



CONFEDERAZIONE SVIZZERA
UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑤ Int. Cl.³: B 01 J 19/24
C 01 C 1/04
C 07 C 31/04

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

⑪

646 618

⑳ Numero della domanda: 2035/81

㉓ Titolare/Titolari:
Ammonia Casale S.A., Lugano

㉒ Data di deposito: 26.03.1981

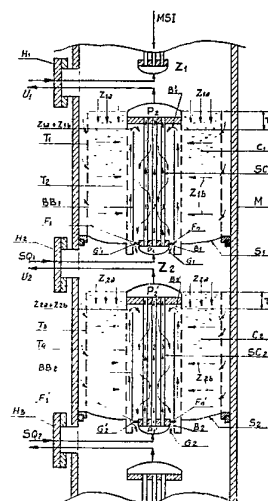
㉔ Brevetto rilasciato il: 14.12.1984

㉕ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 14.12.1984

㉗ Inventore/Inventori:
Zardi, Umberto, Lugano
Comandini, Ettore, Roma (IT)

⑤④ **Reattore per sintesi eterogenee catalitiche.**

⑤⑦ Il reattore per sintesi eterogenee catalitiche, consiste di almeno un mantello esterno (M), una cartuccia interna, n letti catalitici formati ciascuno da catalizzatore (C 1) disposto tra un fondo pieno (S 1) e due pareti cilindriche (T 1, T 2) di cui quella esterna (T 1) è perforata su tutta l'estensione assiale e quella interna (T 2) è perforata su una estensione assiale inferiore a quella (T 1). Sono previsti mezzi per l'adduzione dei gas di reazione, mezzi per l'estrazione dei gas reagiti e mezzi per la regolazione della temperatura di questi ultimi; a questo scopo è inserito internamente alle dette pareti interne con minor estensione perforata (T 2, T 4), uno scambiatore di calore (SC 1) che è investito esternamente dai gas caldi reagiti ed è percorso internamente da acqua.



RIVENDICAZIONI

1. Reattore per sintesi eterogenee catalitiche, in specie per sintesi catalitiche dell'ammoniaca, metanolo, «fuel», alcoli superiori, monomeri, consistente di almeno un mantello esterno, di n letti catalitici formati, ciascuno da catalizzatore granulare disposto tra un fondo pieno (S 1) e due pareti cilindriche concentriche (T 1, T 2) di cui quella più esterna è perforata su tutta la sua estensione assiale e quella più interna ha un'estensione assiale perforata inferiore a quella della detta parete esterna; di mezzi per l'adduzione dei gas di reazione; di mezzi per l'estrazione dei gas reagiti, e di mezzi per la regolazione della temperatura dei gas reagiti, caratterizzato dal fatto che dentro lo spazio cilindrico centrale delimitato dalle pareti interne (T 2, T 4) con minor estensione perforata di almeno uno degli n cestelli catalitici è inserito uno scambiatore di calore (SC 1) che è investito, da un lato, dai gas caldi reagiti sul letto a cui esso è associato e, dall'altro lato, è percorso da acqua alimentata dall'esterno (SQ 1).

2. Reattore secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che lo scambiatore inserito nello spazio centrale cilindrico definito dalla parete interna a minore estensione perforata è un fascio di tubi, che sono percorsi internamente da acqua e sono lambiti esternamente dai gas che hanno attraversato sia con flusso prevalentemente assiale sia che con flusso prevalentemente radiale, il detto letto catalitico nel quale è inserito detto fascio tubiero.

3. Reattore secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il fascio tubiero (SC 1) si estende sostanzialmente su tutta la lunghezza assiale perforata (T 2) della parete cilindrica interna di ogni cestello catalitico, ed è compreso in un corpo cilindrico (BB 1) che ha un'estensione assiale di poco inferiore all'estensione assiale perforata della parete interna (T 2) del cestello, detto corpo cilindrico presentando alla sua base, delle aperture regolabili di by-pass dei gas reagiti.

4. Procedimento di messa in esercizio di un reattore secondo le rivendicazioni 1, 2 e 3 per ottenere l'ottimizzazione di sintesi eterogenee catalitiche, in particolare di ammoniaca, metanolo, «fuel», alcoli superiori, monomeri, e per il recupero del calore dei gas reagiti sui cestelli catalitici attraversati dai gas di sintesi su una zona con flusso prevalentemente assiale e su un'altra zona con flusso prevalentemente radiale, caratterizzato dal fatto che i gas caldi reagiti per passaggio prevalentemente assiale, prima, e radiale, dopo, su un letto catalitico attraversano una zona centrale cilindrica interna al detto letto in relazione di scambio termico, con acqua che è fatta circolare in detta zona e con la quale si asporta calore in situ.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che i gas freschi da far reagire attraversano almeno uno scambiatore di calore (15, 16) percorso dai gas caldi reagiti in uscita dal letto catalitico, che i detti gas freschi così preriscaldati attraversano ogni cestello catalitico con flusso prevalentemente assiale e con flusso prevalentemente radiale e sono portati a lambire uno scambiatore di calore che è disposto entro un corpo cilindrico interno (BB 1) alla parete interna cilindrica (T 2, T 4) con zona perforata a minore estensione assiale (T2', T4'), che è alimentato, da un lato, con acqua e dà in uscita una miscela di acqua e vapore che è convogliata insieme a quelle provenienti dagli altri fasci tubieri disposti all'interno degli altri cestelli catalitici ad un raccoglitore (RC) di acqua-vapore.

dell'ammoniaca, metanolo, «fuel», alcoli superiori, monomeri e simili, consistente di almeno un mantello esterno, di n letti catalitici formati, ciascuno, da catalizzatore granulare disposto tra un fondo pieno e due pareti cilindriche concentriche di cui quella più esterna è perforata su tutta la sua estensione assiale e quella più interna ha un'estensione assiale perforata inferiore a quella della detta parete esterna; di mezzi per l'adduzione dei gas di reazione; di mezzi per l'estrazione dei gas reagiti, e di mezzi per la regolazione della temperatura dei gas reagiti.

Reattori di questo tipo sono stati descritti in recenti domande di brevetto italiane (domande di brevetto n. 24 334 A/79, n. 22 701 A/80, n. 26 294 A/80) e nel corrispondente brevetto svizzero a nome della Richiedente e di uno degli inventori; essi si caratterizzano per il fatto che i letti catalitici sono percorsi dai gas di reazione in una zona con flusso prevalentemente assiale, ed in un'altra zona con flusso prevalentemente radiale, la zona di catalizzazione a flusso prevalentemente assiale agendo anche da tampone di tenuta dei gas.

Come noto la maggior parte delle sintesi eterogenee sono accompagnate da un notevole sviluppo di calore che viene normalmente recuperato all'esterno del reattore stesso, raffreddando il gas reagito di uscita per produrre energia (ad es. vapore).

Il recupero del calore all'esterno dei reattori è certamente svantaggioso rispetto ad un recupero all'interno del reattore perché quest'ultimo, in assenza di complicazioni costruttive, consentirebbe di ottenere anche e contemporaneamente: a) una regolazione ottimale della temperatura di reazione, minimizzando così i volumi di catalizzatore; b) massime rese; e c) massimo livello termico del calore recuperato (ad es. vapore prodotto a più alta pressione). Nonostante queste lusinghiere prospettive, il recupero del calore all'interno dei reattori non ha a tutt'oggi trovato una diffusa applicazione.

Infatti solo in casi eccezionali si è recuperato il calore all'interno del reattore per produrre vapore e conseguire un controllo delle temperature di reazione (ad esempio nel reattore ammoniaca Fauser-Montecatini, nel reattore Ammonia-Casale con letti catalitici a flusso assiale del gas, nel reattore metanolo Lurgi sempre con letto catalitico a flusso assiale dei gas) ma ciò è stato realizzato a spese di enormi complicazioni costruttive che nella maggior parte dei casi hanno portato all'abbandono di questa strada.

È così che nel caso del reattore di ammoniaca, le moderne tecnologie prevedono normalmente la produzione di vapore all'esterno del reattore stesso e ciò vale anche per i reattori di metanolo ad eccezione del reattore Lurghi (vedi E. Supp. «Chemtech» luglio 1973) ed il reattore Toyo Engineering (dom. di brevetto italiano n. 21 172 A/80) che rappresentano però soluzioni molto complesse.

Nei nuovi reattori a flusso radiale-assiale così come descritti nelle suddette recenti domande di brevetto italiane e corrispondente domanda di brevetto svizzera, la regolazione della temperatura di reazione è ottenuta o con scambio gas-gas o più in generale col sistema del «quenching», che non consentono però un recupero in situ del calore di reazione.

Nel caso del quenching solo una parte del gas di quench attraversa tutti i letti catalitici e ciò comporta una conseguente diminuzione delle rese.

Continuando ora le sue ricerche nel campo, la Richiedente ha trovato, non senza sorpresa, che all'interno dei suoi nuovi reattori a strati catalitici percorsi in serie dal gas di reazione, con flusso misto assiale radiale (secondo le suddette domande di brevetto italiane e relativa domanda di brevetto svizzera) può essere vantaggiosamente recuperato

il calore di reazione, e che questo recupero interno con tutti gli altri vantaggi ad esso associati è conseguibile senza complicazioni e complessità.

Il reattore secondo la presente invenzione, per sintesi eterogenee, in specie per sintesi catalitiche dell'ammoniaca, metanolo, «fuel», alcoli superiori e monomeri, consistente di almeno un mantello esterno, di n letti catalitici formati ciascuno da catalizzatore granulare disposto tra un fondo pieno e due pareti cilindriche concentriche di cui quella più esterna è perforata su tutta la sua estensione assiale e quella più interna ha un'estensione assiale perforata inferiore a quella della detta parete esterna; di mezzi per l'adduzione dei gas di reazione; di mezzi per l'estrazione dei gas reagiti, e di mezzi per la regolazione della temperatura dei gas reagiti, si caratterizza per il fatto che dentro lo spazio cilindrico centrale delimitato dalle pareti interne con minor estensione perforata di almeno uno degli n cestelli catalitici è inserito uno scambiatore di calore che è investito da un lato, dai gas reagiti sul letto a cui esso è associato, e, dall'altro lato, è percorso da acqua alimentata dall'esterno.

In una forma di realizzazione particolarmente semplice e vantaggiosa, lo scambiatore di calore inserito nello spazio centrale cilindrico delimitato dalla parete interna a minor estensione perforata è un fascio di tubi che sono percorsi internamente da acqua e sono lambiti esternamente dai gas caldi reagiti che hanno attraversato con flusso assiale e con flusso radiale il letto catalitico in cui è inserito detto fascio tubiero.

Il fascio tubiero si estende sostanzialmente su tutta la lunghezza assiale perforata della parete cilindrica interna di ogni cestello catalitico, ed è compreso in un corpo cilindrico che ha un'estensione assiale di poco inferiore all'estensione assiale perforata dalla parete interna del cestello, detto corpo cilindrico presentando alla sua base, delle aperture regolabili di by-pass dei gas reagiti.

Un procedimento di ottimizzazione delle condizioni operative del reattore consiste nell'asportare calore ad alto livello termico in situ per scambio termico tra i gas reagiti su un letto ed acqua fatta circolare dall'esterno nella parte centrale cilindrica interna al letto stesso, in modo da ottenere, contemporaneamente alle condizioni ottimali di reazione, anche la minimizzazione del volume di catalizzatore in ogni letto, ed in più nell'effettuare una regolazione ancora più fine della temperatura dei gas già reagiti su un letto ed in entrata sul letto catalitico successivo dosando la quantità di gas caldi reagiti su un letto che viene inviata alla parte centrale cilindrica interna in cui si effettua lo scambio termico.

I diversi aspetti e vantaggi del trovato appariranno meglio dalla descrizione di alcune forme di realizzazione esemplificative e non limitative, come quelle rappresentate nei disegni allegati in cui:

la fig. 1 è una vista in sezione schematica e parziale di un reattore assiale radiale ad es. secondo le domande di brevetto italiane n. 24 334 A/79 e n. 22 701 A/80, incorporante un sistema di recupero di calore secondo la presente invenzione, disposto direttamente all'interno di ogni strato catalitico; e

la fig. 2 è uno schema generale che illustra più completamente il metodo di ottimizzazione.

Per scrupolo di chiarezza illustrativa in fig. 1 si è rappresentato in forma schematica un reattore assiale-radiale a due soli cesti catalitici C_1 e C_2 , ogni cesto consistendo di un supporto S_1 (risp. S_2) e di due pareti cilindriche T_1 , T_2 (risp. T_3 e T_4); le pareti cilindriche più esterne T_1 e T_3 sono perforate su tutta la loro estensione assiale mentre le pareti più interne T_2 e T_4 presentano una estensione assiale perforata inferiore a quella delle dette pareti più esterne T_1

e T_3 . Infatti come si vede schematicamente dalla fig. 1 i tratti T'_2 , rispettivamente T'_4 sono senza perforazioni e possono essere costituiti o da una porzione piena (senza perforazione) delle pareti interne T_2 risp. T_4 , o da uno strato catalitico o da un altro corpo qualsiasi non perforato.

La struttura della porzione non perforata di T_2 , risp. T_4 può essere perciò realizzata in diverse maniere; quel che conta è che l'estensione assiale perforata della parete cilindrica più interna T_2 (T_4) sia inferiore a quella tutta perforata di T_1 (T_3), per cui lungo la zona definita dai tratti non perforati (T'_2 risp. T'_4) si verifica un flusso prevalentemente assiale Z_{1a} dei gas mentre nella zona perforata T_2 (T_4) si verifica un flusso prevalentemente radiale Z_{1b} . Quest'aspetto caratteristico dei reattori assiali-radiali è già messo nel dovuto risalto nelle suddette domande di brevetto italiane e domanda svizzera che vanno considerate come facenti parte integrale di questa descrizione. In genere l'altezza T'_2 (T'_4) che definisce la zona a flusso prevalentemente assiale è critica nel senso che essa deve essere tale da funzionare anche da tampone per il flusso di gas.

Si è ora trovato, e ciò costituisce la caratteristica principale della presente invenzione, che nello spazio cilindrico vuoto delimitato dalla parete cilindrica interna T_2 , (risp. T_4) è inseribile uno scambiatore di calore SC_1 (risp. SC_2), il quale è circondato da un corpo cilindrico BB_1 (BB_2) la cui base B_1 (B_2) è innestata sul supporto S_1 (S_2) del cesto catalitico C_1 (C_2) in modo che sostanzialmente tutto il flusso di gas reagito, cioè sia quello Z_{1a} (Z_{2a}) che ha attraversato assialmente il catalizzatore nella zona Z_{1a} sia quello Z_{1b} (Z_{2b}) che ha attraversato il cesto catalitico radialmente, risalga tutta la parete BB_1 e alla sommità aperta B'_1 (B'_2) di questa penetri nello scambiatore SC_1 (risp. SC_2) il quale è alimentato di acqua da una sorgente esterna SQ_1 (SQ_2) ed è dotato di un'uscita in alto U_1 (U_2) in cui è presente anche il vapore (ad alto livello termico) prodotto in situ in SC_1 (SC_2) per effetto dello scambio termico con i gas caldi reagiti $Z_{1a} + Z_{1b}$.

In virtù di questo scambio si riesce a mantenere la temperatura della zona di reazione al valore ottimale (temperatura di equilibrio), a produrre calore in situ ad alto livello, ad avere alte rese di conversione e a minimizzare il volume di catalizzatore su ogni cestello. In più, secondo un aspetto notevole del trovato, la temperatura dei gas G_1 già reagiti su un letto (C_1) e diretti all'entrata del letto successivo (C_2) può essere regolata ancora più finemente per il fatto che quasi sul fondo B_1 del corpo cilindrico BB_1 sono ricavate delle aperture F_1 , F_2 , F_3 , $F_6 \dots F_n$ (distribuite cioè lungo tutta la superficie cilindrica di BB_1) la cui luce libera può essere regolata con un sistema di chiusura (non rappresentato); allorché i fori F_1 - F_n sono completamente chiusi tutto il flusso di gas reagiti $Z_{1a} + Z_{1b}$ risale il corpo BB_1 e penetra tramite B'_1 nello scambiatore SC_1 . In questo caso il gas G_1 in uscita dal letto C_1 ha la temperatura «fredda» impostagli dallo scambio termico ed entra perciò nel letto successivo C_2 a questa temperatura che possiamo chiamare «minima». Per contro, allorché le aperture F_1 - F_n sono solo parzialmente chiuse, una parte dei gas caldi reagiti G'_1 (ad es. una parte di Z_{1b}) non risalirà lungo il corpo BB_1 ma passerà direttamente attraverso F_1 - F_n per portarsi nella zona libera Z_2 (tra C_1 e C_2) miscelandosi qui con i gas G_1 che per aver attraversato lo scambiatore SC_1 sono stati portati ad una temperatura più bassa.

Regolando perciò il grado di apertura o chiusura dei fori F_1 - F_n si doserà la quantità (minoritaria) di gas G'_1 caldi che by-passa lo scambiatore SC_1 e arriva caldo in Z_2 dove si miscelerà col flusso (maggioritario) G_1 dei gas più freddi che ha ceduto calore all'acqua da SQ_1 che circola nello scambiatore SC_1 . In questo modo, cioè coll'inserzione degli

scambiatori SC_1 , SC_2 ecc. ecc. in più letti catalitici C_1 , C_2 ecc. ecc. e col sistema di by pass F_1 - F_n , sul fondo del corpo BB_1 , si riesce non solo ad ottimizzare le condizioni di reazione su ogni singolo letto ma anche a far affluire gas a temperature ottimali da un letto all'altro. In fig. 1, gli scambiatori SC_1 , SC_2 sono stati schematicamente rappresentati nella loro forma di realizzazione più semplice, cioè come un fascio di tubi 1 (1'), 2 (2'), 3 (3') ecc. ecc. inseriti tra una piastra inferiore P_1 (P'_1) ed una piastra superiore collettore P_2 (P'_2). È evidente che lo scambiatore può essere anche di un altro qualsiasi tipo di per sé noto che consenta il miglior recupero di calore in situ al più alto livello termico consentito. Dispositivi sostitutivi del fascio tubiero sono di per sé noti e la loro sostituzione va considerata a portata di mano del tecnico del ramo.

In fig. 2 è indicato uno schema più generalizzato di un processo ed impianto di ottimizzazione, particolarmente adeguato per la sintesi di metanolo. Il reattore metanolo RME è stato disegnato qui con quattro letti catalitici C_1 , C_2 , C_3 , C_4 ; nella parte centrale interna cilindrica dei soli primi tre letti catalitici si sono inseriti i tre scambiatori SC_1 , SC_2 , SC_3 , l'ultimo letto C_4 essendo privo di scambiatore.

I gas freschi di sintesi GSI sono fatti arrivare sulla linea principale 12 e tramite le linee 12'-12'' passano ad es. in due scambiatori 15 e 16 in cui circolano in contro-corrente i gas caldi reagenti GRC in uscita dal fondo 30 tramite la linea 20 e le linee di ripartizione 20' e 21'. I gas di sintesi GSI' che hanno attraversato gli scambiatori 15 e 16 e sono raccolti, parzialmente preriscaldati in 17 arrivano tramite le linee 18 e 19 alla sommità del reattore RME ed entrano come gas MSI nella prima zona libera Z_1 da cui passano con flusso prima assiale e poi radiale nel primo letto catalitico C_1 , indi risalgono il corpo BB_1 e percorrono in senso discendente ma spirale lo scambiatore SC_1 dal quale fuoriesce un flusso di gas raffreddati G_1 (o G_1 - G'_1 se c'è by-pass parziale di SC_1 per l'apertura parziale dei fori F_1 - F_n) che penetra nel secondo letto catalitico C_2 lo percorre assialmente e radialmente, risale il corpo BB_2 , ridiscende lo scambiatore SC_2 , passa come flusso G_2 (o G_2 + G'_2 se c'è un by-pass parziale di SC_2 per l'apertura dei fori F'_1 - F'_n), nel letto C_3 che percorre assialmente prima e radialmente dopo,

passa lungo BB_3 in SC_3 dal quale fuoriesce come flusso raffreddato G_3 (o come flusso G_3 + G'_3 per parziale by-pass dovuto alla chiusura incompleta dei fori F''_1 - F''_n) per percorrere infine il letto C_4 (sprovvisto di scambiatore), uscire da 30 e, tramite le linee 20, 20', 21, 21' e 22, essere inviato al condensatore finale CO.

Per il funzionamento degli scambiatori secondo il trovato SC_1 , SC_2 , SC_3 , la sorgente di acqua principale SQ alimenta tramite la linea 42, 43 e 44 la pompa P_1 che tramite la linea 45 e le tre linee 46, 47 e 48 fanno circolare acqua nei tubi associati ad SC_1 , SC_2 e SC_3 le cui uscite U_1 , U_2 e U_3 sono portate da un'unica linea U_c che alimenta un raccoglitore RC nella parte alta del quale ci sarà il vapore ST (prodotto nei singoli scambiatori SC_1 , SC_2 e SC_3) che va alla utilizzazione ST'. Sul fondo del raccoglitore RC c'è l'acqua SQ' che viene ricircolata insieme a quella fresca da SQ.

Si è trovato che adottando uno schema del tipo di fig. 2 per un impianto di metanolo da 1000 tonnellate al giorno con una pressione di esercizio di 80 bar, il recupero di vapore saturo a circa 18 bar, ed il volume di catalizzatore assumono i valori riportati nella tabella successiva allorché si effettua il recupero interno al reattore secondo la presente invenzione, o il recupero esterno secondo la metodologia anteriore.

25 *Produzione 1000 t/d CH_3OH a 80 bar. Recupero vapore a 18 bar con 4 letti catalitici*

	Totale MM Kcal/h	Kcal per tonnellate Metanolo	Volume in m ³ catalizza- tore su 4 letti
30			
Recupero in- terno al reat- tore secondo l'invenzione	17 MM	410.000	85
35			
Recupero esterno al reattore	7,8	190.000	96
40			

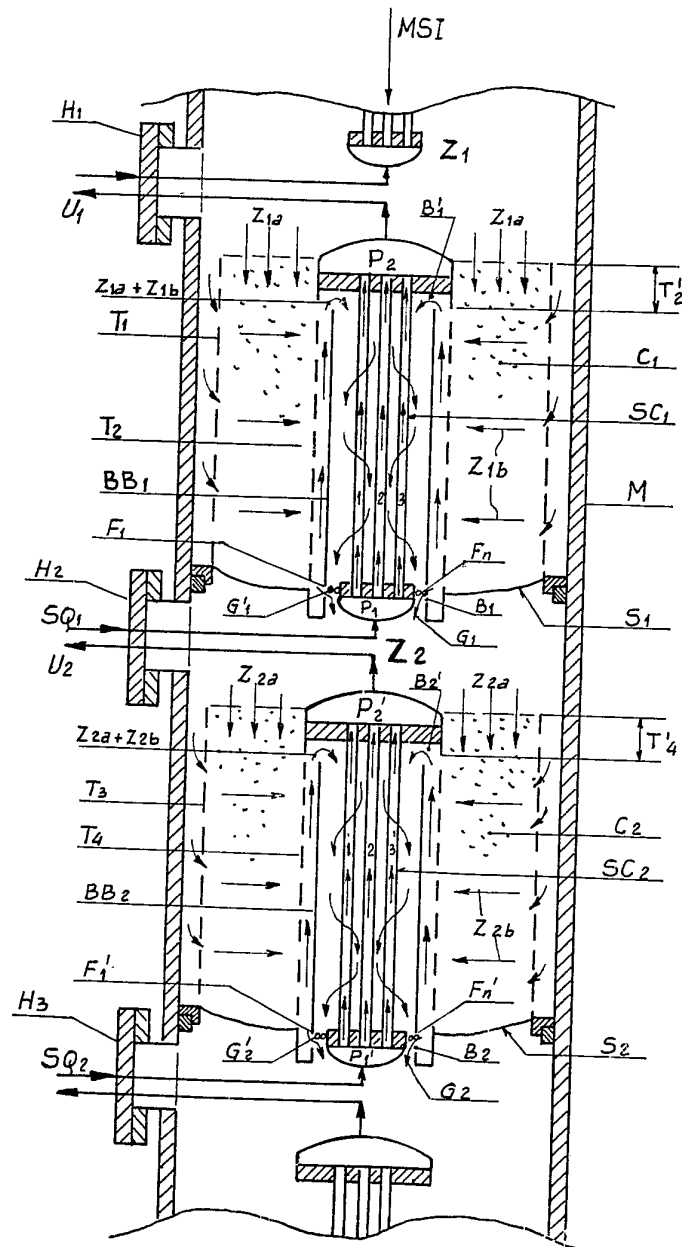


Fig. 1

