

| | |
|-------------------------------------|------------------------|
| DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO | 102023000001395 |
| Data Deposito | 30/01/2023 |
| Data Pubblicazione | 30/07/2024 |

Classifiche IPC

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 01 | B | 3 | 02 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 01 | B | 3 | 38 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 01 | B | 3 | 48 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 01 | C | 1 | 04 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 01 | C | 3 | 02 |

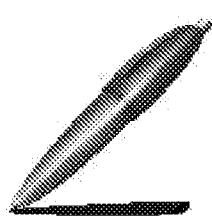
| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 07 | C | 29 | 151 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C | 07 | C | 45 | 38 |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| F | 25 | J | 3 | 04 |

Titolo

| |
|---|
| SINTESI DI GAS DI PROCESSO MEDIANTE RAFFREDDAMENTO DIRETTO CON AZOTO |
|---|



Firmato
digitalmen
te da
MANENTI
GIOVANNI
C=IT

Giovanni Manenti
24064 Grumello del Monte (BG)
Italia

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

Titolo: SINTESI DI GAS DI PROCESSO MEDIANTE RAFFREDDAMENTO DIRETTO CON AZOTO

Richiedente e inventore: GIOVANNI MANENTI
24064 GRUMELLO DEL MONTE (BG), ITALIA

Rif. N.: GM_300123

* * * * *

DESCRIZIONE

Campo di applicazione

La presente invenzione è un metodo per sintetizzare gas di processo comprendente un raffreddamento diretto con azoto.

Specificatamente, la presente invenzione fa riferimento a gas di processo scaricati ad alta temperatura da un reattore chimico nel quale è stato condotto il processo di "reforming" con vapore o con biossido di carbonio, o il processo di ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno, di idrocarburi e/o di ammoniaca e/o di metanolo, per la susseguente produzione di idrogeno (H_2), ammoniaca (NH_3), metanolo (CH_3OH), prodotti da sintesi Fischer Tropsch, acido nitrico (HNO_3), acido cianidrico (HCN) o formaldeide (CH_2O).

I gas di processo oggetto della presente invenzione sono normalmente sintetizzati e scaricati dai relativi reattori di reforming/ossidazione a temperature operative superiori a 500-550°C, spesso superiori a 700-750°C, e a pressioni operative superiori a 0,12MPa(a), spesso superiori a 0,20MPa(a), spesso superiori a 0,45MPa(a), e spesso superiori a 1,00MPa(a).

Per la susseguente produzione di sostanze chimiche, il metodo di sintesi dei gas di processo scaricati ad alta temperatura dai reattori di reforming/ossidazione richiede che i gas siano raffreddati e quindi sottoposti a ulteriori operazioni unitarie; di conseguenza, il metodo di sintesi dei gas di processo sopramenzionati comprende una operazione di raffreddamento a valle

del reattore di reforming/ossidazione. A volte, il raffreddamento deve essere rapido ("quenching") per arrestare reazioni chimiche residue.

L'operazione di raffreddamento dei gas di processo sopramenzionati è convenzionalmente effettuata mediante scambio termico indiretto in caldaie di processo e/o scambiatori di calore installati a valle dei reattori chimici di reforming/ossidazione. Conseguentemente, il gas di processo è raffreddato mediante produzione di vapore ad alta pressione, surriscaldamento di vapore o preriscaldamento acqua alimento caldaia. I gas di processo ad alta temperatura contenenti sostanze solide carboniose o cerosi a volte sono, in alternativa, raffreddati mediante scambio termico diretto con acqua, vapore o idrocarburi (quenching).

Scopo dell'invenzione

Il raffreddamento con scambio termico indiretto convenzionale dei gas di processo è un'operazione critica in quanto le caldaie di processo e gli scambiatori di calore operano spesso in condizioni termo-idrauliche e termo-meccaniche severe e il gas di processo è spesso chimicamente aggressivo nei confronti degli acciai. Inoltre, l'operazione di ossidazione adiabatica degli idrocarburi e/o dell'ammoniaca e/o del metanolo comporta anche rischi di picchi di temperatura del gas di processo e quindi rischi di surriscaldamenti o danneggiamenti delle apparecchiature a valle del reattore di ossidazione.

Anche il raffreddamento con scambio termico diretto convenzionale dei gas di processo è un'operazione critica in quanto il fluido di raffreddamento miscelato col gas caldo può subire reazioni chimiche o modificare il chimismo della sintesi, o in quanto vi è un consumo elevato di acqua.

Il metodo di sintesi del gas di processo con raffreddamento diretto con azoto, oggetto della presente invenzione, rappresenta una soluzione tecnica alternativa e efficace nel migliorare la sicurezza e la produttività rispetto ai metodi di sintesi basati

su un raffreddamento convenzionale. In altre parole, la presente invenzione ha lo scopo di fornire un metodo di sintesi alternativo e, sotto specifiche condizioni operative, migliorativo rispetto ai metodi di sintesi convenzionali.

Il metodo di sintesi qui descritto comprende un'operazione di scambio termico diretto fra il gas di processo scaricato ad alta temperatura dal reattore di reforming/ossidazione e una corrente di azoto più fredda; in altre parole, il metodo di sintesi qui descritto comprende un'operazione di miscelamento fra il gas di processo caldo da raffreddare e una corrente di azoto freddo.

L'azoto, essendo chimicamente inerte, non attacca gli acciai e non modifica sostanzialmente il chimismo della sintesi; inoltre, l'azoto può fungere da reagente chimico qualora il gas di processo sia utilizzato per la susseguente produzione di ammoniaca. Tuttavia, va sottolineato che il miscelamento con azoto aumenta il volume del gas di processo e riduce la pressione parziale delle specie chimiche reagenti.

I principali vantaggi del metodo di sintesi oggetto della presente invenzione sono:

- L'utilizzo di un fluido di raffreddamento chimicamente inerte e, quindi, non soggetto a consumo, non alterante la sintesi chimica e non aggressivo nei confronti degli acciai;
- La rapidità di raffreddamento del gas di processo;
- La limitata perdita di carico relativa al miscelamento;
- La possibilità di controllare la sintesi del gas di processo durante i transitori mediante la regolazione della portata di azoto;
- La possibilità di smorzare picchi di temperatura causati da malfunzionamenti o transitori del reattore di ossidazione;
- La possibilità di mitigare le condizioni termo-idrauliche e termo-meccaniche delle caldaie di processo o degli scambiatori di calore a valle del reattore chimico;

- La possibilità di diminuire la produzione di vapore nella caldaia di processo o la diminuzione del carico termico sugli scambiatori di calore;
- La mitigazione dell'aggressività chimica del gas di processo;
- La possibilità di sopperire a una diminuzione prestazionale della caldaia di processo o degli scambiatori di calore.

Stato dell'arte

Il miscelamento di reagenti gassosi freddi e di prodotti gassosi caldi di reazione è una tecnica a volte utilizzata per il controllo della temperatura e della resa delle reazioni chimiche in seno a un reattore chimico. Quando reazioni chimiche esotermiche sono condotte con l'ausilio di un catalizzatore solido suddiviso in letti catalitici, a volte si effettuano diluizioni e raffreddamenti intermedi mediante iniezione di reagenti freddi fra i letti catalitici. I documenti brevettuali N. EP0026057 e N. EP0550525 descrivono processi di sintesi e reattori chimici a letti catalitici con diluizioni e raffreddamenti intermedi mediante iniezione di reagenti chimici freddi.

I gas di processo ad alta temperatura con un significativo contenuto di fuliggine, polveri, sostanze carboniose o cerosi, sono spesso sottoposti a raffreddamento diretto. I documenti brevettuali N. US5431703 e N. US4054424 descrivono due metodi per raffreddare rapidamente una corrente di gas di processo mediante miscelamento con vapore, o idrocarburi, o miscele di reagenti chimici e gas inerti.

Metodi e dispositivi per il raffreddamento rapido di una corrente di processo calda mediante miscelamento con un fluido freddo sono descritti in diversi documenti brevettuali, per esempio nei brevetti N. US3663645 e N. US5324486. Questi metodi e dispositivi si riferiscono specificatamente a gas di processo provenienti da cracking di idrocarburi, dove il fluido freddo per il raffreddamento diretto è vapore o idrocarburo.

Infine, il documento brevettuale N. EP0618282 insegna un metodo per miscelare e attemperare una corrente di reagenti chimici calda mediante il riciclo di prodotti di reazione raffreddati in una caldaia di processo.

Esempi di documenti di arte nota che descrivono metodi di sintesi dei gas di processo oggetto della presente invenzione sono i seguenti documenti brevettuali:

- I doc. N. EP2723676B1 e N. EP3411327B1 descrivono metodi di sintesi ad alta temperatura di gas di processo ricchi in H_2/CO mediante reattori di ossidazione adiabatica degli idrocarburi e mediante un raffreddamento per scambio termico indiretto in una caldaia di processo ("waste heat boiler" o "process gas boiler") installata a valle del reattore di ossidazione e a monte del reattore per la conversione del gas d'acqua ("water gas shift"). In base a questi metodi di sintesi, gli impianti sono dotati di unità di separazione criogenica dell'aria per ottenere ossigeno per la ossidazione adiabatica e azoto per la susseguente reazione con idrogeno per produrre ammoniaca;
- Il doc. N. GB837030 descrive un metodo di sintesi ad alta temperatura di gas di processo ricco in H_2/CO mediante un reattore di ossidazione adiabatica degli idrocarburi e mediante un raffreddamento per scambio termico diretto con acqua effettuato a valle del reattore di ossidazione e a monte del reattore per la conversione del gas d'acqua (water gas shift);
- Il doc. N. GB1306581 descrive un metodo di sintesi ad alta temperatura di un gas di processo ricco in ossidi di azoto (NO_x) mediante un reattore di ossidazione adiabatica dell'ammoniaca e mediante un raffreddamento per scambio termico indiretto in una caldaia di processo e scambiatori di calore installati a valle del reattore di ossidazione e a monte delle colonne di lavaggio e assorbimento;
- Il doc. N. WO2015006548 descrive un metodo di sintesi ad alta temperatura di un gas di processo ricco in acido

cianidrico (HCN) mediante un reattore di ossidazione adiabatica di una miscela ammoniacale/metano e mediante un raffreddamento rapido per scambio termico indiretto in una prima caldaia di processo e poi in una seconda caldaia di processo installate a valle del reattore di ossidazione e a monte della colonna di assorbimento;

- Il doc. N. US4450301 descrive un metodo di sintesi ad alta temperatura di un gas di processo ricco in formaldeide (CH_2O) mediante un reattore di ossidazione parziale adiabatica di metanolo e mediante un raffreddamento per scambio termico indiretto in una caldaia di processo o in uno scambiatore di calore installato a valle del reattore di ossidazione.

La letteratura disponibile, tuttavia, non insegna un metodo per la sintesi di gas di processo, scaricato ad alta temperatura da un reattore chimico, comprendente un raffreddamento diretto con azoto.

Più esattamente, la letteratura non descrive metodi per sintetizzare gas di processo scaricati ad alta temperatura da reattori di reforming/ossidazione ricchi in H_2/CO per la susseguente produzione di ammoniacale, o ricchi in NO_x per la susseguente produzione di acido nitrico, o ricchi in HCN, o ricchi in CH_2O , comprendenti il raffreddamento diretto mediante miscelamento con una corrente di azoto più fredda.

Breve descrizione dell'invenzione

Secondo il metodo di sintesi qui descritto, il gas di processo scaricato ad alta temperatura dal reattore chimico di reforming/ossidazione è sottoposto a un raffreddamento mediante scambio termico diretto con azoto, ossia il gas di processo caldo è miscelato con una corrente di azoto più fredda.

La corrente di raffreddamento è costituita da azoto o essenzialmente costituita da azoto.

Il metodo di sintesi oggetto della presente invenzione fa riferimento ai seguenti gas di processo:

- gas ricchi in idrogeno (H_2) e monossido di carbonio (CO) sintetizzati nei reattori di reforming con vapore o CO_2 degli idrocarburi o nei reattori di ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno degli idrocarburi, per la susseguente produzione di idrogeno (H_2), ammoniaca (NH_3), metanolo (CH_3OH) o olefine/paraffine/alcoli mediante sintesi Fischer Tropsch;
- gas ricchi in ossidi di azoto (NO_x) sintetizzati nei reattori di ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno di ammoniaca, per la susseguente produzione di acido nitrico (HNO_3);
- gas ricchi in acido cianidrico (HCN) sintetizzati nei reattori di ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno di una miscela ammoniacale/metano, per la susseguente produzione di acido cianidrico;
- gas ricchi in formaldeide (CH_2O) sintetizzati nei reattori di ossidazione parziale adiabatica con gas contenente ossigeno di metanolo, per la susseguente produzione di formaldeide.

I gas di processo ricchi in H_2 e CO sintetizzati nei reattori di reforming con vapore e/o CO_2 degli idrocarburi, o nei reattori di ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno degli idrocarburi, sono solitamente scaricati a temperature operative superiori a $650-700^\circ C$, spesso superiori a $800^\circ C$, e spesso superiori a $950^\circ C$, e a pressioni operative superiori a 1,0MPa(a), spesso superiori a 2,5MPa(a). I reattori di reforming con vapore e/o CO_2 sono operati in presenza di catalizzatori solidi (reattori di reforming a fiamma o a scambio termico convettivo); i reattori di ossidazione adiabatica possono essere operati in presenza di catalizzatori solidi (reattori autotermici, reattori di reforming secondario o di ossidazione parziale catalitica) o in assenza di catalizzatori solidi (reattori di ossidazione parziale o gasificazione). Il reforming con vapore procede secondo la

reazione generale (considerando metano quale idrocarburo)
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$ in base alla quale metano e acqua formano idrogeno e monossido di carbonio. Il reforming con CO_2 procede secondo la reazione generale (considerando metano quale idrocarburo)
 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ in base alla quale metano e biossido di carbonio formano idrogeno e monossido di carbonio. L'ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno procede secondo la reazione generale di ossidazione parziale (considerando metano quale idrocarburo)
 $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ in base alla quale metano e ossigeno formano idrogeno e monossido di carbonio. Il gas di processo ricco in H_2/CO scaricato ad alta temperatura ha normalmente una percentuale molare di H_2 superiore al 20%, spesso superiore al 30%, e spesso superiore al 40%, e normalmente una percentuale molare di CO superiore al 3%, spesso superiore al 5%, e spesso superiore al 10%.

Si sottolinea che le reazioni generali di reforming con vapore o CO_2 o le reazioni generali di ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno degli idrocarburi, come descritte di sopra, sono riferite per semplicità al metano. Qualora il reforming o l'ossidazione adiabatica sia effettuata con idrocarburi superiori, le reazioni generali non sono sostanzialmente modificate: il reforming con vapore degli idrocarburi superiori procede secondo la reazione generale $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (n+m/2)\text{H}_2 + n\text{CO}$ e l'ossidazione adiabatica degli idrocarburi procede secondo la reazione generale $\text{C}_n\text{H}_m + n/2\text{O}_2 \rightarrow m/2\text{H}_2 + n\text{CO}$.

Inoltre, come un esperto del settore conosce, sia il reforming con vapore o CO_2 e sia l'ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno degli idrocarburi procede anche secondo la reazione secondaria di spostamento del gas d'acqua (water gas shift)
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

Infine, come un esperto del settore conosce, il reforming con vapore e il reforming con CO_2 degli idrocarburi possono essere

condotti contemporaneamente nel medesimo reattore di reforming; in altre parole, i reagenti contengono idrocarburi, vapore e CO₂.

I gas di processo ricchi in NO_x sintetizzati nei reattori di ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno di ammoniaca sono solitamente scaricati a temperature operative superiori a 700-750°C e a pressioni operative superiori a 0,12MPa(a), spesso superiori a 0,25MPa(a). I reattori sono operati in presenza di catalizzatori solidi. L'ossidazione dell'ammoniaca procede secondo la reazione generale $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$ in base alla quale ammoniaca e ossigeno reagiscono per formare acqua e monossido di azoto; il gas di processo scaricato ad alta temperatura ha normalmente una percentuale molare di NO superiore al 3%, spesso superiore al 5%, e spesso superiore al 7%.

I gas di processo ricchi in HCN sintetizzati nei reattori di ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno di una miscela ammoniaca/metano sono solitamente scaricati a temperature operative superiori a 750-800°C, spesso superiori a 1000°C, e a pressioni operative superiori a 0,12MPa(a), spesso superiori a 0,25MPa(a). I reattori sono operati in presenza di catalizzatori solidi. L'ossidazione della miscela ammoniaca/metano procede secondo la reazione generale $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCN}$ in base alla quale ammoniaca, metano e ossigeno formano acqua e acido cianidrico. La conversione dell'ammoniaca è solitamente superiore al 60%; normalmente la percentuale molare di HCN nel gas di processo in uscita dal reattore è superiore al 3%, spesso superiore al 5%.

I gas di processo ricchi in CH₂O sintetizzati nei reattori di ossidazione parziale adiabatica con gas contenente ossigeno di metanolo sono solitamente scaricati a temperature operative superiori a 500-550°C e a pressioni operative superiori a 0,12MPa(a), spesso superiori a 0,25MPa(a). I reattori sono operati in presenza di catalizzatori solidi. L'ossidazione parziale adiabatica del metanolo procede secondo la reazione generale $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$ in base alla quale il metanolo e l'ossigeno

formano acqua e formaldeide. La conversione del metanolo è solitamente superiore al 60%; normalmente, la percentuale molare di CH_2O nel gas di processo in uscita dal reattore è superiore al 3%, spesso superiore al 5%.

In questa descrizione, con la terminologia "gas di processo", si fa quindi riferimento a un gas di processo, scaricato ad alta temperatura da un reattore chimico di reforming/ossidazione, equivalente a quelli descritti di sopra.

Come un esperto del settore conosce, tutte le reazioni chimiche generali di cui sopra offrono una rappresentazione complessiva del meccanismo di reazione; il reale meccanismo di reazione chimica può essere più complesso e procedere con molteplici reazioni in parallelo e/o in serie. Per esempio, la reazione generale di ossidazione parziale del metano per formare un gas ricco in H_2/CO ($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$) può procedere dapprima secondo una reazione di combustione parziale $\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ e poi secondo una reazione di reforming con vapore $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$ e/o una reazione di reforming con CO_2 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$.

Come un esperto del settore conosce, le reazioni chimiche generali di cui sopra possono essere condotte in presenza di azoto; in particolare, le ossidazioni adiabatiche possono essere effettuate con un gas contenente ossigeno e azoto. L'azoto, in quanto inerte nelle reazioni di reforming/ossidazione, non è volutamente contemplato nelle reazioni generali di cui sopra.

I suddetti gas di processo scaricati ad alta temperatura devono essere raffreddati per poter essere sottoposti alle successive operazioni unitarie e quindi essere utilizzati per la susseguente produzione delle sostanze chimiche finali. In base alla presente invenzione, i gas di processo possono subire:

- un raffreddamento con scambio termico diretto con azoto, senza l'ausilio di caldaie di processo e/o scambiatori di calore,

- un raffreddamento con scambio termico diretto con azoto e un raffreddamento con scambio termico indiretto mediante caldaie di processo e/o scambiatori di calore.

Il gas di processo caldo, in accordo alla presente invenzione, è miscelato e raffreddato con una corrente di azoto più fredda, preferibilmente in condizioni criogeniche, proveniente da una unità di separazione criogenica dell'aria. L'azoto freddo può essere miscelato in fase liquida o vapore. Il miscelamento abbassa la temperatura del gas di processo; regolando la temperatura e la portata dell'azoto, è possibile regolare il raffreddamento del gas di processo.

Qualora il raffreddamento avvenga con l'ausilio di caldaie e/o scambiatori di calore, il raffreddamento diretto con azoto può essere effettuato a monte delle caldaie o degli scambiatori di calore, a valle dei medesimi o in una posizione intermedia, ossia fra uno scambiatore e l'altro.

L'operazione unitaria a cui viene sottoposto il gas di processo a valle del raffreddamento può essere di qualsiasi tipologia, per esempio una conversione chimica, una separazione di fase, una filtrazione, una rettifica o distillazione, un assorbimento o stripping.

A valle del raffreddamento diretto con azoto, se la percentuale di azoto nel gas di processo risulta in eccesso per la susseguente produzione chimica, l'azoto in eccesso è separato; la separazione dell'azoto dal gas di processo può essere effettuata con qualsivoglia metodo fisico, per esempio mediante adsorbimento su materiale solido (zeoliti) o condensazione/lavaggio in condizioni criogeniche.

Nella presente descrizione, una corrente o gas contenente ossigeno può corrispondere all'aria atmosferica, o all'aria atmosferica arricchita, ossia aria avente una percentuale di ossigeno superiore a quella atmosferica, o a ossigeno puro, o a una miscela di ossigeno e altri composti, quali azoto.

A supporto della descrizione dettagliata del metodo di sintesi di gas di processo oggetto di questa invenzione si riportano le seguenti figure:

- Fig.1, dove è riportato uno schema di processo semplificato per eseguire il metodo dell'invenzione in accordo con una prima forma realizzativa;
- Fig.2, dove è riportato uno schema di processo semplificato per eseguire il metodo dell'invenzione in accordo con una seconda forma realizzativa;
- Fig.3, dove è riportato uno schema di processo semplificato per eseguire il metodo dell'invenzione in accordo con una terza forma realizzativa;
- Fig.4, dove è riportato uno schema di processo semplificato per eseguire il metodo dell'invenzione in accordo con una quarta forma realizzativa;
- Fig.5, dove è riportato uno schema di processo semplificato per eseguire il metodo dell'invenzione per la susseguente produzione di ammoniaca in accordo con una prima forma realizzativa;
- Fig.6, dove è riportato uno schema di processo semplificato per eseguire il metodo dell'invenzione per la susseguente produzione di ammoniaca in accordo con una seconda forma realizzativa;
- Fig.7, dove è riportato uno schema di processo semplificato per eseguire il metodo dell'invenzione per la susseguente produzione di ammoniaca in accordo con una terza forma realizzativa;
- Fig.8, dove è riportato uno schema di processo semplificato per eseguire il metodo dell'invenzione per la susseguente produzione di ammoniaca in accordo con una quarta forma realizzativa.

Negli schemi di processo qui riportati, le linee o le correnti congiungenti una o più unità sono indicate con frecce; nella descrizione che segue, con i termini linee o correnti si indica sia il fluido sia la tubazione o il condotto o il mezzo atto a

far fluire il fluido. Le frecce indicano la direzione di scorrimento del fluido.

Nella presente descrizione, la pressione del gas di processo espressa in "MPa(a)" equivale a 10^6 Pa assoluti.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

La Fig.1 mostra lo schema di processo del metodo per sintetizzare un gas di processo con raffreddamento diretto con azoto in accordo con una prima forma realizzativa.

Lo schema di processo di Fig.1 comprende almeno una corrente di reagenti chimici (1) da immettere in una prima unità (U1) comprendente almeno un reattore chimico di reforming con vapore e/o CO_2 o un reattore di ossidazione adiabatica con una corrente contenente ossigeno. Dalla prima unità (U1) è estratta una prima corrente di prodotti di reazione, ossia una prima corrente del gas di processo (3a), avente una temperatura superiore a 500°C . La prima corrente (3a) ha una pressione superiore a 0,12MPa(a), o superiore a 0,20MPa(a), o superiore a 0,45MPa(a).

Lo schema di processo di Fig.1 comprende una unità di separazione dell'aria (ASU) nella quale una corrente di aria atmosferica (4) viene immessa per ottenere una corrente di azoto freddo (5) e una corrente di ossigeno (7). La corrente di azoto freddo (5) è provvista di un sistema di regolazione di flusso (6), quale un flussimetro e/o una valvola. La corrente di azoto freddo (5) è in comunicazione di fluido colla prima corrente del gas di processo (3a) in una zona o punto di miscelamento (2) così da formare per miscelamento una seconda corrente del gas di processo (3b), costituita dalla prima corrente del gas di processo (3a) e dalla corrente di azoto freddo (5); la seconda corrente del gas di processo (3b) ha quindi un contenuto di azoto superiore e una temperatura inferiore rispetto alla prima corrente del gas di processo (3a).

Lo schema di processo di Fig.1 comprende una seconda unità (U2) nella quale entra la seconda corrente del gas di processo (3b) per essere sottoposta a operazioni unitarie. Di conseguenza, la prima e la seconda unità (U1,U2) sono collegate fra di loro dalla prima e dalla seconda corrente del gas di processo (3a,3b) poste in serie.

La corrente di azoto freddo (5) è preferibilmente in condizioni criogeniche; la corrente di azoto freddo (5) può essere miscelata colla prima corrente del gas di processo (3a) in fase liquida o vapore. La corrente di azoto freddo (5) ha pressione equivalente o superiore e temperatura inferiore rispetto alla prima corrente del gas di processo (3a). Preferibilmente, la corrente di azoto freddo (5) ha una temperatura inferiore a 0°C, preferibilmente inferiore a -50°C, e più preferibilmente inferiore a -100°C.

In base alla forma realizzativa di Fig.1, il metodo della presente invenzione sostanzialmente comprende le seguenti operazioni:

- La separazione dell'aria (4) mediante l'unità di separazione (ASU) per ottenere correnti di ossigeno (7) e azoto (5);
- L'immissione di almeno una corrente di reagenti chimici (1) nella prima unità (U1), comprendente idrocarburi e/o ammoniacale e/o metanolo;
- Il reforming con vapore e/o CO₂, o l'ossidazione adiabatica con una corrente contenente ossigeno, nella prima unità (U1) per sintetizzare la prima corrente del gas di processo ad alta temperatura (3a) e ricca in H₂/CO, o in NO_x, o in HCN, o in CH₂O;
- Il raffreddamento della prima corrente del gas di processo ad alta temperatura (3a) mediante miscelamento con azoto più freddo (5) per ottenere una seconda corrente del gas di processo (3b) raffreddato e avente un contenuto di azoto superiore;

- L'immissione della seconda corrente del gas di processo (3b) nella una seconda unità (U2) per lo svolgimento di operazioni unitarie.

La Fig.2 mostra lo schema di processo del metodo per sintetizzare un gas di processo con raffreddamento diretto con azoto in accordo con una seconda forma realizzativa.

Lo schema di processo di Fig.2 è equivalente a quello della Fig.1 salvo l'installazione di una unità di scambio termico (HE); in altre parole, gli elementi e la relativa numerazione dello schema di processo mostrato in Fig.2 sono equivalenti a quelli dello schema di processo mostrato in Fig.1. Quindi, per semplicità di descrizione, viene parzialmente omessa la descrizione dello schema di processo di Fig.2.

In base alla forma realizzativa di Fig.2, l'unità di scambio termico (HE) è installata fra la prima e la seconda unità (U1,U2) e, più specificatamente, è installata a valle del punto di miscelamento (2). L'unità di scambio termico (HE) è collegata alla prima unità (U1) mediante la prima e la seconda corrente del gas di processo (3a,3b), poste in serie, ed è collegata alla seconda unità (U2) mediante una terza corrente del gas di processo (3c). L'unità di scambio termico (HE) è atta allo scambio termico indiretto del fluido di processo (3b) mediante l'utilizzo di uno o più fluidi ausiliari. In altre parole, l'unità di scambio termico (HE) comprende uno o più scambiatori di calore atti a raffreddare indirettamente il gas di processo (3b). Preferibilmente, l'unità di scambio termico (HE) comprende una caldaia di processo e, preferibilmente, almeno un altro scambiatore di calore. L'unità di scambio termico (HE) raffredda ulteriormente il gas di processo per portarlo a una temperatura idonea alle operazioni unitarie da svolgersi nella seconda unità (U2). Più specificatamente, l'unità di scambio termico (HE) raffredda la seconda corrente del gas di processo (3b) per ottenere la terza corrente del gas di processo (3c) a temperatura

più bassa. La corrente di azoto freddo (5) è collegata alla prima corrente del gas di processo (3a) nel punto di miscelamento (2).

In base alla forma realizzativa di Fig.2, il metodo della presente invenzione sostanzialmente comprende le seguenti operazioni:

- La separazione dell'aria (4) mediante l'unità di separazione (ASU) per ottenere correnti di ossigeno (7) e azoto (5);
- L'immissione di almeno una corrente di reagenti chimici (1) nella prima unità (U1), comprendente idrocarburi e/o ammoniacale e/o metanolo;
- Il reforming con vapore e/o CO_2 , o l'ossidazione adiabatica con una corrente contenente ossigeno, nella prima unità (U1) per sintetizzare la prima corrente del gas di processo ad alta temperatura (3a) e ricca in H_2/CO , o in NO_x , o in HCN , o in CH_2O ;
- Il raffreddamento della prima corrente del gas di processo (3a) mediante miscelamento con azoto più freddo (5) per ottenere una seconda corrente del gas di processo (3b) raffreddato e avente un contenuto di azoto superiore;
- L'immissione della seconda corrente del gas di processo (3b) in una unità di scambio termico (HE) per il raffreddamento ulteriore del gas di processo mediante scambio termico indiretto, così da ottenere una terza corrente del gas di processo (3c) ulteriormente raffreddato;
- L'immissione della terza corrente del gas di processo (3c), uscente dall'unità di scambio termico (HE), in una seconda unità (U2) per lo svolgimento di operazioni unitarie.

La Fig.3 mostra lo schema di processo del metodo per sintetizzare un gas di processo con raffreddamento diretto con azoto in accordo con una terza forma realizzativa.

Lo schema di processo di Fig.3 è equivalente a quello della Fig.2 salvo per la posizione dell'unità di scambio termico (HE); in altre parole, gli elementi e la relativa numerazione dello schema di processo mostrato in Fig.3 sono equivalenti a quelli

dello schema di processo mostrato in Fig.2. Quindi, per semplicità di descrizione, viene parzialmente omessa la descrizione dello schema di processo di Fig.3.

In base alla forma realizzativa di Fig.3, l'unità di scambio termico (HE) è installata fra la prima e la seconda unità (U1,U2) e, più specificatamente, è installata a monte del punto di miscelamento (2). L'unità di scambio termico (HE) è collegata alla prima unità (U1) mediante la prima corrente del gas di processo (3a) ed è collegata alla seconda unità (U2) mediante la seconda e la terza corrente del gas di processo (3b,3c), poste in serie. L'unità di scambio termico (HE) riceve e raffredda la prima corrente del gas di processo (3a), proveniente dalla prima unità (U1), e quindi scarica la seconda corrente del gas di processo (3b) a una temperatura inferiore. L'unità di scambio termico (HE) è atta allo scambio termico indiretto del fluido di processo (3a) mediante l'utilizzo di uno o più fluidi ausiliari. In altre parole, l'unità di scambio termico (HE) comprende uno o più scambiatori di calore atti a raffreddare indirettamente il gas di processo (3a). Preferibilmente, l'unità di scambio termico (HE) comprende una caldaia di processo e, preferibilmente, almeno un altro scambiatore di calore. La corrente di azoto freddo (5) è collegata alla seconda corrente del gas di processo (3b), uscente dalla unità di scambio termico (HE), nel punto di miscelamento (2).

In base alla forma realizzativa di Fig.3, il metodo della presente invenzione sostanzialmente comprende le seguenti operazioni:

- La separazione dell'aria (4) mediante l'unità di separazione (ASU) per ottenere correnti di ossigeno (7) e azoto (5);
- L'immissione di almeno una corrente di reagenti chimici (1) nella prima unità (U1), comprendente idrocarburi e/o ammoniacale e/o metanolo;
- Il reforming con vapore e/o CO₂, o l'ossidazione adiabatica con una corrente contenente ossigeno, nella prima unità (U1)

per sintetizzare la prima corrente del gas di processo ad alta temperatura (3a) e ricca in H_2/CO , o in NO_x , o in HCN , o in CH_2O ;

- L'immissione della prima corrente del gas di processo (3a) nella unità di scambio termico (HE) per il raffreddamento del gas di processo mediante scambio termico indiretto, così da ottenere una seconda corrente del gas di processo (3b) raffreddato;
- Il raffreddamento della seconda corrente del gas di processo (3b) mediante miscelamento con azoto più freddo (5) per ottenere una terza corrente del gas di processo (3c) ulteriormente raffreddato e avente un contenuto di azoto superiore;
- L'immissione della terza corrente del gas di processo (3c) in una seconda unità (U2) per lo svolgimento di operazioni unitarie.

La Fig.4 mostra lo schema di processo del metodo per sintetizzare un gas di processo con raffreddamento diretto con azoto in accordo con una quarta forma realizzativa.

Lo schema di processo di Fig.4 è equivalente a quello della Fig.2 o Fig.3 salvo per il fatto che vi sono due unità di scambio termico (HE1,HE2); in altre parole, gli elementi e la relativa numerazione dello schema di processo mostrato in Fig.4 sono equivalenti a quelli dello schema di processo mostrato in Fig.2 o Fig.3. Quindi, per semplicità di descrizione, viene parzialmente omessa la descrizione dello schema di processo di Fig.4.

In base alla forma realizzativa di Fig.4, le due unità di scambio termico (HE1,HE2) sono installate fra la prima e la seconda unità (U1,U2); più specificatamente, la prima unità di scambio termico (HE1) è installata a monte del punto di miscelamento (2) e la seconda unità di scambio termico (HE2) è installata a valle del punto di miscelamento (2). La prima unità di scambio termico (HE1) è collegata alla prima unità (U1) mediante la prima corrente del gas di processo (3a); la seconda

unità di scambio termico (HE2) è collegata alla seconda unità (U2) mediante una quarta corrente del gas di processo (3d). La prima unità di scambio termico (HE1) è collegata alla seconda unità di scambio termico (HE2) mediante la seconda e la terza corrente del gas di processo (3b,3c), poste in serie. La corrente di azoto freddo (5) è collegata alla seconda corrente del gas di processo (3b), uscente dalla prima unità di scambio termico (HE1), nel punto di miscelamento (2). La prima unità di scambio termico (HE1) è atta allo scambio termico indiretto del fluido di processo (3a) mediante l'utilizzo di uno o più fluidi ausiliari. In altre parole, la prima unità di scambio termico (HE1) comprende uno o più scambiatori di calore atti a raffreddare indirettamente il gas di processo (3a). Preferibilmente, la prima unità di scambio termico (HE1) comprende una caldaia di processo o uno scambiatore di calore; in base ad un'altra forma realizzativa preferenziale, la prima unità di scambio termico (HE1) comprende una caldaia di processo e almeno un altro scambiatore di calore. La seconda unità di scambio termico (HE2) è atta allo scambio termico indiretto del fluido di processo (3c) mediante l'utilizzo di uno o più fluidi ausiliari. In altre parole, la seconda unità di scambio termico (HE2) comprende uno o più scambiatori di calore atti a raffreddare indirettamente il gas di processo (3c).

In base alla forma realizzativa di Fig.4, il metodo della presente invenzione sostanzialmente comprende le seguenti operazioni:

- La separazione dell'aria (4) mediante l'unità di separazione (ASU) per ottenere correnti di ossigeno (7) e azoto (5);
- L'immissione di almeno una corrente di reagenti chimici (1) nella prima unità (U1), comprendente idrocarburi e/o ammoniacale e/o metanolo;
- Il reforming con vapore e/o CO₂, o l'ossidazione adiabatica con una corrente contenente ossigeno, nella prima unità (U1) per sintetizzare la prima corrente del gas di processo ad alta temperatura (3a) e ricca in H₂/CO, o in NO_x, o in HCN, o in CH₂O;

- L'immissione della prima corrente del gas di processo (3a) nella prima unità di scambio termico (HE1) per il raffreddamento del gas di processo mediante scambio termico indiretto, così da ottenere la seconda corrente del gas di processo (3b) raffreddato;
- Il raffreddamento della seconda corrente del gas di processo (3b) mediante miscelamento con azoto più freddo (5) per ottenere una terza corrente del gas di processo (3c) ulteriormente raffreddato e avente un contenuto di azoto superiore;
- L'immissione e il raffreddamento della terza corrente del gas di processo (3c) mediante scambio termico indiretto nella seconda unità di scambio termico (HE2) per ottenere una quarta corrente del gas di processo (3d) ulteriormente raffreddato;
- L'immissione della quarta corrente del gas di processo (3d) nella seconda unità (U2) per lo svolgimento di operazioni unitarie.

Si sottolinea che le forme realizzative mostrate nelle Figg.1-4, e i relativi metodi di sintesi comprendenti il raffreddamento diretto con azoto, sono applicabili a un qualsiasi gas di processo appartenente a quelli descritti di sopra, quali i gas di processo ricchi in H_2/CO per la susseguente produzione di $H_2/NH_3/CH_3OH$ o prodotti da sintesi Fisher Tropsch, o ricchi in NO_x per la susseguente produzione di HNO_3 , o ricchi in HCN per la susseguente produzione di HCN , o in CH_2O per la susseguente produzione di CH_2O . In altre parole, il gas di processo uscente ad alta temperatura dalla prima unità (U1) relativa alle Figg.1-4 corrisponde ad uno dei gas di processo descritti di sopra e oggetto della presente invenzione.

Giova rilevare che, per tutte le forme realizzative delle Figg.1-4, l'ossigeno (7) proveniente dalla unità di separazione aria (ASU) può essere immesso nella prima unità (U1) per realizzare le reazioni di ossidazione adiabatica; in altre parole,

in base ad una forma realizzativa preferenziale, la corrente di ossigeno (7) può essere collegata alla prima unità (U1).

Come un esperto del settore può comprendere, la corrente di azoto freddo (5) può essere miscelata con la corrente del gas di processo (3a,3b,3c,3d) in più punti; in altre parole, il metodo di sintesi qui descritto può prevedere più di un punto di miscelamento (2). Giova quindi rilevare che l'azoto freddo (5), in base a forme realizzative alternative e preferenziali del presente metodo di sintesi, può essere miscelato con il gas di processo caldo sia a monte e sia a valle di una unità di scambio termico (HE,HE1,HE2).

Giova inoltre rilevare che, in base a una forma realizzativa alternativa del presente metodo, il punto di miscelamento (2) può essere interno all'unità di scambio termico (HE,HE1,HE2), ossia l'azoto freddo (5) può essere iniettato in uno scambiatore di calore. Di conseguenza, il raffreddamento diretto con azoto può essere un'operazione effettuata su una linea o condotto e/o in uno scambiatore di calore.

Come un esperto del settore può comprendere, l'azoto freddo (5) e l'ossigeno (7), prodotti nella unità di separazione dell'aria (ASU), possono essere stoccati in serbatoi o recipienti; quindi, in base a forme realizzative alternative del presente metodo di sintesi, la corrente di azoto freddo (5), o la corrente di azoto freddo (5) e la corrente di ossigeno (7), sono collegate a serbatoi o recipienti anziché essere direttamente collegate alla unità di separazione dell'aria (ASU) come mostrato nelle Figg.1-4.

La Fig.5 mostra lo schema di processo del metodo per sintetizzare un gas di processo, con raffreddamento diretto con azoto, utile alla susseguente produzione di ammoniaca in accordo con una prima forma realizzativa. Più specificatamente, la Fig.5 si riferisce ad uno schema di processo per produrre ammoniaca mediante l'ossidazione adiabatica con ossigeno di idrocarburi,

ossia mediante un reattore di reforming autotermico o un reattore di ossidazione parziale o di ossidazione parziale catalitica (U1).

Lo schema di processo di Fig.5 comprende almeno:

- Una prima unità (U1) comprendente almeno un reattore chimico;
- Una unità di scambio termico (HE) comprendente almeno uno scambiatore di calore;
- Una seconda unità (U2) comprendente almeno un reattore chimico;
- Una terza unità (U3) comprendente almeno una apparecchiatura per purificare il gas di processo;
- Una quarta unità (U4) comprendente almeno una apparecchiatura per purificare il gas di processo;
- Una quinta unità (U5) comprendente apparecchiature per la produzione dell'ammoniaca;
- Una unità di separazione dell'aria (ASU).

La prima unità (U1) riceve almeno una corrente di reagenti chimici (1) e una corrente di ossigeno (7) proveniente dalla unità di separazione aria (ASU). La prima unità (U1) è collegata alla unità di scambio termico (HE) mediante una prima e una seconda corrente del gas di processo (3a,3b) disposte in serie, la unità di scambio termico (HE) è collegata alla seconda unità (U2) mediante una terza corrente del gas di processo (3c), la seconda unità (U2) è collegata alla terza unità (U3) mediante una quarta corrente del gas di processo (3d), la terza unità (U3) è collegata alla quarta unità (U4) mediante una quinta corrente del gas di processo (3e) e la quarta unità (U4) è collegata alla quinta unità (U5) mediante una corrente di gas di sintesi finale (10). La unità di separazione aria (ASU) è collegata alla prima corrente del gas di processo (3a), in un punto di miscelamento (2), e alla quarta unità (U4) rispettivamente mediante una prima e una seconda corrente di azoto freddo (5a,5b). La prima e la seconda corrente di azoto freddo (5a,5b) sono provviste di sistema di regolazione del flusso, quali flussimetri e/o valvole (6a,6b).

In base alla forma realizzativa di Fig.5, il metodo di sintesi della presente invenzione sostanzialmente comprende le seguenti operazioni:

- La separazione dell'aria (4) mediante l'unità di separazione (ASU) per ottenere correnti di ossigeno (7) e azoto freddo (5a,5b);
- L'immissione di reagenti chimici (1), comprendenti idrocarburi, e di ossigeno (7) nella prima unità (U1);
- L'ossidazione adiabatica con ossigeno (7) degli idrocarburi, nella prima unità (U1), per sintetizzare una prima corrente del gas di processo (3a) ad alta temperatura e ricca in H_2/CO ;
- Il raffreddamento della prima corrente del gas di processo (3a) uscente dalla prima unità (U1) mediante miscelamento con una prima corrente di azoto freddo (5a), nel punto di miscelamento (2), per ottenere una seconda corrente del gas di processo (3b) avente un contenuto di azoto superiore e una temperatura inferiore rispetto alla prima corrente del gas di processo (3a);
- Il raffreddamento della seconda corrente del gas di processo (3b) nella unità di scambio termico (HE), mediante scambio termico indiretto con almeno un fluido ausiliario, per ottenere una terza corrente del gas di processo (3c) ulteriormente raffreddato;
- L'immissione della terza corrente del gas di processo (3c) nella seconda unità (U2) per effettuare reazioni di spostamento del gas d'acqua (water gas shift), secondo la reazione generale $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, e ottenere una quarta corrente del gas di processo (3d) povera in, o esente da, CO e ricca in CO_2 ;
- L'immissione della quarta corrente del gas di processo (3d) nella terza unità (U3) per rimuovere CO_2 e/o specie chimiche acide (8) e per ottenere una quinta corrente del gas di processo (3e);

- L'immissione della quinta corrente del gas di processo (3e) e, eventualmente, di una seconda corrente di azoto freddo (5b), preferibilmente liquido, nella quarta unità (U4) per rimuovere specie chimiche in eccesso e/o specie chimiche ossigenate e/o impurità (9) e ottenere una corrente di gas di sintesi finale (10) essenzialmente costituita da idrogeno e azoto, e con un rapporto molare di circa 3:1 fra idrogeno e azoto;
- L'immissione della corrente del gas di sintesi finale (10) nella quinta unità (U5) per produrre ammoniaca (11), secondo la reazione generale $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

In riferimento alla forma realizzativa di Fig.5, un esperto del settore può comprendere che il metodo di sintesi oggetto della presente invenzione prevede che l'azoto freddo (5a,5b) sia dosato nel punto di miscelamento (2) e nella quarta unità (U4) in modo che le operazioni di sintesi siano ottimizzate; in altre parole, la quantità totale di azoto presente nella corrente del gas di sintesi finale (10) è ottenuta regolando la quantità di azoto relativa alla prima e alla seconda corrente (5a,5b).

La Fig.6 mostra lo schema di processo del metodo per sintetizzare un gas di processo, con raffreddamento diretto con azoto, utile alla susseguente produzione di ammoniaca in accordo con una seconda forma realizzativa. Più specificatamente, la Fig.6 si riferisce ad uno schema di processo per produrre ammoniaca mediante l'ossidazione adiabatica con una miscela di ossigeno/azoto di idrocarburi, ossia mediante un reattore di reforming autotermico o un reattore di ossidazione parziale o di ossidazione parziale catalitica (U1).

Lo schema di processo di Fig.6 è equivalente a quello della Fig.5 salvo per l'installazione di una terza corrente di azoto (5c); in altre parole, gli elementi e la relativa numerazione dello schema di processo mostrato in Fig.6 sono equivalenti a quelli dello schema di processo mostrato in Fig.5. Inoltre, le operazioni o unità principali di Fig.6 sono equivalenti a quelle

di Fig.5. Quindi, per semplicità di descrizione, viene parzialmente omessa la descrizione dello schema di processo di Fig.6 e il relativo metodo.

In accordo alla forma realizzativa di Fig.6, una terza corrente di azoto (5c), ottenuta dalla unità di separazione aria (ASU), è collegata alla corrente di ossigeno (7); la terza corrente di azoto (5c) è provvista di un terzo sistema di regolazione di flusso (6c). La terza corrente di azoto (5c) è miscelata con la corrente di ossigeno (7) per ottenere una miscela di ossigeno/azoto (12). La miscela di ossigeno/azoto (12) è immessa nella prima unità (U1) per eseguire l'ossidazione adiabatica degli idrocarburi. La possibilità di miscelare ossigeno e azoto consente di regolare temperatura e resa della reazione di ossidazione adiabatica. Come un esperto del settore può comprendere, la quantità totale di azoto presente nella corrente del gas di sintesi finale (10) è ottenuta regolando la quantità di azoto relativa alla prima, alla seconda e alla terza corrente (5a,5b,5c). Giova rilevare che l'azoto relativo alla terza corrente (5c) ha, preferibilmente, una temperatura più elevata di quella della prima e seconda corrente di azoto (5a,5b) per promuovere la reazione di ossidazione. Preferibilmente, la temperatura della corrente ossigeno/azoto (12) è superiore a 150°C e, preferibilmente, superiore a 250°C.

La Fig.7 mostra lo schema di processo del metodo per sintetizzare un gas di processo, con raffreddamento diretto con azoto, utile alla susseguente produzione di ammoniaca in accordo con una terza forma realizzativa. Più specificatamente, la Fig.7 si riferisce ad uno schema di processo per produrre ammoniaca mediante l'ossidazione adiabatica di idrocarburi con aria, ossia mediante un reattore di reforming autotermico o di reforming secondario (U1).

Lo schema di processo di Fig.7 è equivalente a quello della Fig.5 salvo per l'iniezione di aria (4b) anziché ossigeno nella prima unità (U1) e l'installazione di una sesta unità (U6); in

altre parole, gli elementi e la relativa numerazione dello schema di processo mostrato in Fig.7 sono equivalenti a quelli dello schema di processo mostrato in Fig.5. Inoltre, le operazioni o unità principali di Fig.7 sono equivalenti a quelle di Fig.5. Quindi, per semplicità di descrizione, viene parzialmente omessa la descrizione dello schema di processo di Fig.7 e il relativo metodo.

In base alla forma realizzativa di Fig.7, il metodo di sintesi della presente invenzione sostanzialmente comprende le medesime operazioni relative alla Fig.5 salvo l'operazione di immissione di aria (4b) nella prima unità (U1), per effettuare la ossidazione adiabatica degli idrocarburi, e l'operazione di metanazione nella sesta unità (U6), installata fra la terza e la quarta unità (U3,U4). Di conseguenza, nella unità di separazione dell'aria (ASU) è immessa una prima corrente di aria (4a) mentre nella prima unità (U1) è immessa una seconda corrente di aria (4b). La sesta unità (U6) riceve la quinta corrente del gas di processo (3e), uscente dalla terza unità (U3); nella sesta unità (U6) è effettuata l'operazione di metanazione, secondo le reazioni generali $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, per eliminare completamente o quasi completamente gli ossidi di carbonio dal gas di processo, formando metano e acqua, in presenza di catalizzatore solido. Dalla sesta unità (U6) esce una sesta corrente di gas di processo (3f) che viene immessa nella quarta unità (U4) per la purificazione del gas di processo e per l'eventuale iniezione di una seconda corrente di azoto freddo, (5b), preferibilmente liquido, in contatto diretto col gas di processo (3f).

Come un esperto del settore può comprendere, la forma realizzativa di Fig.7 può essere facilmente modificata iniettando la corrente di ossigeno (7) nella seconda corrente di aria (4b) per ottenere aria arricchita in ossigeno da iniettare nella prima unità (U1); conseguentemente, la prima unità (U1) effettua una

ossidazione adiabatica degli idrocarburi mediante aria arricchita.

La Fig.8 mostra lo schema di processo del metodo per sintetizzare un gas di processo, con raffreddamento diretto con azoto, utile alla susseguente produzione di ammoniaca in accordo con una quarta forma realizzativa. Più specificatamente, la Fig.8 si riferisce ad uno schema di processo per produrre ammoniaca mediante reforming con vapore e/o CO₂ degli idrocarburi.

Lo schema di processo di Fig.8 comprende almeno:

- Una prima unità (U1) comprendente almeno un reattore chimico;
- Una unità di scambio termico (HE) comprendente almeno uno scambiatore di calore;
- Una seconda unità (U2) comprendente almeno un reattore chimico;
- Una terza unità (U3) comprendente almeno una apparecchiatura per purificare il gas di processo;
- Una quarta unità (U5) comprendente apparecchiature per la produzione dell'ammoniaca;
- Una unità di separazione dell'aria (ASU).

La prima unità (U1) riceve almeno una corrente di reagenti chimici (1). La prima unità (U1) è collegata alla unità di scambio termico (HE) mediante una prima e una seconda corrente del gas di processo (3a,3b) poste in serie, la unità di scambio termico (HE) è collegata alla seconda unità (U2) mediante una terza corrente del gas di processo (3c), la seconda unità (U2) è collegata alla terza unità (U3) mediante una quarta corrente del gas di processo (3d), la terza unità (U3) è collegata alla quarta unità (U5) mediante una quinta corrente del gas di processo (3e) e mediante una corrente di gas di sintesi finale (10) poste in serie. La unità di separazione aria (ASU) è collegata alla prima corrente del gas di processo (3a) e alla quinta corrente del gas di processo (3e) rispettivamente mediante una prima e una seconda corrente di azoto freddo (5a,5b) e rispettivamente in un primo e un secondo

punto di miscelamento (2a,2b). La prima e la seconda corrente di azoto freddo (5a,5b) sono provviste di sistema di regolazione del flusso, quali flussimetri e/o valvole (6a,6b).

In base alla forma realizzativa di Fig.8, il metodo di sintesi della presente invenzione sostanzialmente comprende le seguenti operazioni:

- La separazione dell'aria (4) mediante l'unità di separazione (ASU) per ottenere correnti di ossigeno (7) e azoto freddo (5a,5b);
- L'immissione di reagenti chimici (1), comprendenti idrocarburi, vapore e/o CO₂, nella prima unità (U1);
- Il reforming con vapore e/o CO₂ degli idrocarburi, nella prima unità (U1), per sintetizzare una prima corrente del gas di processo ad alta temperatura (3a) e ricca in H₂/CO;
- Il raffreddamento della prima corrente del gas di processo (3a) uscente dalla prima unità (U1) mediante miscelamento con una prima corrente di azoto freddo (5a), in un primo punto di miscelamento (2a), per ottenere una seconda corrente del gas di processo (3b) avente un contenuto di azoto superiore e una temperatura inferiore rispetto alla prima corrente del gas di processo (3a);
- Il raffreddamento della seconda corrente del gas di processo (3b) nella unità di scambio termico (HE), mediante scambio termico indiretto con almeno un fluido ausiliario, per ottenere una terza corrente del gas di processo (3c) ulteriormente raffreddata;
- L'immissione della terza corrente del gas di processo (3c) nella seconda unità (U2) per effettuare reazioni di spostamento del gas d'acqua (water gas shift) e ottenere una quarta corrente del gas di processo (3d) povera in, o esente da, CO e ricca in CO₂;
- L'immissione della quarta corrente del gas di processo (3d) nella terza unità (U3) per rimuovere CO₂, specie chimiche acide, impurità e specie chimiche in eccesso (8) e per

- ottenere una quinta corrente del gas di processo (3e) essenzialmente costituita da idrogeno o da idrogeno e azoto;
- L'eventuale miscelamento della quinta corrente di gas di processo (3e) con una seconda corrente di azoto (5b), nel secondo punto di miscelamento (2b), per ottenere una corrente di gas di sintesi finale (10) essenzialmente costituita da idrogeno e azoto, e con un rapporto molare di circa 3:1 fra idrogeno e azoto;
 - L'immissione della corrente del gas di sintesi finale (10) nella quarta unità (U5) per sintetizzare ammoniaca (11).

In riferimento alla forma realizzativa di Fig.8, un esperto del settore può comprendere che il metodo di sintesi oggetto della presente invenzione prevede che l'azoto freddo (5a,5b) sia dosato nei punti di miscelamento (2a,2b) in modo che le operazioni di sintesi siano ottimizzate; in altre parole, la quantità totale di azoto presente nella corrente del gas di sintesi finale (10) è ottenuta regolando la quantità di azoto relativa alla prima e alla seconda corrente (5a,5b). Giova rilevare che, per la forma realizzativa di Fig.8, l'azoto relativo alla seconda corrente (5b) ha, preferibilmente, una temperatura più elevata di quella della prima corrente di azoto (5a); giova sottolineare che la seconda corrente di azoto (5b) ha, preferibilmente, lo scopo di aggiustare la composizione del gas di sintesi finale (10) piuttosto che raffreddare il gas di processo (3e).

Per le forme realizzative delle Figg.5-8, la seconda corrente di azoto (5b) è mostrata tratteggiata. Giova infatti rilevare che la seconda corrente di azoto relativa alle Figg.5-8 è opzionale. La seconda corrente di azoto (5b) relativa alle Figg.5-8 è utile per aggiustare la composizione del gas di sintesi finale (10) e/o per realizzare una purificazione finale del gas di processo in condizioni criogeniche. In quest'ultimo caso, la seconda corrente di azoto (5b) è in condizioni criogeniche e, preferibilmente, allo stato liquido così da realizzare un lavaggio del gas di processo

ed eliminare le specie chimiche residue indesiderate (per esempio, metano, acqua, ossidi di carbonio, incondensabili).

In accordo a una forma realizzativa alternativa del metodo oggetto della presente invenzione e relativo alle forme realizzative delle Figg.5-8, il gas di processo caldo scaricato dalla prima unità (U1) è raffreddato mediante miscelamento con azoto freddo a valle della unità di scambio termico (HE); in altre parole, il punto di miscelamento (2) è posto a valle della unità di scambio termico (HE).

In accordo a una forma realizzativa alternativa del metodo oggetto della presente invenzione e relativo alle forme realizzative delle Figg.5-8, il gas di processo caldo scaricato dalla prima unità (U1) è raffreddato mediante più miscelamenti con azoto freddo; in altre parole, il gas di processo caldo è miscelato con l'azoto freddo mediante plurimi e distinti punti di miscelamento.

Giova rilevare che, per tutte le forme realizzative relative alle Figg.1-8, la prima unità (U1) dove si svolge l'operazione di reforming/ossidazione, può comprendere più di un reattore di reforming/ossidazione. Per esempio, come un esperto in materia conosce, per la produzione di idrogeno, ammoniaca, metanolo o prodotti da sintesi Fischer Tropsch, a volte si utilizza un reattore di reforming con vapore/ CO_2 e un reattore di ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno disposti in serie o in parallelo.

Come un esperto del settore può comprendere, per tutte le forme realizzative del metodo di sintesi qui descritto, apparecchiature e/o unità aggiuntive possono essere inserite fra una unità e l'altra, quali scambiatori di calore, separatori di fase, compressori o pompe, colonne di lavaggio o rettifica, senza modificare il concetto inventivo della presente invenzione.

Come un esperto del settore può comprendere, le unità (U1,U2,U3,U4,U5,U6,HE,H31,HE2,ASU) descritte nelle forme

realizzative del metodo di sintesi del gas di processo possono includere diverse apparecchiature, quali serbatoi, scambiatori di calore, colonne di rettifica, separatori di fase, macchine rotanti, senza modificare il concetto inventivo della presente invenzione.

L'operazione di raffreddamento del gas di processo, scaricato ad alta temperatura dal reattore di reforming/ossidazione, mediante contatto diretto con azoto freddo presenta le seguenti caratteristiche:

- Il raffreddamento del gas di processo è rapido e avviene con una perdita di carico limitata;
- L'azoto è una specie chimica inerte, quindi non modifica sostanzialmente il chimismo di sintesi e non attacca gli acciai da costruzione;
- L'azoto di raffreddamento si può successivamente eliminare dal gas di processo con un metodo di separazione fisica;
- Nel caso il gas di processo sia utilizzato per la susseguente produzione di ammoniaca, l'azoto di raffreddamento è utilizzato quale reagente chimico nell'unità di produzione dell'ammoniaca (U5).

In accordo alla descrizione dettagliata di cui sopra, risulta quindi chiaro che il metodo per sintetizzare un gas di processo mediante raffreddamento diretto con azoto, oggetto della presente invenzione, consente di ottenere i vantaggi già esposti. In particolare, nel caso di impianti di produzione esistenti, il metodo oggetto della presente invenzione offre i seguenti vantaggi specifici:

- Nel caso di picchi di temperatura o reazioni incontrollate nella prima unità (U1), dove il gas di processo è sintetizzato ad alta temperatura, il raffreddamento diretto con azoto consente di mitigare la temperatura del gas di processo in ingresso nella unità successiva (HE,U2) e quindi di salvarla da eventuali surriscaldamenti e/o danneggiamenti. In tal caso, il metodo oggetto della

presente invenzione ha una funzione di raffreddamento d'emergenza o di salvaguardia;

- Le condizioni termo-idrauliche e termo-meccaniche delle apparecchiature comprese nella unità di scambio termico (HE), ossia degli scambiatori di calore, sono mitigate, e quindi le apparecchiature lavorano in condizioni meno severe e la loro vita operativa può essere estesa. In tal caso, il metodo oggetto della presente invenzione può essere utilizzato per un ammodernamento e/o un potenziamento dell'impianto esistente;
- Qualora l'unità di scambio termico (HE) comprenda caldaie di processo, la produzione di vapore può essere diminuita. In tal caso, il metodo oggetto della presente invenzione può essere utilizzato per un ammodernamento dell'impianto esistente;
- Qualora uno scambiatore di calore atto a raffreddare il gas di processo mediante scambio termico indiretto subisca un guasto o una diminuzione prestazionale, il raffreddamento diretto con azoto consente di sopperire parzialmente o totalmente al mancato scambio termico da parte dello scambiatore di calore. In tal caso, il metodo oggetto della presente invenzione ha una funzione di raffreddamento d'emergenza o temporanea.

Il metodo per sintetizzare un gas di processo mediante raffreddamento diretto con azoto, come concepito e descritto, è passibile in ogni caso di numerose modifiche e varianti, tutte riconducibili al medesimo concetto inventivo. Inoltre, tutti i dettagli possono essere sostituiti con elementi tecnicamente equivalenti.

Lo scopo di protezione della presente invenzione è definito dalle rivendicazioni allegate.

Esempio

Si riporta qui di seguito la composizione chimica e le condizioni operative tipiche di un gas di processo scaricato da un reattore di reforming autotermico, ossia da un reattore per l'ossidazione adiabatica con ossigeno di una carica idrocarburica in presenza di catalizzatore solido, per la susseguente produzione di ammoniaca:

| Specie chimica | % mol. |
|------------------|-----------|
| H ₂ | 45,9 |
| H ₂ O | 29,4 |
| CO | 16,2 |
| CO ₂ | 6,8 |
| CH ₄ | 0,8 |
| N ₂ | 0,8 |
| Ar | 0,1 |
| Temperatura | 1000°C |
| Pressione | 3,0MPa(a) |

In accordo a un metodo di sintesi convenzionale, a valle del reattore di ossidazione adiabatica il gas di processo è convenzionalmente raffreddato da almeno una caldaia di processo (process gas boiler - PGB) a fascio tubiero, con il gas lato tubi e l'acqua lato mantello in ebollizione tipicamente a temperatura di 320°C. Dopo il raffreddamento convenzionale, il gas di processo è sottoposto ad una operazione unitaria.

Il metodo di sintesi convenzionale è modificato in accordo alla presente invenzione; più specificatamente, il presente esempio consiste nell'inserire fra il reattore di ossidazione e il PGB un punto di miscelamento per raffreddare direttamente il gas di processo caldo con azoto freddo.

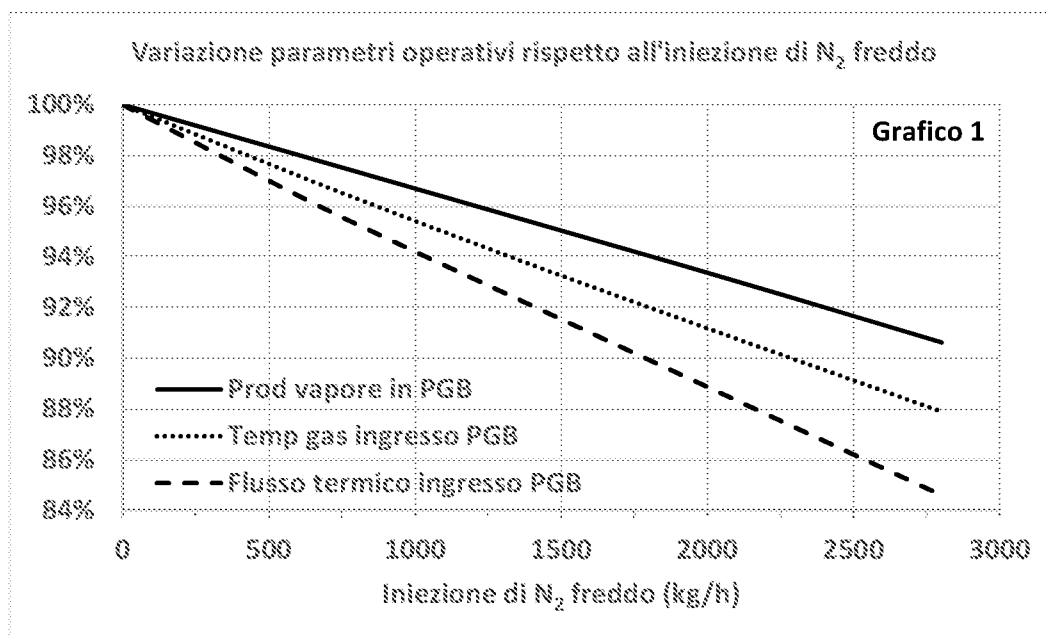
L'azoto a disposizione per il raffreddamento diretto del gas di processo è alla temperatura di -140°C e alla pressione di 3,0MPa(a); l'azoto di raffreddamento è in fase gas e viene miscelato col gas di processo a monte del PGB.

Assumendo una portata del gas di processo caldo in uscita dal reattore di 10000kg/h e un miscelamento realizzato in condizioni termodinamiche e fluidodinamiche ideali, il raffreddamento diretto con azoto consente di ottenere approssimativamente i parametri operativi mostrati nel seguente Grafico 1.

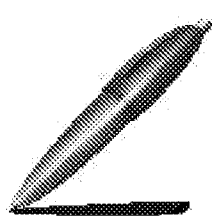
Specificatamente, il Grafico 1 mostra il profilo della produzione di vapore nel PGB ("Prod vapore in PGB"), della temperatura del gas di processo all'ingresso del PGB ("Temp gas ingresso PGB") e del flusso termico all'ingresso dei tubi del PGB ("Flusso termico ingresso PGB") al variare della portata di azoto freddo (in ascissa) miscelata con il gas di processo caldo uscente dal reattore.

I tre parametri operativi sono al 100% senza iniezione e raffreddamento diretto con azoto, ossia nel caso di metodo di sintesi convenzionale. Come evidenzia il Grafico 1, in base al metodo di sintesi oggetto della presente invenzione, il raffreddamento diretto con azoto consente di diminuire i tre parametri operativi. Ad esempio, iniettando e miscelando una portata di azoto freddo pari al 25% (2500kg/h) della portata del gas di processo caldo, è possibile ridurre il flusso termico e la temperatura del gas all'ingresso del PGB di oltre il 10% e ridurre la produzione di vapore nel PGB di quasi il 10%. Conseguentemente, le condizioni termo-meccaniche e termo-idrauliche operative del PGB sono mitigate in quanto:

- le temperature metalliche dei tubi all'ingresso del PGB diminuiscono sensibilmente,
- il titolo di vapore nel PGB diminuisce e il raffreddamento bifase dell'acqua migliora sensibilmente.



Un esperto del settore può comprendere che l'esempio numerico qui descritto è, per esempio, conveniente nel caso di un PGB avente una porzione di tubi scambiatori fuori uso. In tal caso, al carico nominale dell'impianto, il PGB lavora in condizioni termo-idrauliche e termo-meccaniche più critiche in quanto la portata totale del gas di processo caldo attraversa solo una porzione dei tubi scambiatori. Utilizzando il metodo di sintesi oggetto della presente invenzione, ossia realizzando un raffreddamento diretto con azoto a monte del PGB, è possibile mitigare le condizioni operative del PGB e continuare a esercire l'impianto senza rischi di ulteriori danneggiamenti ai tubi del PGB.



DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

Titolo: SINTESI DI GAS DI PROCESSO MEDIANTE RAFFREDDAMENTO DIRETTO CON AZOTO

Richiedente e inventore: GIOVANNI MANENTI
24064 GRUMELLO DEL MONTE (BG), ITALIA

Rif. N.: GM_300123

* * * * *

RIVENDICAZIONI

1. Metodo di sintesi di un gas di processo, per la susseguente produzione di almeno una delle sostanze chimiche fra idrogeno, ammoniaca, metanolo, olefine/paraffine/alcoli da sintesi Fischer Tropsch, acido nitrico, acido cianidrico, formaldeide, comprendente le seguenti operazioni:
 - L'immissione di almeno una corrente di reagenti chimici contenente idrocarburi e/o ammoniaca e/o metanolo in una prima unità (U1);
 - Il reforming con vapore e/o CO₂, o l'ossidazione adiabatica con gas contenente ossigeno, di detti idrocarburi e/o ammoniaca e/o metanolo per sintetizzare il gas di processo a alta temperatura nella prima unità (U1);
 - Il raffreddamento del gas di processo;
 - L'immissione del gas di processo raffreddato in una seconda unità (U2) per ulteriori operazioni unitarie di sintesi;detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che detto raffreddamento comprende almeno una operazione di miscelamento del gas di processo con una corrente più fredda costituita, o essenzialmente costituita, da azoto.
2. Metodo secondo la rivendicazione 1, dove il gas di processo uscente da detta prima unità (U1) contiene idrogeno (H₂) e monossido di carbonio (CO) aventi rispettivamente una concentrazione molare almeno del 20% e 3%, o ossidi di azoto (NO_x) aventi una concentrazione molare totale almeno del 3%, o acido cianidrico (HCN) avente una concentrazione molare almeno

del 3%, o formaldeide (CH_2O) avente una concentrazione molare almeno del 3%.

3. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, dove detto reforming o ossidazione adiabatica procede secondo almeno una delle reazioni chimiche generali seguenti:
 - $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (n+m/2)\text{H}_2 + n\text{CO}$;
 - $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$;
 - $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$;
 - $\text{C}_n\text{H}_m + n/2\text{O}_2 \rightarrow m/2\text{H}_2 + n\text{CO}$;
 - $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$;
 - $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCN}$;
 - $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$.
4. Metodo secondo la rivendicazione 2 o 3, dove il gas di processo uscente da detta prima unità (U1) ha una temperatura uguale o superiore a 500°C .
5. Metodo secondo la rivendicazione 2 o 3, dove il gas di processo uscente da detta prima unità (U1) ha una pressione uguale o superiore a 250000Pa assoluti.
6. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5, dove detto raffreddamento comprende anche una operazione di scambio termico indiretto mediante almeno uno scambiatore di calore.
7. Metodo secondo la rivendicazione 6, dove detto almeno uno scambiatore di calore è una caldaia di processo raffreddante il gas di processo mediante ebollizione di acqua pressurizzata.
8. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7, dove detta corrente di azoto è prodotta in una unità di separazione dell'aria.
9. Metodo secondo la rivendicazione 4 o 5, dove in detta seconda unità (U2) il gas di processo è sottoposto alla reazione chimica di spostamento del gas d'acqua per convertire monossido di carbonio (CO) in biossido di carbonio (CO_2).
10. Metodo secondo la rivendicazione 9, comprendente a valle di detta seconda unità (U2) le ulteriori operazioni seguenti:

- la rimozione del monossido di carbonio, del biossido di carbonio, dell'acqua e degli idrocarburi dal gas di processo;
 - la preparazione di una miscela costituita da, o essenzialmente costituita da, idrogeno e azoto con un rapporto molare di 3:1 circa;
 - la produzione di ammoniaca.
11. Metodo secondo la rivendicazione 1, dove detto gas contenente ossigeno è aria atmosferica, o aria atmosferica arricchita in ossigeno, o una miscela di ossigeno e azoto, o ossigeno.

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

Titolo: SINTESI DI GAS DI PROCESSO MEDIANTE RAFFREDDAMENTO DIRETTO CON AZOTO

Richiedente e inventore: GIOVANNI MANENTI
24064 GRUMELLO DEL MONTE (BG), ITALIA

Rif. N.: GM_300123

* * * * *

FIGURE

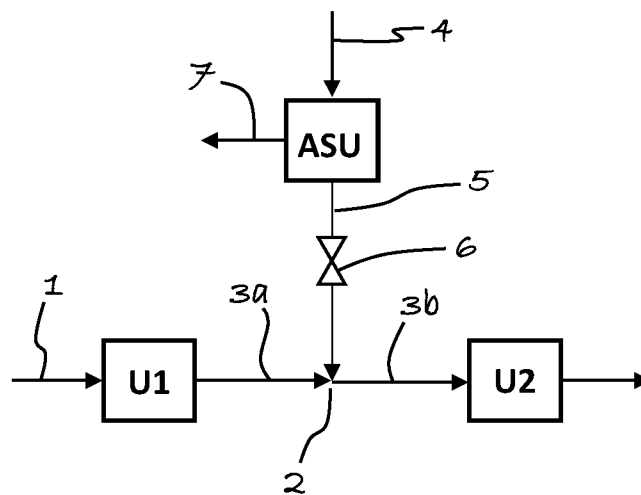


Fig.1

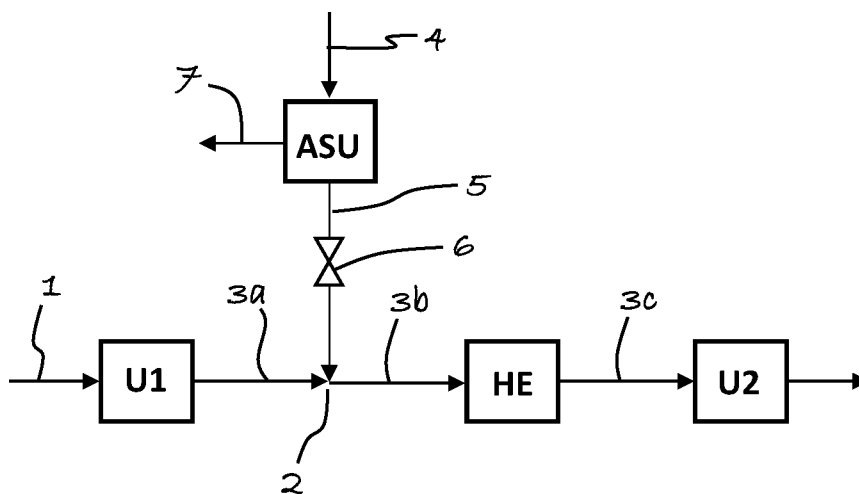


Fig.2

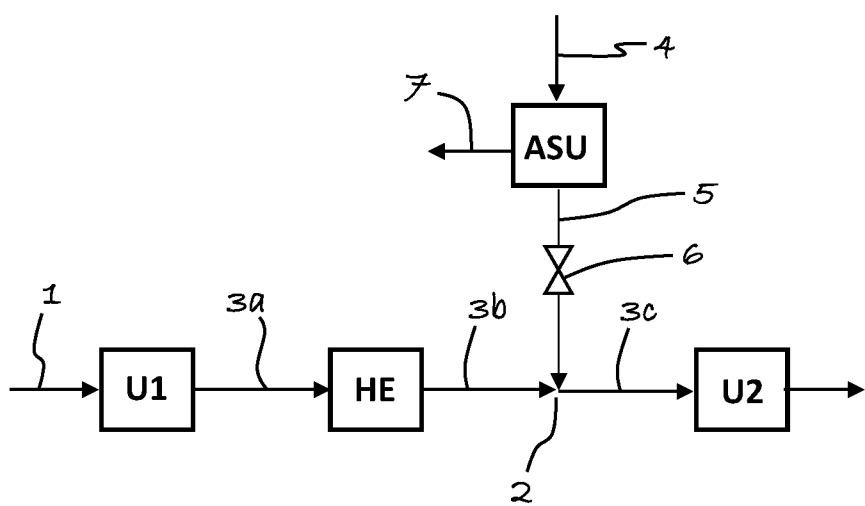


Fig.3

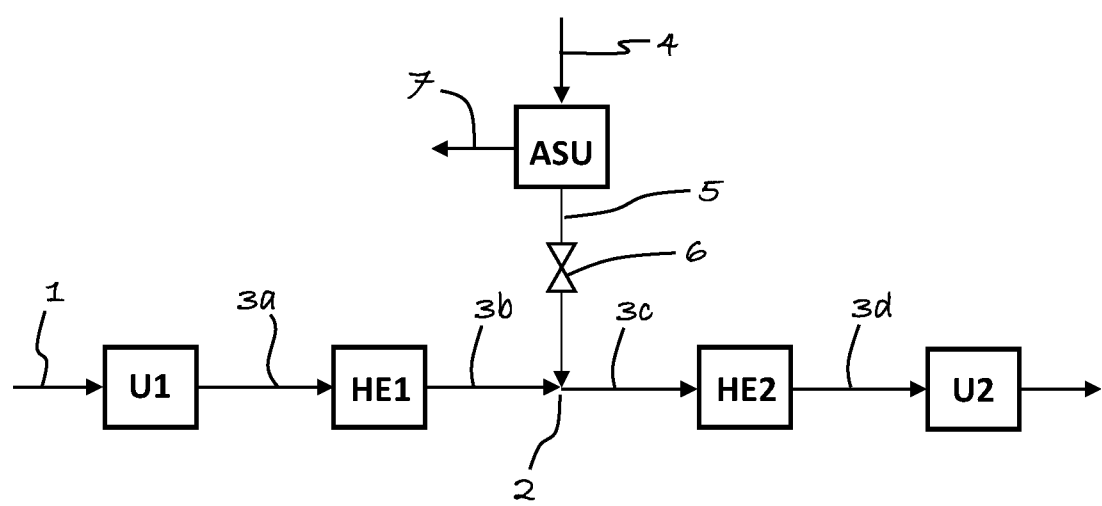


Fig.4

