



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101997900631888
Data Deposito	23/10/1997
Data Pubblicazione	23/04/1999

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	21	D		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	23	K		

Titolo

RIVESTIMENTO PROTETTIVO DI APPARECCHIATURE A PRESSIONE UTILIZZABILI IN
PROCESSI PER LA SINTESI DELL'UREA

MY

RIVESTIMENTO PROTETTIVO DI APPARECCHIATURE A PRESSIONE
UTILIZZABILI IN PROCESSI PER LA SINTESI DELL'UREA

SNAMPROGETTI S.p.A

MI 97 A 2386

Viale A. de Gasperi, 16 - San Donato Milanese - Milano

* * * * *

DESCRIZIONE

23 OTT. 1997

La presente invenzione si riferisce ad un rivestimento protettivo di apparecchiature a pressione utilizzabili in processi per la sintesi dell'urea.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un rivestimento di apparecchiature adatte a sopportare pressioni fino a 100 MPa, capace di esercitare una adeguata protezione del relativo corpo di forza, normalmente in acciaio al carbonio, dall'azione aggressiva dei tipici fluidi di processo negli impianti industriali per la produzione di urea, particolarmente con riferimento alle apparecchiature comprese nel ciclo di sintesi.

La tecnica costruttiva delle apparecchiature chimiche ad alta pressione, siano esse reattori, separatori, ebollitori, ecc., comprende normalmente la preparazione di un corpo compatto capace di sopportare le pressioni di esercizio garantendo la massima sicurezza e durata nel tempo delle specifiche meccaniche, dotato dei necessari passaggi per la comunicazione con l'esterno e l'ingresso e l'uscita dei fluidi di processo. Il materiale di gran lunga più utilizzato per tale costruzione è l'acciaio, data la sua eccellente combinazione di notevoli proprietà meccaniche, il suo costo relativamente basso e la disponibilità commerciale.

I processi per la produzione di urea normalmente utilizzati nell'industria comprendono almeno una sezione che opera ad elevate temperatura e pressione (cilo o "loop" di sintesi), alle quali i fluidi di processo, cioè acqua, ammoniaca e specialmente le soluzioni saline, diventano particolarmente aggressivi. E' noto da lungo tempo che il normale acciaio al carbonio non è in grado di resistere alla corrosione di tali fluidi ad alta temperatura, e subisce, in contatto con

essi, un progressivo deterioramento che ne indebolisce la struttura fino a causare perdite verso l'esterno, o addirittura esplosioni.

In detti processi, ammoniaca, generalmente in eccesso, e anidride carbonica vengono fatte reagire in uno o più reattori, a pressioni usualmente comprese tra 10 e 30 MPa e temperature tra 150 e 240 °C, ottenendo una soluzione acquosa contenente urea, il residuo carbammato di ammonio non trasformato e l'eccesso di ammoniaca utilizzata nella sintesi. Tale soluzione acquosa viene depurata del carbammato d'ammonio in essa contenuto mediante decomposizione dello stesso in decompositori operanti, in successione, a pressioni via via decrescenti. In gran parte dei processi esistenti, il primo di tali decompositori opera a pressioni sostanzialmente uguali alla pressione della sintesi oppure di poco più basse, e consiste essenzialmente in un evaporatore-decompositore (meglio noto con il termine inglese "stripper", qui di seguito utilizzato) in cui la soluzione acquosa di urea viene riscaldata con vapore esterno in presenza di una fase vapore in controcorrente che favorisce la decomposizione del carbammato e agisce al contempo come fluido di trascinamento dei prodotti di decomposizione. Agenti di "stripping" possono essere gas inerti, o ammoniaca o anidride carbonica, oppure miscele di gas inerti con ammoniaca e/o anidride carbonica, lo "stripping" potendo eventualmente essere realizzato anche sfruttando l'ammoniaca in eccesso disciolta nella miscela proveniente dal reattore (autostripping), senza quindi introdurre un ulteriore agente dall'esterno.

I prodotti di decomposizione del carbammato di ammonio (NH_3 e CO_2), insieme agli eventuali agenti di "stripping", inerti esclusi, vengono normalmente condensati in un opportuno condensatore ottenendo una miscela liquida comprendente acqua, ammoniaca e carbammato di ammonio, che è riciclata al reattore di sintesi. Negli impianti tecnologicamente più avanzati, tale stadio di condensazione è condotto a pressioni sostanzialmente uguali a quelle del reattore o leggermente inferiori.



A titolo di riferimento si possono riportare, tra i molti esistenti, i brevetti US 3.886.210, US 4.314.077, US 4.137.262, e la domanda europea pubblicata n. 504.966, i quali descrivono processi per la produzione dell'urea con le suddette caratteristiche. Un'ampia panoramica dei processi maggiormente utilizzati per la produzione dell'urea è riportata in "Encyclopedia of Chemical Technology", 3ª Edizione (1983), Vol. 23, pagg. 548-574, John Wiley & Sons Ed..

Gli stadi più critici nella conduzione del processo sono quelli in cui si trova il carbammato di ammonio alla più alta concentrazione e alla più alta temperatura, e quindi, nei processi sopra menzionati, questi stadi coincidono con le apparecchiature del ciclo di sintesi, quali il reattore, lo "stripper" e il condensatore del carbammato di ammonio, per citare le più rilevanti, tutte operanti in condizioni analoghe o prossime a quelle del reattore. Il problema che si deve risolvere in tali apparecchiature è quello della corrosione e/o erosione provocata particolarmente dal contatto con soluzioni di carbammato di ammonio alle elevate temperature e pressioni necessarie per la sintesi dell'urea.

Tale problema di corrosione è stato affrontato con diverse soluzioni negli impianti industriali esistenti, e altre ne sono state proposte in letteratura. Esistono infatti numerosi metalli e leghe capaci di resistere per periodi sufficientemente lunghi alle condizioni potenzialmente corrosive che si realizzano all'interno di un reattore di sintesi dell'urea. Tra questi si possono menzionare piombo, titanio, zirconio e parecchi acciai inossidabili quali, ad esempio, acciaio AISI 316L (grado urea), acciaio INOX 25/22/2 Cr/Ni/Mo, acciai speciali austeno-ferritici, ecc.. Tuttavia, per essere economicamente realizzabile, una apparecchiatura del tipo suddetto non può essere interamente costruita con tali leghe o metalli resistenti alla corrosione. Usualmente si ricorre alla realizzazione di recipienti o colonne in normale acciaio al carbonio, eventualmente multistrato, avente uno spessore variabile da 40 a 350 mm, in dipendenza della geometria e della pressione da sopportare (corpo di forza), la cui superficie a

contatto con i fluidi corrosivi o erosivi è uniformemente coperta con un rivestimento metallico (lining) anticorrosivo spesso da 2 a 30 mm .

In particolare, il reattore è di norma costituito da un recipiente verticale con ingresso dei reagenti dal basso e scarico della miscela di reazione dall'alto. Il corpo di forza comprende normalmente un cilindro da 0,5 a 4 m di diametro costruito con tecnica multistrato (multilayer o multiwall) o a parete solida (solid wall), avente le due estremità chiuse da calotte ad esso adeguatamente saldate. Internamente al reattore, su tutte le parti soggette a corrosione, viene realizzato un rivestimento anticorrosivo che può essere, ad esempio, in titanio, piombo, zirconio, o preferibilmente, acciai inossidabili (grado urea) del tipo precedentemente menzionato.

Il successivo "stripper" del carbammato, specialmente se operante alla stessa pressione del reattore, è costituito da uno scambiatore a fascio tubiero. Anche in tal caso il "corpo di forza" è realizzato in normale acciaio al carbonio, mentre per il rivestimento si utilizza preferibilmente titanio o acciai inossidabili grado urea. In particolari zone dello "stripper" si verificano condizioni di estrema aggressività dei fluidi. Ciò può essere attribuito alla elevata temperatura, ma anche alla geometria dell'apparecchiatura che non permette una uniforme diffusione degli agenti passivanti, quale, ad esempio, aria eventualmente in combinazione con acqua ossigenata, normalmente introdotti in piccola quantità in miscela con i fluidi di processo.

I gas uscenti dallo "stripper" vengono usualmente ricondensati in un condensatore del carbammato, il quale viene pertanto a trovarsi a contatto con una miscela simile a quella del decompositore (con eccezione dell'urea) e quindi assai corrosiva. Anche in questo caso il rivestimento interno è preferibilmente realizzato con i suddetti particolari acciai inossidabili grado urea.

Nelle suddette apparecchiature o unità di impianto, il rivestimento anticorrosivo viene realizzato mediante assemblaggio di numerosi elementi aventi adeguata resistenza alla



corrosione, in modo da formare, al termine, una struttura a tenuta stagna alla elevata pressione di esercizio. Le diverse giunzioni e saldature effettuate a tal scopo richiedono frequentemente il ricorso a metodologie particolari in dipendenza della geometria e della natura delle parti da unire.

In tutte le suddette apparecchiature viene inoltre praticato un certo numero di "fori-spia" per la rilevazione di eventuali perdite del rivestimento anticorrosione.

Un foro-spia consiste normalmente di un tubicino del diametro di 8-15 mm in materiale resistente alla corrosione, che è inserito nel corpo di forza fino a raggiungere il punto di contatto tra quest'ultimo ed il rivestimento di lega o metallo resistente alla corrosione. Nel caso si verifichi una perdita nel rivestimento, a causa dell'elevata pressione, il fluido interno, corrosivo, diffonde immediatamente nella zona interstiziale tra rivestimento e corpo di forza e, se non rilevato, dà luogo a rapida corrosione dell'acciaio al carbonio da cui è costituito quest'ultimo. La presenza dei fori-spia permette il rilevamento di tali perdite. A tal scopo tutte le zone interstiziali sottostanti il rivestimento anticorrosione devono essere comunicanti con almeno un foro-spia. Il numero di fori-spia è usualmente da 2 a 4 per ogni virola, per cui, ad esempio, in un reattore sono presenti usualmente dai 30 ai 60 fori-spia.

Il materiale utilizzato per il rivestimento protettivo viene scelto normalmente tra i metalli o le leghe metalliche capaci di sopportare il contatto con i fluidi di processo senza subire intaccamenti o alterazioni per periodi prolungati. A seconda della composizione e del livello termico (temperatura) dei fluidi di processo, i materiali di scelta possono essere molto diversi tra loro, in considerazione anche del loro costo e delle loro specifiche proprietà chimiche. Materiali di uso comune per il rivestimento delle apparecchiature operanti ad alta pressione in impianti per la produzione di urea sono, ad es., acciaio inossidabile, titanio, zirconio, piombo. Particolarmente preferiti sono gli acciai inossidabili "grado urea", quali acciaio AISI 316L (grado urea), acciaio INOX 25/22/2 Cr/Ni/Mo, acciai speciali



austeno-ferritici, ecc., per il loro costo relativamente contenuto, a fronte di una prestazione in esercizio sufficiente a proteggere un'apparecchiatura per diversi anni.

Nonostante le suddette buone prestazioni, la durata dei rivestimenti in acciaio inossidabile è comunque limitata e sarebbe desiderabile disporre di acciai ancora più resistenti. E' stata inoltre osservata la formazione di zone delimitate di corrosione preferenziale in particolari apparecchiature dell'impianto, che, di fatto, costringono ad interventi di riparazione o sostituzione del rivestimento più frequentemente di quanto prevedibile sulla base dei test standard di resistenza alla corrosione. Ciò si verifica, ad esempio, nella sezione di stripping ad alta pressione.

Sarebbe dunque desiderabile migliorare ulteriormente le prestazioni del rivestimento, specialmente in tali apparecchiature operanti in condizioni critiche, mantenendo al contempo prevalente, per evidenti motivi di convenienza e reperibilità, l'utilizzo degli acciai inossidabili normalmente impiegati per la costruzione dello stesso.

E' stato osservato dalla Richiedente che la resistenza alla corrosione nei rivestimenti in acciaio inossidabile è migliore lungo le saldature effettuate nel corso dell'assemblaggio degli stessi. Allo stesso tempo, si è tuttavia trovato che un deposito di saldatura depositato direttamente sul corpo di forza non permette la realizzazione di un efficiente sistema di fori spia per mancanza delle zone interstiziali precedentemente menzionate, per cui viene fortemente diminuita la sicurezza dell'intera apparecchiatura.

D'altra parte, la formazione di un esteso deposito di saldatura su un preesistente rivestimento anticorrosione in una apparecchiatura, benchè permetta il mantenimento di un efficiente sistema di fori spia, provoca tuttavia la deformazione, e in certi casi il danneggiamento, del rivestimento stesso a causa del forte stress termico e meccanico su una lamiera relativamente sottile e sottoposta a tensioni.

La Richiedente ha adesso trovato una metodologia che permette di migliorare la

resistenza alla corrosione dei rivestimenti anche nei punti più critici di un impianto per la produzione di urea e mantenere, allo stesso tempo, un elevato margine di sicurezza, la quale consiste nella predisposizione di un rivestimento mediante lamine a doppio strato.

Forma pertanto un primo oggetto della presente invenzione un metodo per la fabbricazione di un elemento laminare a doppio strato in acciaio inossidabile, comprendente le seguenti operazioni in successione:

- i) predisposizione di una lamiera in acciaio inossidabile, avente uno spessore compreso tra 2 e 30 mm, preferibilmente tra 4 e 10 mm, e una superficie superiore a $0,1 \text{ m}^2$, preferibilmente compresa tra $0,5$ e 5 m^2 ;
- ii) fissaggio solidale di detta lamiera ad un supporto metallico avente una superficie piana, preferibilmente di estensione uguale o superiore alla lamiera stessa;
- iii) deposizione di un deposito di saldatura sulla superficie di detta lamiera, con uno spessore compreso tra 0,5 e 6 mm, preferibilmente tra 1 e 4 mm;
- iv) rimozione dal supporto dell'elemento laminare a doppio strato così ottenuto.

Un secondo oggetto della presente invenzione riguarda un metodo per la protezione dalla corrosione di apparecchiature chimiche in un impianto per la sintesi di urea da ammoniaca e anidride carbonica ad alte pressione e temperatura, il quale comprende la posa di un rivestimento sulla superficie di dette apparecchiature esposta ai fluidi di processo, detto rivestimento essendo costituito almeno in parte da elementi laminari a doppio strato saldati tra loro, ottenuti secondo il metodo precedentemente esposto.

Altri oggetti della presente invenzione saranno resi evidenti nella descrizione e negli esempi che seguono.

Nello stadio (i) del metodo di fabbricazione secondo la presente invenzione, detta lamiera è costituita da un acciaio inossidabile o lega di acciai inossidabili, preferibilmente del tipo denominato "grado urea", quale, ad esempio, acciaio AISI 316L (grado urea), acciaio



INOX 25/22/2 Cr/Ni/Mo, acciai speciali austeno-ferritici, ed altri usualmente noti agli esperti dell'arte. E' alla portata del tecnico medio del ramo la scelta di un materiale più adatto, sulla base delle prestazioni desiderate nel corso di esercizio. Esempi tipici di detti acciai sono quelli disponibili commercialmente con i seguenti nomi: "2 RE 69" (®, SANDVIK), "724 L" (®, AVESTA), "725 LN" (®, AVESTA), "DP 12" (®, SUMITOMO).

Non è critico, a questo stadio del metodo secondo la presente invenzione, che la lamiera venga preformata o sagomata secondo la geometria e disposizione che assumerà l'elemento a doppio strato, una volta posto nell'apparecchiatura prevista per l'utilizzo. E' infatti uno dei vantaggi della presente invenzione che la forma finale di tale elemento possa essere ottenuta con i noti metodi, anche successivamente alla fabbricazione dello stesso. Per evidenti ragioni di maggiore semplicità e praticità, la lamiera ha normalmente forma quadrata o rettangolare, con una estensione della superficie superiore a $0,1 \text{ m}^2$, preferibilmente compresa tra $0,5$ e 5 m^2 . Non sono tuttavia escluse dalla portata della presente invenzione anche dimensioni superiori o inferiori, ove particolari condizioni lo richiedano. Più preferibilmente, la lamiera ha una larghezza inferiore a 1 m e fino a $0,1 \text{ m}$, la lunghezza potendo essere scelta di volta in volta a seconda delle necessità, e in funzione delle dimensioni del supporto utilizzato nella conduzione dello stadio (ii).

Lo spessore della lamiera è quello normalmente utilizzabile per la fabbricazione di un tipico rivestimento anticorrosivo e viene scelto sulla base di criteri noti al tecnico del ramo. Spessori di poco inferiori alla norma si possono utilizzare in considerazione del contributo alla resistenza del manufatto derivante dal successivo deposito di saldatura. Di solito lo spessore è scelto superiore a 2 mm al fine di garantire una sufficiente affidabilità meccanica, e inferiore a 30 mm per facilitarne successivamente il taglio e la formatura, oltre che per evidenti ragioni economiche. Spessori preferiti sono compresi tra 4 e 10 mm .

Lamiere del tipo suddetto sono facilmente reperibili e vengono prodotte con gli usuali



metodi dell'industria siderurgica mediante laminazione e taglio.

Lo stadio (ii) del presente metodo di fabbricazione comprende il fissaggio solidale della lamiera predisposta secondo lo stadio (i) su di un supporto metallico adeguato. Il termine "solidale", come utilizzato in questo contesto, si riferisce ad un fissaggio della lamiera sul supporto che permetta di porre una superficie della prima in sostanziale contatto con la superficie del secondo, in modo che si instauri una efficiente trasmissione del calore nel corso della successiva deposizione del materiale di saldatura.

Il supporto metallico è normalmente costituito da una lastra di adeguato spessore, di solito compreso tra 20 e 200 mm, e preferibilmente tra 40 e 100 mm, avente almeno una superficie relativamente liscia, in modo da permettere un adeguato appoggio meccanico della suddetta lamiera, e una efficiente dissipazione del calore. Esso è costituito da un materiale preferibilmente scelto tra i metalli o le leghe saldabili alla soprastante lamiera in acciaio, in particolare, normale acciaio al carbonio o altre leghe ferrose, con ciò permettendo un agevole fissaggio mediante punti di saldatura. Tuttavia, anche altri materiali metallici sono utilizzabili allo scopo, come, ad esempio, alluminio, ove sia possibile effettuare un adeguato fissaggio mediante metodologie diverse dalla saldatura, mediante, ad esempio, morsetti, viti, filetti e simili.

Nel caso particolare di fissaggio mediante saldatura, questa viene effettuata per punti sul bordo della lamiera, di preferenza con una distanza tra punti adiacenti compresa tra 20 e 150 mm, a seconda della geometria, dimensioni e spessore della lamiera. Si ottiene in tal modo un assemblaggio tra lamiera e supporto che risulta sorprendentemente sufficiente ad assicurare assenza di deformazioni significative nel successivo stadio (iii), anche per lamiere estese diversi metri quadrati.

In una particolare forma di attuazione della presente invenzione, il supporto è costituito da una piastra metallica dotata di almeno una intercapedine comunicante con



bocchette tali da permettere la circolazione di un liquido all'interno della piastra stessa. In tal modo viene ulteriormente aumentata la dissipazione di calore nel successivo stadio (iii). Liquidi refrigeranti preferiti sono scelti tra olii di bassa viscosità e acqua.

Il deposito di saldatura che viene steso sulla lamiera secondo lo stadio (iii) del presente metodo è costituito da un metallo o lega metallica evidentemente compatibile con il metallo o lega metallica della lamiera stessa, in quanto deve aderire e amalgamarsi sulla superficie di questa in modo da formare una struttura continua e con la minima quantità possibile di difetti, caratteristica della saldatura tra due metalli effettuata a regola d'arte.

La metodologia per stendere il deposito di saldatura può essere una qualsiasi di quelle note nell'arte, quali, ad esempio, la saldatura con elettrodi ad arco, "T.I.G." con bacchette di filo (acronimo della nota dicitura inglese Tungsten Inert Gas), oppure ancora mediante un sistema automatico a nastro. L'operazione può essere effettuata indifferentemente in modo manuale o in automatico (mediante nastri), a seconda delle esigenze del caso e delle dimensioni e forma della superficie da ricoprire.

In una forma preferita del presente metodo, si opera in modo da limitare il più possibile l'apporto termico nel corso della stesura del deposito di saldatura, in modo da garantire la stabilità dimensionale della sottostante lamiera metallica e non ingenerare scambi ("pick up" secondo la terminologia inglese) di metallo tra l'una e l'altra parte. Ciò viene realizzato, ad esempio, limitando la potenza erogata dalla saldatrice in modo che nessun punto della superficie della lamiera opposta a quella di deposito (quella appoggiata sul supporto) superi la temperatura 450 °C. Si utilizzano vantaggiosamente flussi termici compresi tra 8000 e 16000 J/cm².

Il metallo o lega metallica utilizzato per il deposito di saldatura è preferibilmente un acciaio inossidabile del tipo resistente alla corrosione dei fluidi di processo coinvolti nel ciclo ad alta pressione della sintesi dell'urea, particolarmente di soluzioni acquoso-ammoniacali di

carbammato e/o urea come quelle presenti nel reattore, nel fondo dello stripper o nella camera del condensatore del carbammato. Tali acciai sono noti nell'arte e disponibili commercialmente. Essi contengono, oltre al ferro, altri metalli con quello compatibili e resistenti all'ossidazione in ambiente acido, quali, ad esempio, Ni, V, Cr, W, Mo, e simili, in quantità e combinazioni sufficienti a rendere la lega risultante resistente alla corrosione nelle condizioni usuali di esercizio. Tipici esempi di tali acciai sono quelli precedentemente menzionati per la costituzione della lamiera di acciaio inossidabile su cui viene effettuato il deposito di saldatura secondo la presente invenzione. Particolarmente preferiti sono gli acciai inossidabili per saldatura grado urea, i quali hanno un contenuto particolarmente basso di ferrite e di altri elementi diversi da quelli prima elencati, e possono comprendere gli opportuni additivi, quali flussi e fondenti, adatti a favorirne la fusione e l'adesione sulla superficie da saldare. Tipici esempi di tali acciai sono quelli disponibili commercialmente con i nomi "P6" (®, AVESTA), "Batox F (U) M" (®, SECHÈRON), "Thermanit 19/15 H" (®, THYSSEN), "NC 316 MF" (®, KOBE STEEL), "16 KCR" (®, ESAB), "CITOXID B 316 LM" (®, SIDEROTERMICA), "No. 4051" (®, KOBE STEEL), "Siderfil 316 LM" (®, SIDEROTERMICA), "20-16-3 L Mn" (®, SANDVIK) con flusso "12 b 316 LFT 2" (®, SOUDOMETAL), "21.17.E " (®, THYSSEN) con flusso "Rekord 13 BLFT" (®, SOUDOMETAL), "25-22-2 L Mn" (®, SANDVIK) con flusso "12 b 316 LFT 2" (®, SOUDOMETAL), "25-22-2 L Mn" (®, SANDVIK) con flusso "31 S" (®, SANDVIK), "FOX EASN 25 M" (®, VEW), "Thermanit 25/22 H" (®, THYSSEN), "Soudinox LF" (®, SOUDOMETAL), "NC 310 MF" (®, KOBE STEEL), "FILARC BM 310 Mo L" (®, ESAB), "Grinox 67" (®, GRIESHEIM), "TGS 310 MF" (®, KOBE STEEL), "FOX EASN 25 MIG" (®, VEW), "Grinox T67" (®, GRIESHEIM), "25-22-2 L Mn " (®, SANDVIK) con flusso "37 S (elettroscoria)" (®, SANDVIK), "25-22 H " (®, THYSSEN) con flusso "EST 122 (elettroscoria)" (®, SOUDOMETAL). E' alla portata del tecnico del ramo la scelta del

materiali di saldatura più opportuno, a seconda della composizione della lamiera su cui si effettua il deposito e delle caratteristiche finali desiderate.

Lo spessore della lamiera in acciaio inossidabile di cui allo stadio (i) è preferibilmente uniforme, benchè tale requisito non sia indispensabile per gli scopi della presente invenzione. E' inoltre preferibile che tale lamiera sia piana, perchè ciò semplifica la dispersione del calore prodotto dal deposito di saldatura nella stadio (iii) e facilita inoltre il fissaggio della lamiera al supporto secondo lo stadio (ii). Lo spessore del deposito di saldatura depositato sulla lamiera secondo lo stadio (iii) del presente metodo viene preferibilmente mantenuto ad un valore circa uguale su tutta la superficie di deposito, al fine di garantire una prestazione uniforme del manufatto così ottenuto. In termini quantitativi tale spessore può avere al massimo una deviazione dal valore medio di $\pm 20\%$, preferibilmente $\pm 10\%$.

Nel successivo stadio (iv), l'elemento laminare a doppio strato realizzato secondo la modalità dello stadio (iii) viene rimosso dal supporto sul quale era stato fissato mediante le normali operazioni del caso. Se il fissaggio era fatto mediante saldatura, la rimozione deve essere effettuata con le dovute precauzioni al fine di evitare distorsione della lamiera.

Si ottiene così un elemento laminare a doppio strato essenzialmente privo di deformazioni, utilizzabile per la realizzazione di rivestimenti anticorrosivi di apparecchiature utilizzate in impianti per la produzione di urea, comprendente un primo strato costituito da una lamiera metallica in acciaio inossidabile avente uno spessore compreso tra 2 e 30 mm, preferibilmente tra 2 e 15 mm, e una estensione della superficie superiore a $0,1 \text{ m}^2$, preferibilmente compresa tra $0,5$ e 5 m^2 , caratterizzato dal fatto che il secondo strato ha uno spessore pressochè uniforme, compreso tra 0,5 e 6 mm, preferibilmente tra 1 e 4 mm, è saldato uniformemente sul primo strato, ed è costituito da un acciaio inossidabile del tipo denominato "grado urea" ottenuto mediante deposito di saldatura.

Preferibilmente, detto secondo strato è costituito da un deposito di saldatura di un

acciaio inossidabile scelto tra acciai AISI 316L (grado urea), acciai INOX 25/22/2 Cr/Ni/Mo, acciai speciale austeno-ferritico, più preferibilmente è ottenuto per deposito di uno dei particolari materiali di saldatura precedentemente elencati.

La presente invenzione riguarda inoltre un metodo per la protezione dalla corrosione da fluidi di processo di apparecchiature o elementi resistenti ad elevate pressioni di un impianto per la produzione di urea, particolarmente nella sezione di sintesi dello stesso, comprendente la realizzazione di un rivestimento a tenuta stagna di almeno una parte della superficie di dette apparecchiature posta a contatto con i fluidi di processo, mediante uno o più dei suddetti elementi laminari a doppio strato oggetto della presente invenzione, opportunamente sagomati e saldati tra loro.

E' alla portata del tecnico del ramo la scelta della tecnologia costruttiva più adatta tra le numerose note per la realizzazione del rivestimento protettivo secondo la presente invenzione, comprese le metodologie di taglio e saldatura, quelle per praticare i fori-spia nei punti più opportuni, la ricottura delle saldature sul corpo di forza, l'applicazione di piattine o depositi di saldatura al di sotto delle linee di saldatura, come ulteriore protezione nel caso accidentale di perdite, la formazione di punti o scanalature di comunicazione tra zone interstiziali diverse al di sotto del rivestimento e tra queste e i fori-spia, le metodologie di sagomatura degli elementi laminari, quali calandratura o stampaggio, e tutte le altre tecniche note utili allo scopo.

Il suddetto metodo della presente invenzione permette di migliorare la resistenza alla corrosione delle apparecchiature coinvolte nel processo di sintesi dell'urea, mantenendo tutti gli elementi necessari per garantire la sicurezza dell'impianto e permettere la rilevazione di perdite accidentali. Infatti, detto rivestimento viene realizzato con le note metodologie utilizzate per i tradizionali rivestimenti, cioè appoggiando gli elementi a doppio strato sul sottostante corpo di forza senza saldarli estesamente, ma saldando solo i bordi tra loro e al

111

sottostante corpo di forza, per cui si formano degli interstizi tra rivestimento e corpo di forza che vengono posti in comunicazione tra loro e con un sistema di fori spia per il rilevamento di eventuali perdite.

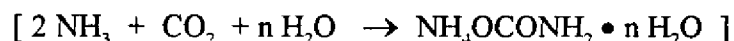
Al contrario, la stesura di un deposito di saldatura direttamente sul corpo di forza non permetterebbe di mantenere un efficiente sistema di sicurezza basato su fori spia, dato che non rimangono spazi interstiziali adatti come vie di fuga dei fluidi corrosivi nel caso di perdite del rivestimento. In questi casi il fluido di processo corrosivo non viene rilevato e rimane a contatto con l'acciaio al carbonio del corpo di forza provocandone la corrosione fino a comprometterne la struttura.

Secondo un particolare aspetto della presente invenzione, non tutta la superficie della apparecchiatura viene rivestita mediante i suddetti elementi laminari a doppio strato aventi migliorata resistenza alla corrosione, ma, eventualmente, solo la parte riconosciuta come più esposta alla corrosione. Così, ad esempio, nel caso di una apparecchiatura per "stripping", si può realizzare un rivestimento con gli elementi a doppio strato nella sezione inferiore, dove la temperatura di processo è più alta, disponendo un rivestimento di tipo tradizionale, evidentemente più economico, nella sezione superiore, meno esposta ad attacco corrosivo.

Come precedentemente detto il metodo della presente invenzione è particolarmente applicabile alle apparecchiature della sezione ad alta o media pressione di un impianto di sintesi dell'urea. Queste sono sostanzialmente identificabili in reattori di sintesi dell'urea, apparecchiature per la decomposizione del carbammato non trasformato (particolarmente "strippers", e recipienti per la condensazione di NH_3 e CO_2 con formazione di soluzioni di carbammato.

Tali apparecchiature operano a pressioni normalmente comprese tra 10 e 50 MPa e temperature tra 70 e 300 °C, in presenza di miscele contenenti acqua, ammoniacale, anidride carbonica e carbammato di ammonio che è il prodotto di condensazione di detti composti

secondo la reazione:



Preferibilmente le condizioni operative sono una pressione di 12-25 MPa e una temperatura di 120 e 240 °C.

Negli usuali impianti industriali per la produzione dell'urea, a cui la presente invenzione si riferisce particolarmente, le suddette apparecchiature comprese nelle sezioni ad alta o media pressione contengono normalmente volumi compresi tra 2000 e 400000 litri.

La realizzazione del rivestimento anticorrosivo secondo la presente invenzione comprende la posa, sulla superficie del corpo di forza, dei suddetti elementi laminari a doppio strato, opportunamente tagliati e sagomati in modo da adattarsi alla curvatura della superficie da ricoprire. Poichè essi sono comunque facilmente deformabili, l'adatta curvatura può essere conferita con i normali strumenti disponibili ad un tecnico del ramo.

Gli elementi a doppio strato vengono disposti gli uni accostati agli altri in modo da renderne agevole la successiva saldatura tra loro. Scanalature, supporti, elementi di raccordo e altri interventi o manufatti vengono predisposti, specialmente lungo i bordi da saldare, secondo la normale prassi nota al tecnico del ramo.

La saldatura degli elementi laminari a doppio strato predisposti secondo quanto sopra descritto, viene effettuata di norma mediante uno dei metodi elencati in precedenza con riferimento alla realizzazione del deposito di saldatura. Anche per la realizzazione del sistema dei fori spia si rimanda alle tecniche note del settore.

Il migliorato rivestimento anticorrosivo secondo la presente invenzione è adatto anche per effettuare il ripristino funzionale di preesistenti apparecchiature il cui originale rivestimento necessita la sostituzione o la riparazione a causa della presenza di significative zone di corrosione che ne pregiudichino la funzionalità e la sicurezza. In particolare, è possibile in tal modo ripristinare completamente la funzionalità originale dell'apparecchiatura, e garantire, per

la migliorata prestazione del nuovo rivestimento, una durata e sicurezza di esercizio superiori a quelle originali.

I diversi aspetti della presente invenzione sono ulteriormente illustrati facendo riferimento al disegno riportato nella figura 1 allegata, la quale rappresenta schematicamente una vista prospettica della sezione longitudinale della parete di uno stripper ad alta pressione in un impianto per la sintesi dell'urea, nonché all'esempio successivamente descritto, senza tuttavia che ciò comporti tuttavia alcuna limitazione o restringimento della portata complessiva dell'invenzione stessa.

Nella figura 1 si distingue essenzialmente la sezione del corpo di forza 1, in acciaio al carbonio, sulla superficie del quale è appoggiato il rivestimento 2 avente uno strato inferiore 3, a diretto contatto col corpo di forza e costituito da una tradizionale lamiera in acciaio inossidabile, e uno strato superiore 4 saldato al precedente e costituito da un deposito di saldatura secondo la presente invenzione. Si distinguono inoltre i fori-spia 5 sottostanti la saldatura 6 tra due elementi laminari a doppio strato 7a e 7b che formano localmente il suddetto rivestimento. I fori-spia sboccano al di sotto del rivestimento 2, in prossimità della linea di saldatura 6, al di sotto della quale è presente un deposito di saldatura 8, anch'esso in acciaio inossidabile, avente lo scopo di ancorare stabilmente e omogeneamente la saldatura al corpo di forza ed evitare che quest'ultimo possa essere intaccato da eventuali perdite (normalmente dovute ad accidentali imperfezioni della saldatura stessa). Nella figura 1 è inoltre rappresentato schematicamente, mediante la linea tratteggiata, il percorso del fluido di processo derivante da una eventuale perdita da un difetto della saldatura, che scorre al di sopra del deposito 8 fino a raggiungere il più vicino foro-spia 5.

Avendo così descritto la presente invenzione nelle sue linee generali e particolari, si riporta nel seguito un esempio pratico di applicazione della stessa.

ESEMPIO

La testata inferiore di uno "stripper" utilizzato nel ciclo di sintesi ad alta pressione di un impianto per la produzione di urea è stata dotata di un rivestimento anticorrosivo in accordo con la presente invenzione, mentre la rimanente parte di apparecchiatura è stata dotata di un rivestimento tradizionale in acciaio 25/22/2 Cr/Ni/Mo.

La testata, costituita da un corpo cilindrico in acciaio al carbonio avente diametro 840 mm e lunghezza 2000 mm e dotata di un passo d'uomo con diametro 600 mm, è stata completamente rivestita con il nuovo rivestimento a due strati in accordo con la seguente procedura.

E' stato predisposto un numero adeguato di spezzoni rettangolari di lamiera in acciaio 25/22/2 Cr/Ni/Mo aventi spessore 6 mm e dimensioni circa 600 mm X 1200 mm. Ciascun spezzone è stato fissato su un supporto costituito da una piastra di acciaio al carbonio di spessore 80 mm e dotato di una intercapedine per la circolazione continua di acqua di raffreddamento, mediante punti di saldatura sul bordo distanziati tra loro di circa 100 mm.

Sulla faccia esposta della lamiera così fissata è stato depositato un deposito di saldatura dello spessore di circa 3 mm mediante arco sommerso e procedimento automatico, utilizzando nastro "25/22/2 L Mn" (®, SANDVIK) di larghezza 30 mm e spessore 0,5 mm, con flusso "Rekord 13 BLFT" (®, Soudometal), con spostamento di 180 mm/minuto e flusso termico di 38.000 J/cm (12.670 J/cm²). Sono state deposte strisce adiacenti della larghezza di circa 30 mm fino a copertura completa della lamiera. Durante l'intero procedimento è stata fatta circolare acqua nell'intercapedine del supporto, in modo che la temperatura della faccia sottostante della lamiera fosse mantenuta al di sotto di 350 °C.

Con riferimento alla sezione rappresentata nella figura 1, il corpo di forza 2 della testata è stato predisposto per il rivestimento secondo la usuale metodologia, praticando delle scanalature di circa 60 mm di larghezza e circa 4 mm di profondità in corrispondenza delle previste linee di saldatura del rivestimento, e procedendo poi al riempimento delle stesse con



deposito di saldatura 8 in acciaio 25/22/2 Cr/Ni/Mo. Attraverso il deposito di saldatura e il corpo di forza sono stati praticati i fori spia 5 in quantità e posizione adeguate a garantire la rilevazione di eventuali perdite da qualunque punto dell'apparecchiatura. Ciascun foro spia è rivestito di acciaio 25/22/2 Cr/Ni/Mo il cui bordo è saldato a tenuta con il suddetto deposito di saldatura 8. Gli elementi laminari a due strati ottenuti come sopra sono stati sottoposti a calandratura per conferire una curvatura conforme alla geometria della testata, e quindi adagiati sul corpo di forza ancorandoli mediante linee di saldatura 6 tra di loro e al sottostante deposito 8, così formando il rivestimento desiderato (7a e 7b). La saldatura è stata effettuata con tecnica T.I.G. con bacchette "Thermanit 25/22 H" (®, THYSSEN).

Al termine dell'operazione, lo "stripper" è stato sottoposto alle usuali verifiche di buon funzionamento. Particolarmente, sono stati effettuati i seguenti test:

- Controllo della saldatura con liquidi penetranti secondo la normativa "ASME VIII, div. 1, appendice 8";
- Prova di tenuta ai gas secondo la normativa "ASME V, articolo 10", condotta con elio;
- Test di tenuta a pressione, effettuato portando la pressione interna del reattore al valore specificato dalle normative di progetto (320 bar).

Tutti i suddetti test hanno dato risultato soddisfacente.

Lo "stripper" così ottenuto è stato messo successivamente in funzione a regime d'impianto ed è rimasto funzionante per almeno due anni, fatte salve le periodiche interruzioni per manutenzione ordinaria, senza che, ad un attento esame, siano stati rilevabili fenomeni di perdita o significativo assottigliamento imputabili alla corrosione del rivestimento.

Apparecchiature analoghe, operanti nelle stesse condizioni e dotate di un rivestimento tradizionale, hanno mostrato, dopo lo stesso periodo, significative zone di deterioramento e assottigliamento del rivestimento nella testata inferiore.



RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la fabbricazione di un elemento laminare a doppio strato in acciaio inossidabile, comprendente le seguenti operazioni in successione:
 - i) predisposizione di una lamiera in acciaio inossidabile, avente uno spessore compreso tra 2 e 30 mm, e una superficie superiore a $0,1 \text{ m}^2$, preferibilmente compresa tra $0,5$ e 5 m^2 ;
 - ii) fissaggio solidale di detta lamiera ad un supporto metallico avente una superficie piana;
 - iii) deposizione di un deposito di saldatura sulla superficie di detta lamiera, con uno spessore compreso tra $0,5$ e 6 mm ;
 - iv) rimozione dal supporto dell'elemento laminare a doppio strato così ottenuto.
2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detta lamiera è costituita da un acciaio inossidabile scelto tra gli acciai AISI 316L (grado urea), gli acciai INOX 25/22/2 Cr/Ni/Mo e gli acciai speciali austeno-ferritici, e ha uno spessore compreso tra 4 e 10 mm , e una superficie compresa tra $0,5$ e 5 m^2 .
3. Metodo secondo una delle precedenti rivendicazioni 1 o 2, in cui, nello stadio (ii) detto supporto è in acciaio al carbonio, ha una estensione uguale o superiore alla lamiera in acciaio inossidabile ed uno spessore compreso tra 40 e 100 mm .
4. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui detto supporto nello stadio (ii) è dotato di una intercapedine per la circolazione di un fluido di raffreddamento.
5. Metodo secondo una delle rivendicazioni 3 o 4, in cui il fissaggio di detta lamiera al supporto nello stadio (ii) viene effettuato mediante saldatura per punti distanziati tra loro da 4 a 15 cm .
6. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto deposito di

- saldatura nello stadio (iii) ha uno spessore pressochè uniforme compreso tra 1 e 4 mm.
7. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto deposito di saldatura viene depositato limitando il flusso termico erogata dalla saldatrice ad un valore compreso tra 8000 e 16000 J/cm².
 8. Metodo secondo le rivendicazioni da 4 e 7, in cui, nello stadio (iii), viene fatta circolare acqua di raffreddamento nell'intercapedine del supporto in modo che nessun punto della superficie della lamiera opposta a quella di deposito superi la temperatura 450 °C.
 9. Metodo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto deposito di saldatura viene ottenuto a partire da uno dei seguenti materiali: "P6" (®, AVESTA), "Batox F (U) M" (®, SECHÈRON), "Thermanit 19/15 H" (®, THYSSEN), "NC 316 MF" (®, KOBE STEEL), "16 KCR" (®, ESAB), "CITOXID B 316 LM" (®, SIDEROTERMICA), "No. 4051" (®, KOBE STEEL), "Siderfil 316 LM" (®, SIDEROTERMICA), "20-16-3 L Mn" (®, SANDVIK) con flusso "12 b 316 LFT 2" (®, SOUDOMETAL), "21.17.E " (®, THYSSEN) con flusso "Rekord 13 BLFT" (®, SOUDOMETAL), "25-22-2 L Mn" (®, SANDVIK) con flusso "12 b 316 LFT 2" (®, SOUDOMETAL), "25-22-2 L Mn" (®, SANDVIK) con flusso "31 S" (®, SANDVIK), "FOX EASN 25 M" (®, VEW), "Thermanit 25/22 H" (®, THYSSEN), "Soudinox LF" (®, SOUDOMETAL), "NC 310 MF" (®, KOBE STEEL), "FILARC BM 310 Mo L" (®, ESAB), "Grinox 67" (®, GRIESHEIM), "TGS 310 MF" (®, KOBE STEEL), "FOX EASN 25 MIG" (®, VEW), "Grinox T67" (®, GRIESHEIM), "25-22-2 L Mn " (®, SANDVIK) con flusso "37 S (elettroscoria)" (®, SANDVIK), "25-22 H " (®, THYSSEN) con flusso "EST 122 (elettroscoria)" (®, SOUDOMETAL).
 10. Elemento laminare a doppio strato essenzialmente privo di deformazioni, utilizzabile



per la realizzazione di rivestimenti anticorrosivi di apparecchiature utilizzate in impianti per la produzione di urea, comprendente un primo strato costituito da una lamiera metallica in acciaio inossidabile avente uno spessore compreso tra 2 e 30 mm e una estensione della superficie superiore a 0,1 m², caratterizzato dal fatto che il secondo strato ha uno spessore compreso tra 0,5 e 6 mm, è saldato uniformemente sul primo strato, ed è costituito da un materiale metallico ottenuto mediante deposito di saldatura di un metallo o lega metallica scelto tra gli acciai inossidabili "grado urea".

11. Elemento laminare a doppio strato secondo la rivendicazione 10, in cui detto secondo strato è ottenuto per deposito di saldatura di un acciaio scelto tra acciaio AISI 316L (grado urea), acciaio INOX 25/22/2 Cr/Ni/Mo, acciai speciali austeno-ferritici.
12. Elemento laminare a doppio strato secondo la rivendicazione 10, in cui detto secondo strato ha uno spessore pressochè uniforme il cui valore medio è compreso tra 1 e 4 mm ed è ottenuto per deposito di saldatura a partire da uno dei seguenti materiali: "P6" (®, AVESTA), "Batox F (U) M" (®, SECHÈRON), "Thermanit 19/15 H" (®, THYSSEN), "NC 316 MF" (®, KOBE STEEL), "16 KCR" (®, ESAB), "CITOXID B 316 LM" (®, SIDEROTERMICA), "No. 4051" (®, KOBE STEEL), "Siderfil 316 LM" (®, SIDEROTERMICA), "20-16-3 L Mn" (®, SANDVIK) con flusso "12 b 316 LFT 2" (®, SOUDOMETAL), "21.17.E " (®, THYSSEN) con flusso "Rekord 13 BLFT" (®, SOUDOMETAL), "25-22-2 L Mn" (®, SANDVIK) con flusso "12 b 316 LFT 2" (®, SOUDOMETAL), "25-22-2 L Mn" (®, SANDVIK) con flusso "31 S" (®, SANDVIK), "FOX EASN 25 M" (®, VEW), "Thermanit 25/22 H" (®, THYSSEN), "Soudinox LF" (®, SOUDOMETAL), "NC 310 MF" (®, KOBE STEEL), "FILARC BM 310 Mo L" (®, ESAB), "Grinox 67" (®, GRIESHEIM), "TGS 310 MF" (®, KOBE STEEL), "FOX EASN 25 MIG" (®, VEW), "Grinox T67" (®, GRIESHEIM), "25-22-2 L Mn " (®, SANDVIK) con flusso

- 
- "37 S (elettroscoria)" (®, SANDVIK), "25-22 H " (®, THYSSEN) con flusso "EST 122 (elettroscoria)" (®, SOUDOMETAL).
13. Elemento laminare secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 10 a 12, caratterizzato dal fatto di essere ottenuto mediante il procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 9.
 14. Metodo per la protezione dalla corrosione da fluidi di processo di apparecchiature o elementi resistenti ad elevate pressioni di un impianto per la produzione di urea, particolarmente comprese nel ciclo di sintesi dello stesso, comprendente la realizzazione di un rivestimento a tenuta stagna di almeno una parte della superficie di dette apparecchiature posta a contatto con i fluidi di processo, mediante uno o più elementi laminari a doppio strato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 10 a 13, opportunamente sagomati e saldati tra loro.
 15. Metodo secondo la rivendicazione 14 in cui detta apparecchiatura è un reattore o uno "stripper" operante a pressioni comprese tra 10 e 50 MPa e temperature comprese tra 70 e 300 °C.
 16. Metodo per il ripristino funzionale di una apparecchiatura chimica in un impianto per la produzione di urea per reazione di ammoniaca e anidride carbonica ad elevate temperature e pressioni, la quale sia interessata da almeno una estesa zona sottoposta a corrosione, caratterizzato dal fatto che la funzionalità di detta apparecchiatura viene ripristinata mediante una riparazione comprendente la realizzazione di un rivestimento a tenuta stagna sulla zona sottoposta a corrosione mediante uno o più elementi laminari a doppio strato secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 10 a 13, opportunamente sagomati e saldati tra loro.
 17. Apparecchiatura chimica, normalmente operante ad alta o media pressione in un impianto industriale, a contatto con fluidi di processo potenzialmente corrosivi in un

impianto per la produzione dell'urea, comprendente al suo interno, un rivestimento metallico anticorrosivo almeno una parte del quale, preferibilmente oltre il 50 % della sua estensione totale, è realizzata mediante il metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 14 a 16.

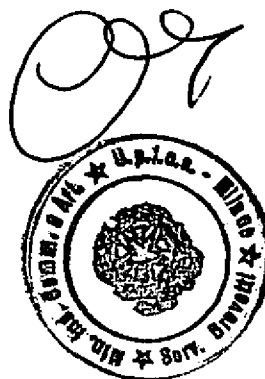
18. Apparecchiatura chimica secondo la rivendicazione 17, consistente in uno "stripper" o un reattore in un impianto per la sintesi dell'urea.

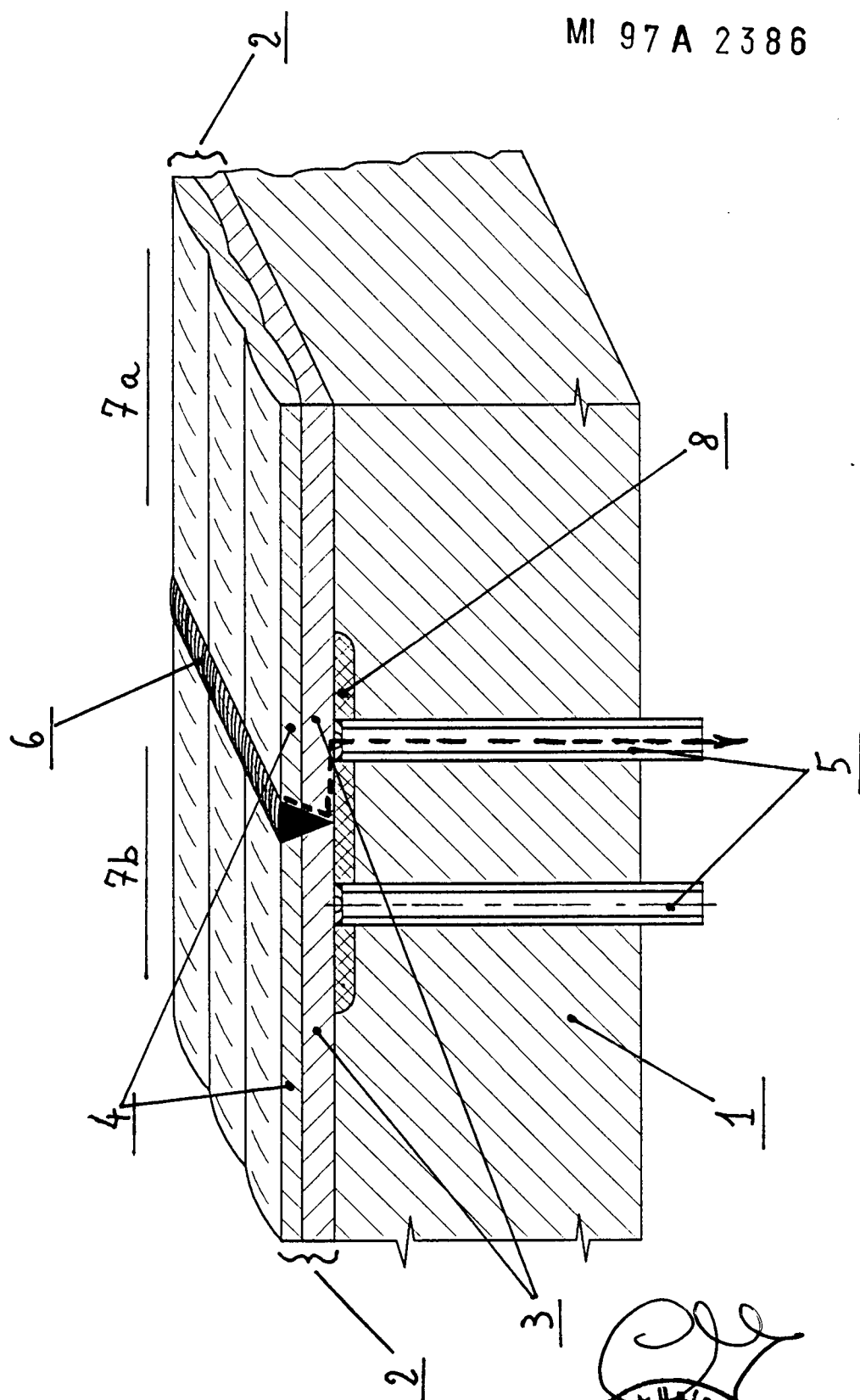
Milano

23 OTT. 1997

PC

Il Mandatario Dott. Marco GENNARI





MI 97 A 2386

Manuscript



Figura 1