donde el gas natural alimentado a la planta es dividido sustancialmente en dos
25 porciones: una primera porción (llamada fracción de proceso) se usa como reactante para el proceso de reformación y una segunda porción (denominada fracción de combustible) es usada para la operación de la planta.

Sin embargo, en tiempos recientes han surgido limitaciones en cuanto a cantidad de gas natural, así como una creciente inestabilidad de los mercados internacionales de hidrocarburos. En consecuencia, las plantas de gas de síntesis en lugares en los cuales el gas natural es costoso y / o está disponible en cantidades limitadas deben minimizar el consumo de gas natural. Así, los procesos disponibles hoy pueden ser muy caros de operar, en particular en los sitios donde los costos del gas son altos.

Con el fin de enfrentar el problema de cómo mantener o incrementar la producción de gas de síntesis de cara a un suministro limitado de gas natural, el interés en tecnologías de fuentes alternativas de hidrocarburos viene en aumento. Dentro de los recursos disponibles, el carbón es del mayor interés gracias a su amplia disponibilidad y bajo costo, lo que representa una materia prima alternativa factible para la producción de gas de síntesis con contenido de hidrógeno y gas de síntesis de amoníaco.

Se han propuesto las plantas de carbón a amoníaco, en las cuales el carbón se gasifica a altas presiones y a altas temperaturas, en presencia de vapor y una cantidad limitada de oxígeno, y entrega un gas de síntesis que contiene principalmente monóxido de carbono e hidrógeno. Tal gas es luego purificado mediante una serie de pasos incluyendo por ejemplo la remoción de material particulado, cambio de gas ácido donde el CO es convertido en CO₂, remoción de CO₂ y H₂S en una unidad de remoción de gas ácido.

Una desventaja de las plantas de carbón a amoníaco es que son mucho más caras que las plantas a gas. Uno de los inconvenientes de tal técnica es que el gas originado por la gasificación de carbón también contiene cantidades significativas de componentes de azufre (principalmente H₂S y COS) y otras impurezas (incluyendo cloruros, HCN, amoníaco, metales), las cuales deben ser completamente removidas con el fin de usar tal gas como gas de proceso. Sin embargo, la parte frontal de una planta existente de amoníaco generalmente no puede procesar ese gas de proceso basado en carbón sin

una extensa y costosa modernización. Por lo anterior, la tecnología de carbón - a - amoniaco del arte previo requiere de unos altos costos de inversión y no es atractiva para la modernización de plantas existentes.

Resumen de la invención

5 La invención busca superar los inconvenientes del arte previo que se han discutido más arriba. En particular, la invención propone reducir el consumo total de gas natural y de forma simultánea producir un gas de síntesis con suficiente contenido de hidrógeno puro como para evitar extensos
10 tratamientos de purificación, lo cual implicaría que los equipos de proceso se expongan a sustancias dañinas; establecer un uso del carbón y de otras materias primas carbonosas que sea ambientalmente más amigable como fuente de energía; ahorrar costos de capital y reducir el consumo de energía.

Estos objetos se logran con un proceso para la producción de un gas de síntesis con contenido de hidrógeno de una materia prima de gas natural de
15 acuerdo con la reivindicación 1, y una planta y método de modernización de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas. Las incorporaciones preferidas se revelan en las reivindicaciones dependientes.

El mencionado proceso comprende la conversión de gas natural en un gas de producto el cual es luego adecuadamente purificado. Por lo menos una
20 parte de una entrada de calor a ese proceso viene de la combustión de un combustible y por lo menos una parte del dicho combustible es un combustible gaseoso obtenido mediante la conversión de una materia prima carbonosa.

El Gas natural sigue siendo usado como materia prima de proceso para la
25 producción del gas de síntesis con contenido de hidrógeno, mientras que el combustible es suministrado por lo menos parcialmente por la conversión de la materia prima carbonosa. De conformidad, una de las mayores ventajas

de la invención es que el gas natural previamente usado como combustible puede ser redireccionado para ser usado como materia prima de proceso.

5 Tal entrada de calor puede incluir un calor de proceso, v. g. de un reformador primario, y / o calor para la producción de vapor para operar turbinas de vapor para compresores, bombas o similares.

10 Tal conversión de la materia prima carbonosa denota reacciones de oxidación parcial llevadas a cabo en la presencia de una corriente que contiene oxígeno y usualmente de agua o vapor. De forma preferible el combustible gaseoso de tal conversión contiene monóxido de carbono e hidrógeno, que es idóneo para reemplazar por lo menos parcialmente el combustible a base de gas natural comúnmente usado en el arte previo.

15 Tal materia prima carbonosa en algunas incorporaciones viene en forma sólida o líquida. Una materia prima sólida o líquida de forma preferible comprende uno de los siguientes: carbón, lignito, coque derivado de carbón, coque de petróleo (*petcoke*) y un líquido tal como petróleo combustible pesado. Los anteriores están disponibles a costos moderados en muchas áreas geográficas y en tales áreas representan una alternativa económicamente viable al gas natural combustible. La conversión de una materia prima carbonosa sólida o líquida a un combustible gaseoso también se denomina gasificación.

20 De acuerdo con otras incorporaciones, tal materia prima carbonosa es gaseosa. En tal caso la conversión de tal materia prima carbonosa en un combustible idóneo puede ser una oxidación parcial, sea catalítica o no.

25 Aplicaciones preferidas de la invención incluyen: un proceso para hacer amoníaco partiendo del gas natural; un proceso para hacer amoníaco y urea (proceso de amoníaco / urea); un proceso para hacer metanol; procesos para hacer otros productos derivados de gas de síntesis, tales como

hidrógeno o monóxido de carbono o productos de Fischer - Tropsch u oxo - alcoholes o gasolina mediante el metanol.

La conversión de gas natural (gas de proceso) puede incluir el reformado u oxidación parcial de ese gas natural a un gas reformado o parcialmente a un gas oxidado, respectivamente.

De forma preferible tal conversión de gas natural incluye un paso reformante en una sección reformante. Tal sección reformante puede incluir un reformador a vapor. De acuerdo con diversas incorporaciones, tal sección reformante puede incluir por lo menos uno de un reformador primario de vapor y un reformador calentado a gas (GHR), y de forma opcional un reformador secundario, este último alimentado con aire, oxígeno o aire enriquecido. En algunas incorporaciones, la sección reformante incluye un reformador auto - termal (*auto-thermal reformator* - ATR). También puede incluirse un pre - reformador en cualquiera de las anteriores incorporaciones.

En una de las incorporaciones de la invención, tal sección reformante sólo comprende un reformador a vapor es decir un reformador primario sin un reformador secundario subsiguiente. El reformado realizado exclusivamente en un reformador primario de vapor también se puede denominar reformado puro. De forma preferible, el reformado puro se realiza a una presión relativamente baja (es decir 10 - 30 bar a la salida de los tubos catalizadores del reformador] y alta temperatura (es decir más de 850°C a la salida de los tubos catalizadores del reformador), con el fin de maximizar la producción de hidrógeno por unidad de gas natural usada para la fracción de proceso. De conformidad con algunas incorporaciones, un paso de pre - reformado puede ir incluido en el reformado puro.

Las incorporaciones con reformado puro son ventajosas en particular cuando el gas que contiene hidrógeno es usado para hacer metanol o para hacer amoníaco en una planta de amoníaco-urea. Una planta de amoníaco-urea es

donde la totalidad o una parte del amoniaco es sometido a una reacción adicional con dióxido de carbono para formar urea.

Las ventajas del reformado puro en combinación con la invención se discuten en los siguientes párrafos.

- 5 En la producción de metanol, se desea que el gas de reposición tenga una proporción molar entre (H_2-CO_2) y ($CO+CO_2$) igual a 2. Sin embargo, el reformado a vapor puro produce un gas en el cual tal proporción es igual a 3, lo que significa que hay un exceso de hidrógeno y que el gas de síntesis tiene que ser balanceado. Una manera de balancear la composición de
- 10 metanol (make-up) del gas de síntesis es combinar el reformado a vapor con reformado con oxígeno auto - termal, como se conoce en el arte. La invención da una fuente de CO_2 que puede ser usada con este fin. El CO_2 puede ser recuperado del efluente del proceso de conversión de la materia prima carbonosa y añadido al gas de reposición, para balancear el exceso
- 15 de hidrógeno. Así, la invención permite producir un gas de metanol de reposición balanceado con un reformado de vapor puro, que es menos costoso y consume menos gas natural (como gas de proceso) que un arreglo convencional primario y secundario. En otras palabras, el CO_2 recuperado provee parte del carbono para el producto metanol, reduciendo
- 20 así el consumo de gas natural respecto de la fracción de proceso.

- En el arte previo, el hidrógeno en exceso es recuperado con la purga del circuito de síntesis y es usado como combustible. Al balancear el gas de reposición, la invención permite usar la totalidad del hidrógeno como gas de proceso (es decir para hacer metanol) en vez de combustible, y el
- 25 combustible necesario viene de la conversión de una materia prima carbonosa. Sigue que el consumo de gas natural de la totalidad de la planta (como cantidad de gas / toneladas de metanol producidas) se reduce en comparación con un arte previo con reformado primario y secundario. Por ejemplo puede ser de un 25% menos.

En la producción de amoniaco-urea, el puro reformado resultaría en una falta de CO₂ para la síntesis de urea. La invención resuelve este inconveniente gracias al CO₂ recuperable del efluente del proceso de conversión de una materia prima carbonosa, permitiendo así el uso del reformado de vapor puro.

En otras palabras, la conversión de una materia prima carbonosa ofrece una conveniente ruta para la producción adicional de CO₂, por ende un medio de reponer tal escasez de CO₂ y permitiendo la completa conversión del amoniaco producido en urea.

Las limitaciones del uso de reformado puro en una planta de amoniaco-urea, tales como la falta de nitrógeno para la síntesis de amoniaco, que reducen la eficiencia general de energía y reducen la capacidad de gas sencillo de síntesis diferentes de la ausencia de CO₂ para la síntesis de urea, quedan más que compensadas por la significativa reducción en el consumo de gas respecto de fracción de proceso.

Maneras adicionales de reducir el consumo de gas natural, de acuerdo con la invención, incluyen: el aumento de la proporción de vapor a carbono (v. g. a valores mayores de 3), reducción del gas de purga que sale del circuito de síntesis de la planta de amoniaco, la instalación de un reactor de cambio adicional (v. g. tercero) de agua-gas o la instalación de una unidad de recuperación de hidrógeno (HRU). De forma preferible, pero no exclusivamente, las anteriores características se combinan con la realización de una reforma de vapor puro.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a la recuperación de CO₂. La remoción de dióxido de carbono del gas combustible, por ejemplo mediante un proceso de lavado, puede ser realizado para fines tales como el aumento del valor calorífico de tal gas combustible, o el secuestro de dióxido de carbono.

De forma preferible, CO₂ es recuperado directamente de una porción del gas combustible generado en el proceso de conversión de una materia prima carbonosa.

5 De acuerdo con incorporaciones preferidas, tal porción del gas combustible se somete a un cambio agua - gas para maximizar la recuperación de CO₂, convirtiendo el monóxido de carbono allí contenido en dióxido de carbono. El Dióxido de carbono es posteriormente separado v. g. en unidad de lavado.

10 Ventajas adicionales de operar el cambio agua - gas son un mayor valor de calentamiento del gas combustible después de remover el CO₂ y una mayor seguridad debido a la presión parcial reducida de CO en el gas combustible.

15 Las anteriores técnicas de recuperación de CO₂ son aplicables a todas las incorporaciones de la invención. Cuando se usa el reformado de vapor puro, reformado de vapor puro, tal reformado de vapor puro es de forma preferible seguido de dos pasos de cambio de agua-gas (cambio a alta y baja temperatura), o por un cambio de temperatura en medio casi – isotérmico y de forma opcional un paso de metanización, con el fin de maximizar la recuperación de dióxido de carbono y la producción de hidrógeno por unidad de gas natural usado para la fracción de proceso.

20 La gasificación de una materia prima carbonosa sólida es ventajosamente realizada en un lecho fluidizado o en un reactor de transporte. Un reactor de gasificación donde una materia prima sólida o líquida se convierte en un combustible gaseoso se llama un gasificador.

25 Un aspecto adicional de la invención es que un gasificador de baja temperatura y baja presión puede ser usado exitosamente. Se entiende que un gasificador de baja temperatura / baja presión (LT/LP) opera a no más de 1000 °C y a no más de 20 bar.

En el arte previo, se sabía que tales gasificadores LT/LP adolecían del inconveniente de mayores montos residuales de metano sin reaccionar (CH_4) u otros hidrocarburos livianos (v. g. etano, C_2H_6) en el efluente.

5 Gracias a la invención, la eficiencia general no se ve afectada por este inconveniente toda vez que el efluente del gasificador es usado como combustible (no como gas de proceso) y tal metano u otro hidrocarburo no reaccionado incrementa el valor de calentamiento. Por otro lado, un gasificador LT/LP tiene un menor costo y un menor consumo de oxidante y carbón para una salida dada de gas combustible, en comparación con un
10 gasificador de la misma capacidad pero que trabaja a una mayor temperatura y / o presión.

De acuerdo con algunas incorporaciones de la invención, una corriente rica en metano puede ser separada del efluente gasificador en puntos apropiados. Esta corriente rica en metano puede ser reciclada como materia
15 prima reformante (gas de proceso) para reducir aún más el consumo de gas natural, bajando el consumo de gas como fracción de proceso. De acuerdo con otras incorporaciones, tal corriente rica en metano se usa para proveer parte del combustible requerido para funcionar una turbina a gas o un motor a gas. Las turbinas a gas o los motores a gas que operan con un gas rico en
20 metano son más baratas, más comunes y más eficientes que las que operan con gas de síntesis que contiene altos porcentajes de H_2 , especialmente en el rango de potencia de hasta 50 MW que es típico de las instalaciones de producción de químicos.

El tamaño del gasificador puede ser reducido escogiendo una sección
25 reformante que incluya un reformador calentado a gas (GHR), como puede ser una sección que incluya un reformador primario de vapor, un GHR y un reformador secundario. Enrutando el efluente del reformador primario o secundario al lado de la carcasa del GHR, se da calor a los tubos del GHR. De esta forma, se requiere menos combustible para el reformador primario

de vapor, lo que se traduce en menores cantidades de la materia prima carbonosa a ser gasificada, de ahí las menores dimensiones del gasificador. Esto es ventajoso especialmente si la planta tiene calderas auxiliares a carbón.

- 5 De acuerdo con otras incorporaciones, se logra una reducción en el consumo de combustible precalentando la alimentación de gas natural o la alimentación mezclada (es decir la que comprende vapor y gas natural) del reformador primario usando el calor disponible más adelante del gasificador, ya sea en un intercambiador de calor o en un GHR.
- 10 El gasificador puede ser operado con aire u oxígeno o una mezcla de los anteriores como oxidante. En caso de oxígeno o de aire enriquecido con oxígeno, el valor de calentamiento del gas combustible producido es mayor que con aire, y la temperatura de llama obtenible por combustión del gas combustible es mayor.
- 15 Aspectos adicionales de la invención conciernen al tratamiento del combustible gaseoso antes de la combustión, por ejemplo, para remover impurezas tales como las partículas sólidas, compuestos de azufre, metano y dióxido de carbono.

- Los residuos sólidos del proceso de gasificación, es decir ceniza y carbono
- 20 no convertido, son parcialmente removidos del gasificador, mientras que el material particulado fino aún presente en el combustible gaseoso más adelante del gasificador puede ser removido en un filtro ciclónico o de gas o mediante contacto directo con agua. El gasificador puede ser, de forma ventajosa, del tipo de aglomeración de ceniza.

- 25 Azufre puede estar contenido en la materia prima carbonosa (v. g. carbón). Una cierta cantidad de azufre en la materia prima puede causar la formación de compuestos tales como sulfuro de hidrógeno (H_2S) y COS durante la conversión de materia prima en combustible. Una renovación por lo menos

parcial de compuestos e azufre del gas combustible es deseable por razones ambientales y para evitar la condensación ácida del gas de combustión que ataca las superficies del intercambiador en el reformador, calentadores a fuego y calderas.

- 5 Una ventaja de la invención sobre el proceso de carbón – a – químicos es que la cantidad tolerable de azufre en el gas combustible es significativamente mayor (v. g. dos órdenes de magnitud) que en el gas de síntesis (gas de proceso), lo que significa que se pueden usar técnicas simplificadas de remoción de azufre. Se puede usar un método simple y
- 10 barato de separación de azufre tal como la desulfuración en-situ o proceso de desulfuración en caliente basado en la adsorción, como se describe mejor más abajo. Tales procesos no serían idóneos para una planta de carbón - a - químicos, porque no cumplirían con los estrictos requerimientos de pureza del gas de las secciones subsiguientes.
- 15 En una incorporación particular de la invención, por lo menos una parte del azufre contenido en la materia prima carbonosa es removida en situ dentro del gasificador. El gasificador adicionalmente viene con una corriente de un sorbente idóneo tal como dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) o caliza (CaCO_3) y una cantidad de azufre presente en la materia prima es absorbida por el sorbente
- 20 típicamente en la forma de sulfato de calcio. El sorbente usado es descargado del gasificador para su tratamiento o desecho posterior.

Además de la aparente simplificación del proceso, la cual no requiere tratamientos transformadores dedicados para la remoción del azufre, la desulfuración en situ también tiene las siguientes ventajas.

- 25 Primero, el gas es ventajosamente quemado a una temperatura superior al punto de rocío (v. g. at 300 °C) toda vez que el cambio en el vapor de agua contenido en el gas de combustión (derivado del vapor de agua residual en el combustible) es pequeño. El enfriamiento del gas por debajo del punto de

rocío (es decir alrededor de 200 °C) requeriría en cambio costosos equipos debido a la formación de un condensado de proceso ácido y corrosivo que contiene compuestos de azufre y NH_4Cl . Adicionalmente, el condensado contendría mayores hidrocarburos y alcoholes, relativamente difíciles de
5 eliminar del agua. De acuerdo con tal incorporación, se evitan los anteriores problemas, lo que significa una mayor confiabilidad del proceso y ausencia de efectos adversos significativos sobre las unidades de transformación.

El encender el gas desde el gasificador a una temperatura mayor que el punto de rocío también es más eficiente debido a la recuperación de la
10 entalpía completa del gas, por encima de la combustión, De lo contrario, por lo menos una parte del calor latente del vapor de agua se perdería.

De acuerdo con otra incorporación, los compuestos de azufre (principalmente H_2S y COS) en el combustible gaseoso que sale del gasificador son adsorbidos en un sorbente idóneo (v. g. un sorbente de óxido
15 de metal como es el óxido de zinc). El sorbente es de forma preferible cargado y luego regenerado en un lecho de fluido circulante. Tal proceso es de forma preferible realizado a altas temperaturas, es decir mayores que el punto de rocío del gas, obteniendo así las mismas ventajas mencionadas. El azufre es separado por ejemplo as dióxido de azufre (SO_2).

20 En aún otra incorporación de la invención, el combustible gaseoso que sale del gasificador y que contiene compuestos de azufre es contactado en un absorbedor líquido de gas, con un líquido capaz de separar los componentes de azufre del gas, como es una solución amine. El líquido rico es descargado del absorbedor para regeneración externa, con producción
25 opcional de ácido sulfúrico (v. g. por medio del proceso húmedo de Ácido sulfúrico) o, más preferiblemente, producción de azufre elemental mediante un proceso catalítico de recuperación de azufre (es decir proceso Claus) o un proceso biológico idóneo.

En otras incorporaciones, tal combustible gaseoso que contiene H_2S es sometido a un proceso biológico, el cual entrega directamente azufre elemental.

- 5 La carga de los anteriores procesos de desulfuración puede ser reducida realizando un cambio agua - gas en condiciones ácidas, que convierte compuestos de azufre (v. g. COS) en ácido sulfhídrico (H_2S), o hidrolizando primero COS y luego sometiéndolo a un cambio agua-gas “dulce”. Otra ventaja relacionada es que el dióxido de carbono es removido antes de la combustión y que las emisiones de CO_2 a la atmósfera son reducidas.
- 10 Como se explicó más arriba, el combustible gaseoso del gasificador también puede contener una cantidad importante de metano no reaccionado (v. g. 5% molar o mayor) y menores cantidades de otros hidrocarburos, tales como v. g. etano. Una corriente rica en metano es ventajosamente separada de la corriente de combustible después del proceso de desulfuración por medio de
- 15 un proceso de recuperación idóneo, como es la separación criogénica o la separación mediante membrana.

- Por lo menos una porción de dióxido de carbono puede ser removida del combustible gaseoso que sale del gasificador después del paso de gasificación. La recuperación del CO_2 del mencionado combustible gaseoso
- 20 es más fácil que la recuperación convencional de CO_2 del gas de combustión cuando parte del gas natural es usada como combustible.

Ese dióxido de carbono puede ser direccionado a usos específicos. Por ejemplo, como ya se dijo arriba, el dióxido de carbono puede ser usado para la producción de urea en una planta integrada de amoníaco - urea.

- 25 El combustible gaseoso, típicamente agotado en su contenido de azufre como de ha descrito arriba, se alimenta preferiblemente a uno o más quemadores instalados en uno o más de los siguientes dispositivos: una sección radiante de un reformador primario; una sección de convección de

un reformador primario; un desulfurador pre - calentador arreglado para precalentar tal gas natural antes de la desulfuración y posterior reformación; un proceso calentador a fuego; un generador auxiliar de vapor; un súper - calentador a vapor; un HRSG (Generador a Vapor Recuperador de Calor) coque enfría el exhosto de una turbina a gas; una turbina a gas (para generación de energía o para la operación de una máquina tal como un compresor).

En las incorporaciones que presentan la remoción de ácido sulfhídrico dentro del gasificador, el gas parcialmente desulfurado que sale del gasificador puede ser alimentado a uno o más de los usuarios mencionados arriba después de un tratamiento simplificado, incluyendo un paso de enfriamiento y remoción de partículas atrapadas, sin tratamiento adicional.

La invención también se refiere a una planta relacionada y método de modernización de acuerdo con las reivindicaciones.

Un método de modernización de acuerdo con la invención establece que una planta alimentada con una materia prima de gas natural y en el cual tal materia prima de gas natural se divide en una primera fracción (fracción de proceso) usada como gas de proceso y una segunda fracción (fracción de combustible) usada como combustible, es modernizada mediante la adición de una sección en la cual una materia prima carbonosa es convertida (v. g. el carbón es gasificado) para producir un combustible, y ese combustible reemplaza al menos una parte de tal segunda fracción del gas natural. De forma preferible, la mencionada al menos parte de tal segunda fracción de gas natural, originalmente usada como combustible, es redirigida para ser usada como gas de proceso.

Algunas de las ventajas de la invención ya han sido discutidas. Una gran ventaja es un menor requerimiento de gas natural comparado con la capacidad en términos del producto químico (v. g. amoniaco o metanol).

Una de las ventajas de la invención es el uso de una fuente de hidrocarburos de bajo costo como es el carbón, para el suministro del combustible, mientras que el más valioso gas natural se dirige en su totalidad a la línea de proceso. El costo de inversión para la implementación de la sección de gasificación carbón es significativamente menor que el costo de la inversión para una planta de carbón – a - químicos.

Esta ventaja también es importante para la modernización de una planta existente. Por ejemplo, en enfoque de carbón – a – químicos reemplazaría totalmente el gas natural con carbón, llevando, sin embargo, a un alto costo de inversión para cumplir con los requerimientos de pureza del gas de proceso. La presente invención establece que el gas combustible derivado del carbón reemplaza la cantidad de gas natural originalmente usado como una fracción de combustible (típicamente 30-40% de las entradas), que es de un interés más económico. Así, la invención ofrece una manera poco costosa para reducir el consumo total de gas natural o para aumentar la capacidad de una cantidad dada (disponible) de gas natural.

El combustible para generación de carbón derivado de gasificación es más ventajoso que simplemente poner una a carbón para reemplazar la caldera auxiliar a gas natural, por las siguientes razones:

- Se puede reemplazar más gas natural combustible con gas combustible derivado de carbón.
- La gasificación del carbón también puede ser aplicada con éxito a plantas autónomas, donde no hay encendido, o hay un encendido mínimo, de la caldera auxiliar,
- Cuando se aplica como una modernización, no requiere reemplazo de los calentadores a fuego ni de la caldera auxiliar.

Una ventaja adicional es el uso ambientalmente amigable de una materia prima carbonosa, como es el carbón. Las impurezas son removidas en el

proceso de gasificación o más adelante del mismo, y se entrega una corriente de combustible relativamente pura. Tales impurezas principalmente comprenden azufre que se ve convertido en ácido sulfhídrico y sulfuro de carbonilo, y otros compuestos tales como CO₂, HCN, NH₃ y metales. La
5 remoción de tales impurezas antes de la combustión es ventajoso pues es mucho más fácil y más práctico que la remoción del gas de combustión de una caldera a carbón.

Otra ventaja de la presente invención es que el gasificador puede ser operado a una presión relativamente baja, puesto que la presión de
10 combustible típica requerida en los quemadores es de 3 a 5 bar. Esto reduce el costo de capital del gasificador y de los equipos de transformación, al igual que el costo de capital de la compresión del oxidante. Aún más, en incorporaciones que queman oxígeno, se puede usar oxígeno con una pureza moderada, reduciendo así el costo y el consumo para separación de
15 aire. La unidad de separación de aire puede incluso ser una PSA (cambio de presión) o una VPSA (cambio de presión al vacío) o membrana, y no necesariamente una unidad criogénica de separación de aire (ASU). Aún más, los requerimientos de pureza del combustible son mucho menos severos que para el gas de síntesis a ser usado en síntesis química.

20 La invención será elucidada aún más por la siguiente descripción de incorporaciones preferidas de la misma, dada mediante ejemplos no limitativos.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 es un esquema ilustrativo del proceso para la producción de gas de
25 síntesis con contenido de hidrógeno de acuerdo con una incorporación de la invención.

La Fig. 2 es un esquema de la sección frontal de una planta de amoniaco de acuerdo con una primera incorporación.

La Fig. 3 es un esquema de la sección frontal de una planta de amoniaco de acuerdo con una segunda incorporación.

La Fig. 4 es un esquema de una incorporación de la invención un proceso de amoniaco - urea.

5 Descripción detallada

La Fig. 1 ilustra un esquema de bloques a de un proceso para producir un gas de síntesis con contenido de hidrógeno de acuerdo con una incorporación de la invención.

10 El Bloque 300 denota a sección reformante, de forma preferible de una planta de amoniaco, donde una materia prima de gas natural 301 se convierte en una mezcla de gas 302, la cual es purificada en una sección de purificación 500 para obtener un gas de producto 303. La sección de purificación 500 de forma preferible comprende una sección de cambio, una sección de remoción CO₂ (502, mostrado en La Fig.4) y de forma opcional
15 una sección de metanización.

El Bloque 400 denota una sección de gasificación carbón, donde una materia prima de carbón 401 es convertida en un combustible gaseoso 402 mediante un proceso de gasificación con un oxidante tal como aire u oxígeno 403 y agua o vapor 404.

20 El combustible gaseoso 402 entrega por lo menos una parte de la cantidad total de combustible dirigida a la sección reformante 300. De conformidad, la cantidad total de la materia prima 301 requerida para una tasa particular de producción de amoniaco se reduce. De manera alternativa, una mayor cantidad de la materia prima 301 está disponible para el proceso, es decir
25 para la generación del gas de producto 303, de forma que se puede incrementar la producción de amoniaco. De forma opcional, una porción de ese combustible puede seguir siendo tomada de la alimentación de gas

natural 301. Tal porción (también llamada fracción de combustible) se representa con una línea punteada 304 en la Figura.

La Fig. 2 muestra una sub - unidad 100 de la sección frontal de una planta de amoniaco. Tal sub - unidad 100 comprende dos secciones: una primera
5 sección 101 para la producción de a reformado gas 8 de una materia prima de gas natural 1, y una segunda sección 102 para la gasificación de una materia prima de carbón 21 y su conversión en un combustible gaseoso 35.

La antedicha primera porción 101 comprende un reformador primario 103, que a su turno está dividido en una sección radiante 104 y una sección de
10 convección 105; un pre - calentador 106 y un desulfurador 107 los cuales están posicionados antes de tal reformador primario 103.

El gas natural 1 entra ese pre - calentador 106, en donde es calentado a una primera temperatura, v. g. alrededor de 350 °C, y posteriormente es dirigido a ese desulfurador 107, teniendo como resultado una corriente 4 de gas
15 natural desulfurado. La corriente de salida 4 es mezclada con vapor súper - calentado vapor 5 generando una corriente 6 de gas de proceso.

Tal corriente 6 es alimentada a la sección de convección 105 del reformador primario 103 y es calentado nuevamente a una mayor temperatura, v. g. alrededor de 500 °C, en una bobina de intercambio de calor 108.

20 La corriente calentada 7 es posteriormente alimentada a la sección radiante 104 del reformador primario 103, que contiene una serie de tubos llenos con catalizador en los cuales se lleva a cabo la conversión en un gas de síntesis con contenido de hidrógeno. La sección radiante 104 viene con una serie de quemadores 201 que generan el calor reformante para la conversión
25 mencionada atrás.

La sección de convección 105 del reformador primario 103 sustancialmente recupera calor del gas de combustión generado por tales quemadores, lo que deja el 103 en la línea 210. En particular, debido a las altas

temperaturas de ese gas de combustión, la sección de convección 105 es principalmente usada para súper – calentar el vapor y para calentar el aire de proceso alimentado al reformador secundario (no mostrado en la Figura). Por estas razones, la sección de convección 105 es típicamente proveída,
5 junto a la mencionada bobina de intercambio de calor 108 para la alimentación corriente 7, con por lo menos una bobina súper - calentadora de vapor 109 y una bobina de intercambio de calor 110 para el aire de proceso.

La Fig. 2 también muestra una caldera auxiliar 111 separada de la sección reformante 103 y que produce vapor adicional. Debe anotarse que este
10 arreglo es puramente ilustrativo y que diversas variantes son posibles.

Como ya se dijo más arriba, la corriente 35 de combustible gaseoso es generada en una segunda sección 102 donde se lleva a cabo la gasificación de una materia prima de carbón 21.

15 La mencionada segunda sección 102 comprende un gasificador 112 y una serie de equipos de purificación para remover impurezas indeseables, v. g. filtro ciclónico o de gas 114 y dispositivo para adsorber ácido sulfhídrico 117.

Esa materia prima de carbón 21, un oxidante corriente 22 y vapor o agua 23 son alimentados al dicho gasificador 112, donde reaccionan a una alta
20 temperatura (típicamente alrededor de 1000 °C o mayor) para producir un combustible gaseoso 25 que contiene, además de H₂ y monóxido de carbono, impurezas tales como azufre, nitrógeno y material mineral.

Una corriente continua 24 de ceniza y carbono no convertido se suministra desde el fondo de ese gasificador 112 para prevenir la acumulación de
25 sólidos en el gasificador 112 propiamente dicho.

El combustible gaseoso 25 libre de la mayoría de las partículas sólidas sale del gasificador 112 desde la parte de arriba y es pasado a través de una unidad de recuperación de calor 113. Esa unidad de recuperación de calor

113 típicamente comprende una caldera de vapor residual a presión y / o un vapor súper – calentador de vapor a alta presión. En algunas incorporaciones de bajo costo, el efluente gasificador puede ser enfriado por saciado de agua.

- 5 Después de recuperar el calor residual, el gas de síntesis enfriado resultante 26 fluye a través de ese filtro ciclónico o de gas 114, el cual remueve el material particulado fino 27 aún presente en el gas de síntesis 26. La remoción de los sólidos finos atrapados 27 es un paso importante en la medida en que las partículas en el gas de síntesis pueden dañar o corroer
10 los equipos de transformación, reduciendo el desempeño.

El gas de síntesis 28 limpio resultante sale del ciclónico 114 y fluye a un arreglo de intercambiadores de calor 115, donde es enfriado con una recuperación opcional de calor a temperatura cercana a la temperatura ambiente y el vapor condensado no reaccionado 30 es removido en un
15 separador 116.

Posteriormente, el gas enfriado 31 que sale del separador 116 entra a tal absorbedor 117, en el cual es limpiado con un solvente 32 con el fin de remover el ácido sulfhídrico. El solvente adelgazado 32 típicamente es una solución amine. El azufre elemental puede ser recuperado de este ácido
20 mediante un proceso de remoción catalítica de azufre idóneo (no mostrado en la Figura). El solvente cargado es removido como corriente 33 para regeneración externa.

Esa remoción de ácido sulfhídrico en el absorbedor 117 puede, de forma opcional, ser realizado por medio de un proceso biológico.

- 25 El gas limpiado 34 que principalmente contiene CO y H₂, saliendo de la parte de arriba del absorbedor 117, es, de forma opcional, recalentado en un intercambiador de calor 118 dando como resultado una corriente calentada 35.

Esa corriente 35 representa el gas combustible que provee la calefacción a fuego (*fired heating*) para la operación de la planta.

En mayor detalle, en referencia a la Fig. 2, esa corriente 35 alimenta los quemadores 201 de la sección radiante 104 y, si está presente, los quemadores 200 del desulfurador pre - calentador 106, los quemadores 202, 203 de la sección de convección 105 y los quemadores 204 del generador auxiliar de vapor 111.

De acuerdo con la Fig. 2, el combustible 35 es dividido en porciones de 10 to 14, donde cada una suministra a uno de los mencionados quemadores. En particular:

- La porción 10 alimenta el quemador 200 del desulfurador pre - calentador 106;
- La porción 11 alimenta el quemador 201 de la sección radiante 104;
- La porción 12 alimenta el quemador 202, dado para controlar la temperatura de la corriente 6 alimentada a la sección de convección 105;
- La porción 13 alimenta el quemador 203, dado para controlar la temperatura del vapor súper - calentado generado en la bobina 110 de la sección de convección 105;
- La porción 14 alimenta el quemador 204 del generador auxiliar de vapor 111.

La Fig. 3 muestra otra incorporación de la presente invención, y los componentes son indicados por los mismos números de referencia.

El gasificador 112 adicionalmente viene con una corriente 36 de sorbente de azufre, típicamente caliza, con el fin de remover la mayoría del azufre presente en la materia prima de carbón 21.

El sorbente usado es descargado desde el fondo del gasificador 112 junto con cenizas y carbono no convertido en corriente 24.

Después de pasar a través de una unidad de recuperación de calor 113, un filtro ciclónico 114, el gas de síntesis corriente 28 sustancialmente libre de
5 azufre y partículas sólidas es usado como combustible y es suministrado a los quemadores.

La Fig. 4 revela otra incorporación de la invención para implementación en una planta de amoníaco - urea. El gas de síntesis 303 es un gas de reposición para síntesis de amoníaco el cual es convertido en amoníaco 601
10 en una sección de síntesis de amoníaco 600. Por lo menos una parte o la totalidad del amoníaco 601 es usado en una sección de urea 602 para la síntesis de urea 603 con un suministro de dióxido de carbono 604.

Una primera porción 605 del requerimiento total de CO₂ 604 para conversión del amoníaco en urea viene de la unidad de remoción de CO₂ 502, que
15 típicamente comprende un MDEA o unidad de lavado de carbonato de potasio, que forma parte de la sección de purificación 500 del gas reformado 302.

Una segunda porción 606 de dióxido de carbono es obtenida de una porción del combustible 402, es decir de la gasificación de carbón. Esa segunda
20 porción 606 es una parte más sustancial del requerimiento total de CO₂ 604 cuando la sección reformante 300 sólo comprende un reformador primario de vapor y la mayoría o la totalidad del amoníaco es convertido en urea.

En mayor detalle, la porción 402 es dirigida a un reactor de cambio 608 para convertir el monóxido de carbono allí contenido en dióxido de carbono. El
25 dióxido de carbono así obtenido es separado, por ejemplo, en una unidad de lavado 609, y mezclado con esa primera porción 605 para formar el suministro mencionado arriba 604. La desulfuración de 402 no es mostrada.

La porción 411 remanente del combustible 402 es enviada a la sección reformante 300.

Ejemplo 1

Una planta integrada de amoníaco / urea basada enteramente en gas natural como alimentación y combustible produce 2200 toneladas /día de amoníaco del cual aproximadamente el 85% es convertido en urea, de la cual la producción es, de conformidad, 3300 toneladas /día. El requerimiento total de energía para la planta integrada, que es completamente suministrado en la forma de gas natural, equivale a 5.2 Gcal base LHV por tonelada de urea producida, representando en total to 715 Gcal/h. De esta importación total de gas natural, se requieren 3.1 Gcal/ tonelada (426 Gcal/h) como alimentación del proceso para el proceso de reformación de vapor, con el saldo de 2.1 Gcal/t (289 Gcal/h) usado como combustible en el reformador a vapor y para la generación y súper calentamiento de vapor de alta presión.

Todo este consumo de gas natural como combustible puede en principio ser reemplazado con un gas combustible generado de carbón en una instalación de gasificación como se describe en el presente. Sin embargo, se asume que debido a pérdidas diversas el valor de calentamiento total LHV requerido sería un 10% mayor (318 Gcal/h) después de la conversión de un encendido con la totalidad de gas natural a gas combustible derivado de carbón. un gas combustible corriente que tiene un valor de calentamiento LHV total de 318 Gcal/h típicamente puede ser producido por gasificación de aproximadamente 75 toneladas / h de carbón bituminoso (base seca libre de cenizas) a aproximadamente 10 bar/1000 °C en un gasificador de lecho fluidizado que requiere alrededor de 45 toneladas / h de oxígeno de una pureza de 95%.

En contraste, una modernización de la planta de amoniaco de 2200 toneladas /día que forma parte de una planta integrada amoniaco / urea para usar carbón como materia prima de proceso requeriría una gasificación de aproximadamente 110 toneladas / h de carbón bituminoso (base seca libre de cenizas), típicamente at 50 bar con alrededor de 95 toneladas / h de oxígeno a alrededor de 60 bar – requiriendo una inversión de capital mucho mayor que el esquema de gasificación de carbón anterior. Aún más, la importación de una cantidad material de vapor de alta presión de una planta de caldera externa (se asume que funciona con carbón) sería necesario para garantizar suficiente vapor y potencia mecánica para la planta de amoniaco y la planta posterior de transformación de urea.

Ejemplo 2

En una planta para la síntesis de metanol, donde el proceso de producción de gas se basa en un reformador puro a vapor, 93.2% de la alimentación del gas natural es requerida como alimentación de proceso, y donde el saldo de 6.8% es usado como combustible. El consumo total de gas para la producción de metanol de acuerdo con esta ruta de proceso es de alrededor de 7.4 Gcal/MT, con base en el gas natural LHV.

La aplicación de una primera incorporación de la invención permite reemplazar la fracción de combustible, que es del 6.8%. Así, permite reducir el consumo de gas natural a 93.2% del valor original, es decir 6.9 Gcal/MT con base el gas LHV.

La cantidad de gas natural usada como alimentación de proceso puede ser drásticamente reducida por la aplicación de otra incorporación de la invención, es decir añadiendo CO₂ recuperado del efluente gasificador a la reforma primaria de vapor. De conformidad, sólo 74.3% del monto total original de gas natural se necesita como alimentación del proceso, o 5.5 Gcal/MT. La fracción de combustible es producida por el gasificador. Así, el

consumo de gas se reduce en más del 25%, comparado con la cantidad original de 7.4 Gcal/MT de metanol.

5 Vale la pena considerar que en una planta de síntesis de metanol de acuerdo con el arte, donde la generación de gas de síntesis se basa en un reformador primario de vapor seguido por un reformador de oxígeno auto - termal (es decir basado en reforma combinada), el consumo total de gas natural es 7.0 Gcal/MT. Este valor aún es 20% mayor que el valor de consumo logrado por la incorporación descrita arriba.

10 La invención también puede ser aplicada a una planta de metanol basada en un reformado combinado.