



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

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101997900606593</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>26/06/1997</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>26/12/1998</b>

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	C		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	B		

Titolo

REATTORE A BOLLE CON DRAFT TUBE E PROCEDIMENTO PER LA RIGENERAZIONE DEL CATALIZZATORE IN ESSO CONTENUTO

AGIP PETROLI S.p.A., INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE,  
AGIP S.p.A., ENIRICERCHÉ S.p.A.

DESCRIZIONE

MI 97 A 1509

La presente invenzione riguarda un reattore a bolle dotato di un dispositivo di tiraggio forzato (draft-tube), utilizzabile in processi slurry trifasici, più in particolare utilizzabile nel processo di Fischer-Tropsch.

La presente invenzione riguarda altresì un processo di rigenerazione di catalizzatori parzialmente disattivati in modo reversibile che utilizza il suddetto reattore.

I processi catalitici slurry, ossia operanti in sistemi trifasi essenzialmente costituiti da una fase gassosa e da una fase liquida in cui è disperso il catalizzatore solido, particolarmente il processo di Fischer-Tropsch, presentano l'inconveniente di una disattivazione reversibile più o meno marcata dell'attività catalitica iniziale del catalizzatore. Questo inconveniente viene solitamente risolto mediante rigenerazione del catalizzatore esausto.

26 6/10.1997

EP-A-590,882 descrive un metodo per rigenerare un catalizzatore per la sintesi di idrocarburi, contenente Cobalto o Rutenio, soggetto a

disattivazione parziale, reversibile, in un processo di sintesi slurry. Questo procedimento consente un recupero di almeno l'80 % dell'attività iniziale del catalizzatore.

Il suddetto metodo prevede di eseguire la rigenerazione del catalizzatore in-situ al reattore slurry, fermando periodicamente la portata del gas di processo (gas di sintesi) e inviando una portata di gas contenente idrogeno e altri gas inerti, evitando la presenza di componenti, come ad esempio l'ossido di carbonio, capaci di reagire con l'idrogeno.

Il processo descritto in EP-A-590,882 presenta tuttavia l'inconveniente di richiedere una periodica interruzione della sintesi degli idrocarburi, per introdurre, al posto del gas di processo, il gas contenente l'idrogeno.

US-A-5,268,344 risolve il problema utilizzando una bubble column ed effettuando la rigenerazione del catalizzatore all'interno di uno o più tubi verticali (draft tubes) posti all'interno del reattore bubble-column, la frazione di sezione della colonna occupata dai draft tubes essendo preferibilmente inferiore al 10%. A differenza di

quanto descritto in EP-A-590,882, questa soluzione non prevede l'interruzione del gas di sintesi.

E' noto altresì che nel campo delle reazioni in sistemi trifasici i reattori bubble-column muniti di dispositivo di tiraggio forzato (draft-tube) sono da preferirsi ai semplici reattori bubble-column per quanto concerne la distribuzione della fase solida nel sistema trifasico.

E' stata ora trovata una particolare configurazione di colonna a bolle munita di draft tube che consente di superare gli inconvenienti soprariportati.

Infatti l'utilizzo di questa particolare configurazione di colonna a bolle consente di effettuare in-situ (più in particolare all'intercapedine tra reattore e draft tube) la rigenerazione del catalizzatore parzialmente disattivato, evitando in tal modo il periodico blocco dell'alimentazione del gas di processo.

Inoltre il reattore della presente invenzione consente una migliore omogeneizzazione delle fasi rispetto ai reattori bubble-column utilizzati in US-A-5,268,344.

*[Handwritten signature]*

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda un processo in continuo per la produzione di idrocarburi prevalentemente pesanti a partire da gas di sintesi in presenza di una fase gassosa, di una liquida e di un catalizzatore solido, il suddetto processo essendo effettuato utilizzando una colonna a bolle munita di mezzi di raffreddamento e prevedendo la periodica rigenerazione interna del catalizzatore parzialmente disattivato in maniera reversibile, detta rigenerazione essendo effettuata in presenza di un gas rigenerante, caratterizzato dal fatto che la colonna a bolle presenta al suo interno:

(a) almeno un dispositivo di tiraggio forzato (draft tube), costituito da un cilindro sostanzialmente verticale, di dimensioni inferiori rispetto alla colonna, preferibilmente posizionato coassialmente rispetto alla colonna, aperto ad entrambe le estremità inferiore e superiore, immerso completamente nella fase liquida contenente il solido in sospensione;

(b) almeno un dispositivo per l'entrata del gas di sintesi, preferibilmente un distributore di gas, preferibilmente posto alla base della colonna a bolle;


(c) almeno un dispositivo per l'entrata del gas rigenerante, preferibilmente un distributore di gas, preferibilmente posto alla base dell'intercapedine tra il draft e la parete interna del reattore;

(d) almeno un dispositivo che avvia/interrompe il flusso di gas rigenerante;

(e) opzionali mezzi atti a minimizzare il mescolamento tra gas di sintesi e gas rigenerante, preferibilmente deflettori, preferibilmente installati in prossimità dell'apertura inferiore del dispositivo di tiraggio.

Con il termine di "gas rigenerante" si intende il gas, usualmente idrogeno eventualmente diluito con gas inerti, utilizzato per la riattivazione - rigenerazione del catalizzatore solido disattivato in modo reversibile, preferibilmente contenente almeno un metallo del Gruppo VIII, preferibilmente scelto tra cobalto e ferro, preferibilmente cobalto.

La configurazione del reattore a bolle della presente invenzione consente di effettuare la rigenerazione del catalizzatore senza interrompere il flusso dei gas reagenti.



Nella figura 1 è rappresentato un esempio non limitativo di realizzazione della presente invenzione. Nell'ordine, i numeri si riferiscono a:

- 1- linea dell'alimentazione del gas di sintesi,
- 2- linea dell'alimentazione del gas rigenerante per la riattivazione del catalizzatore,
- 3- linea di scarico dei prodotti gassosi (prevalentemente idrocarburi leggeri) e dei componenti non reagiti,
- 4- linea di scarico dei prodotti liquidi,
- 5- linea di alimentazione del fluido refrigerante,
- 6- linea di scarico del fluido refrigerante,
- 7- dispositivo di tiraggio forzato (draft tube),
- 8- mezzi di raffreddamento collocati nell'intercapedine tra draft e reattore,
- 9- mezzi di raffreddamento collocato all'interno del draft tube,
- 10- dispositivo per l'entrata del gas di sintesi,
- 11- dispositivo per l'entrata del gas rigenerante,
- 12- deflettori,
- 13- valvola che avvia/interrompe il flusso di gas rigenerante del catalizzatore,
- 14- livello della dispersione (gas-liquido-solido).

Nello schema di figura 1 sono inoltre presenti delle frecce che indicano la direzione del moto di

circolazione interna del liquido, che si instaura per effetto del dispositivo di tiraggio forzato quando si interrompe il flusso di gas contenente idrogeno.

In conformità a quanto descritto in figura 1, il reattore a colonna a bolle della presente invenzione comprende al suo interno un dispositivo (7) di tiraggio forzato (draft tube), sostanzialmente verticale, che utilizza il gas di processo come mezzo trascinante. Tale dispositivo è sostanzialmente un cilindro verticale, di dimensioni minori rispetto alla colonna del reattore, che viene introdotto in posizione coassiale all'interno della colonna, aperto alle due estremità e completamente immerso nel liquido contenente il solido in sospensione. Ciò consente al liquido ed al solido in sospensione di circolare attraverso il dispositivo cilindrico e l'intercapedine esterna a tale cilindro, qualora la forza spingente dovuta al gas di processo introdotto alla base della colonna vinca le perdite di carico. Tale dispositivo (7) deve avere dimensioni tali che l'estremità inferiore si trovi preferibilmente appena sopra il fondo del reattore,

---



mentre quella superiore appena sotto il pelo libero della sospensione solido-liquido contenente il gas.


Il gas di sintesi, comprendente ossido di carbonio e idrogeno, viene introdotto alla base del reattore mediante un opportuno dispositivo, preferibilmente un distributore (10). La geometria del distributore e la distanza del draft tube dal fondo della colonna vengono scelti in maniera adeguata affinché il gas di processo fluisca all'interno del dispositivo cilindrico, evitando cammini preferenziali nella zona dell'intercapedine. All'interno del dispositivo cilindrico avviene la reazione di sintesi di Fischer-Tropsch.

La rigenerazione del catalizzatore viene fatta con gas rigenerante, preferibilmente con idrogeno, a temperature e pressioni elevate, corrispondenti a quelle adottate per la sintesi Fischer-Tropsch. L'idrogeno viene alimentato come corrente gassosa; tale corrente può contenere dei gas inerti, quali il metano o altri idrocarburi leggeri ( $C_2-C_{10}$ ). E' preferibile che esso non contenga ossido di carbonio o altri componenti che possano reagire con l'idrogeno alla temperatura e pressione di esercizio della sintesi Fischer-Tropsch.

3           Come    sopra    accennato,    la    suddetta  
configurazione della colonna a bolle consente una  
rigenerazione    in-situ    del    catalizzatore  
disattivato.

Costituisce un ulteriore oggetto della  
presente invenzione un procedimento per la  
rigenerazione in-situ di catalizzatori solidi  
parzialmente disattivati in maniera reversibile,  
contenenti prevalentemente metalli del gruppo VIII,  
preferibilmente scelti tra cobalto e ferro, il  
suddetto metodo comprendendo l'uso di un reattore  
come descritto nel claim 1 e non prevedendo  
l'interruzione dei gas di sintesi durante la  
suddetta rigenerazione, che comprende:

(i) una prima fase di rigenerazione del  
catalizzatore, in cui un gas rigenerante contenente  
idrogeno viene flussato nell'intercapedine tra  
reattore e draft tube, preferibilmente dalla parte  
inferiore della suddetta intercapedine, per un  
tempo sufficiente a rigenerare la quantità di  
catalizzatore esausto sospeso nel liquido contenuto  
nell'intercapedine; la portata del gas contenente  
idrogeno essendo tale da bilanciare la differenza  
di battente idrostatico tra la zona del draft e  
quella dell'intercapedine;



(ii) una seconda fase in cui si chiude l'alimentazione del gas contenente idrogeno e si ristabilisce la circolazione del liquido contenente il solido in sospensione per mezzo del dispositivo di tiraggio forzato; in tal modo il catalizzatore rigenerato ottenuto nella fase (i) venendo sostituito con il catalizzatore esausto ancora presente all'interno del reattore;

(iii) ripetizione delle fasi (i) e (ii), preferibilmente sino a rigenerazione della totalità di catalizzatore contenuto nel reattore a colonna.

Con il termine "rigenerazione del catalizzatore" si intende il ripristino di almeno l'80% dell'attività catalitica iniziale del catalizzatore.

Nello stadio (1) è preferibile minimizzare la circolazione della sospensione liquido-solido e del gas tra il dispositivo cilindrico e l'intercapedine; tale obiettivo si raggiunge agendo sulla portata di gas contenente l'idrogeno flussata nell'intercapedine in modo da bilanciare la differenza di battente idrostatico tra le due regioni.

Deflettori di forma appropriata possono essere installati nell'apertura inferiore del dispositivo

di tiraggio per minimizzare il mescolamento tra le due portate gassose, quella di processo e quella contenente l'idrogeno per la rigenerazione.

Nello stadio (ii) si chiude l'alimentazione del gas rigenerante e si ristabilisce la circolazione del liquido contenente il solido in sospensione per mezzo del dispositivo di tiraggio forzato e del gas di processo, la cui portata viene mantenuta essenzialmente invariata, dipendendo quest'ultima esclusivamente dalle condizioni operative e di processo imposte.

Come sopra detto, la rigenerazione del catalizzatore avviene nell'intercapedine tra la colonna e il dispositivo cilindrico, per mezzo di un gas rigenerante, preferibilmente introdotto mediante opportuni distributori, preferibilmente posti all'imbocco inferiore dell'intercapedine anulare.

L'instaurarsi di una circolazione forzata di liquido contenente il solido in sospensione tra il dispositivo di tiraggio e l'intercapedine permette a una nuova carica di catalizzatore esaurito sospeso nel liquido composto prevalentemente dagli idrocarburi prodotti dal processo di sintesi, di

---

entrare nell'intercapedine sostituendo così la sospensione contenente il catalizzatore rigenerato.

Il 'rigenerato', per effetto della circolazione instaurata grazie al draft tube, esce dall'intercapedine per entrare nella zona di reazione (interna al dispositivo di tiraggio) dall'apertura del fondo, mentre la carica di 'esausto' passa dalla zona di reazione all'intercapedine, dove avviene la rigenerazione, attraverso l'apertura superiore.

Quando il volume dell'intercapedine è stato completamente rinnovato, un ciclo di rigenerazione è completato e si procede a riaprire il flusso di gas rigenerante nell'intercapedine iniziando un nuovo ciclo di rigenerazione.

Sia durante la fase (i) che nella fase (ii), la reazione di Fischer-Tropsch avviene in continuo all'interno del dispositivo cilindrico, il cui volume rappresenta il volume di reazione, dove viene flussato il gas di processo.

Il ciclo di rigenerazione viene fatto iniziare quando l'attività del catalizzatore decade oltre un certo livello, ad esempio il 50 %, e viene arrestato quando il catalizzatore ha recuperato l'attività catalitica desiderata, preferibilmente

dopo aver recuperato almeno l'80 %, ancor più preferibilmente almeno il 90%, dell'attività catalitica originaria.

Quando nel reattore della presente invenzione non si esegue il ciclo di rigenerazione e rinnovo della carica rigenerata, il reattore colonna opera con circolazione interna continua del liquido contenente il solido in sospensione per effetto del dispositivo di tiraggio forzato installato permanentemente al suo interno.

Come è noto all'uomo del mestiere, la circolazione interna favorisce la distribuzione del solido nella sospensione con il liquido, che altrimenti avverrebbe solamente per mezzo delle bolle di gas introdotte in prossimità del fondo della colonna, rendendo più uniforme il profilo di concentrazione del catalizzatore.

Data l'esotermicità sia della reazione di sintesi Fischer-Tropsch sia del processo di rigenerazione, per mantenere il controllo di temperatura e condizioni pressoché di isotermicità, sia nella sezione di reazione che in quella di rigenerazione è prevista l'introduzione di un adatto sistema di raffreddamento, costituito ad esempio da fasci tubieri, serpentini o altri tipi

di superfici di scambio termico immersi nella massa della sospensione (slurry). Nel processo di sintesi Fischer-Tropsch il controllo di temperatura risulta fondamentale in quanto tale grandezza influenza direttamente la selettività della reazione; inoltre è importante preservare il catalizzatore da surriscaldamenti indesiderati che potrebbero danneggiare lo stesso.

La rigenerazione interna del catalizzatore viene fatta avvenire preferibilmente alle stesse condizioni di temperatura e pressione in cui avviene la reazione di sintesi Fischer-Tropsch. Ad ogni modo è possibile regolare in modo indipendente sia la temperatura all'interno della zona di reazione, sia quella nella zona di rigenerazione.

Le condizioni, particolarmente di temperatura e pressione, per i processi di sintesi di idrocarburi sono generalmente ben note. Le temperature possono essere comprese tra 150°C e 380°C, preferibilmente da 180°C a 350°C, ancor più preferibilmente da 190°C a 300°C. Le pressioni sono generalmente superiori a circa 0.5 MPa, preferibilmente da 0.6 a 5 MPa, più preferibilmente da 1 a 4 MPa.


/

5        Nel caso della forma di realizzazione preferita della presente invenzione, ossia nella sintesi di idrocarburi via riduzione del CO, le particelle solide sono almeno in parte costituite dalle particelle di un catalizzatore scelto tra quelli, ben noti agli esperti del ramo, normalmente usati per catalizzare questa reazione. Nel processo della presente invenzione può essere utilizzato qualsiasi catalizzatore della sintesi di Fischer-Tropsch, particolarmente quelli a base di ferro o cobalto. Preferibilmente vengono usati quei catalizzatori a base di cobalto, nei quali il cobalto è presente in quantità sufficiente per essere cataliticamente attivo per la Fischer-Tropsch. Usualmente le concentrazioni di cobalto possono essere almeno del 3% circa, preferibilmente da 5 a 45% peso, più preferibilmente da 10 a 30% peso, con riferimento al peso totale del catalizzatore. Il cobalto e gli eventuali promotori sono dispersi in un supporto, ad esempio silice, allumina o ossido di titanio. Il catalizzatore può contenere altri ossidi, ad esempio ossidi di metalli alcalini, alcalino-terrosi, delle terre-rare. Il catalizzatore può altresì contenere un altro



metalloy che puo essere attivo come catalizzatore di Fischer-Tropsch, per esempio un metallo dei gruppi 6 a 8 della tabella periodica degli elementi, quali rutenio, oppure che puo essere promotore, ad esempio molibdeno, renio, afnio, zirconio, cerio o uranio. Il (o i) metallo promotore e presente usualmente in rapporto, rispetto al cobalto, di almeno 0.05 : 1, preferibilmente di almeno 0.1 : 1, ancor piu preferibilmente da 0.1 : 1 a 1 : 1.

I suddetti catalizzatori sono generalmente sotto forma di polveri fini aventi usualmente un diametro medio da 10 a 700 µm, preferibilmente da 10 a 200 µm, ancor piu preferibilmente da 20 a 100 µm. I suddetti catalizzatori sono usati in presenza di una fase liquida e di una fase gassosa. Nel caso della Fischer-Tropsch, la fase liquida puo essere costituita da qualsiasi liquido inerte, ad esempio da uno o piu idrocarburi aventi almeno 5 atomi di carbonio per molecola. Preferibilmente la fase liquida e essenzialmente costituita da paraffine sature o da polimeri olefinici aventi punto di ebollizione superiore a circa 140°C, preferibilmente superiore a circa 280°C. Inoltre mezzi liquidi appropriati possono essere costituiti dalle paraffine prodotte dalla reazione di



Fischer-Tropsch in presenza di qualsiasi catalizzatore, preferibilmente aventi un punto di ebollizione al di sopra di circa 350°C, preferibilmente da 370 a 560°C.

La carica dei solidi, ossia il volume del catalizzatore rispetto al volume di sospensione o di diluente, può giungere sino al 50%, preferibilmente da 5 a 40%.

Nel caso della Fischer-Tropsch, il gas di alimentazione comprendente ossido di carbonio ed idrogeno, può essere diluito con altri gas, più spesso sino ad un massimo del 30% in volume, di preferenza sino al 20% in volume, usualmente scelti tra azoto, metano, anidride carbonica.

Per quanto concerne il rapporto tra idrogeno e monossido di carbonio, esso può variare in un ampio intervallo. Nella forma di attuazione preferita, esso è da 1:1 a 3:1, ancor più preferibilmente da 1.2:1 a 2.5:1.

Il trattamento di rigenerazione incrementa l'attività dei catalizzatori di sintesi degli idrocarburi, parzialmente disattivati in modo reversibile, indipendentemente dalla modalità con cui sono stati preparati.

I seguenti esempi sono riportati per una migliore comprensione della presente invenzione.

#### ESEMPI

Nell'esempio 1 vengono descritte le condizioni da soddisfare per avere la rigenerazione del catalizzatore interna al reattore a colonna a bolle con dispositivo di tiraggio forzato, senza interrompere il processo di sintesi di idrocarburi, nota la geometria del reattore e le condizioni operative alle quali far avvenire il processo.

Nell'esempio 1 si considera un reattore industriale di 10 m di diametro, con un draft tube di 9.5 m di diametro, e si calcola la portata di gas contenente idrogeno, da fluire alla base dell'intercapedine anulare, in funzione della portata di gas di processo. Nell'esempio 1 si sono studiati tre casi: 0.2, 0.3, 0.4 m s<sup>-1</sup> come velocità superficiale del gas di processo riferita alla sezione di passaggio del draft tube.

Nell'esempio 2 si mantengono le stesse assunzioni fatte per l'esempio 1, variando, anziché la portata del gas di processo, il diametro del draft tube. I casi studiati sono 6.5, 8.5 e 9.5 m, mentre la velocità superficiale del gas di processo, riferita alla sezione del draft tube,

viene fissata costante e uguale a  $0.3 \text{ m s}^{-1}$ . Come nell'esempio 1, si calcola la portata di gas contenente idrogeno, da fluire alla base dell'intercapedine anulare, in funzione questa volta del diametro del draft tube.

**Esempio 1:** Come far avvenire la rigenerazione interna del catalizzatore in un reattore colonna a bolle senza interrompere il flusso del gas di processo, facendo avvenire in continuo la sintesi di idrocarburi.

#### 1. Effetto della portata del gas di processo.

Affinché la rigenerazione del catalizzatore possa avvenire senza interrompere il processo di sintesi Fischer-Tropsch, all'interno del reattore colonna a bolle equipaggiato con un dispositivo di tiraggio forzato (draft tube) si deve evitare che:

(a) la corrente di gas contenente l'idrogeno, che viene introdotta all'imbocco dell'intercapedine anulare, venga in contatto con il gas di processo contenente il CO, il quale reagisce con l'idrogeno, come avviene nel processo di sintesi all'interno del draft tube, impedendo la rigenerazione del catalizzatore;

(b) vi sia circolazione del liquido contenente il solido in sospensione attraverso il draft tube e

l'intercapedine, per poter mantenere separati il volume di slurry in cui avviene la reazione e il volume di slurry in cui si ha la rigenerazione, anche se periodicamente si interrompe il flusso di gas contenente l'idrogeno per permettere il ripristino della circolazione forzata, dovuta al draft tube, e rinnovare la carica (o volume) di slurry da rigenerare all'interno dell'intercapedine anulare.

Per soddisfare i suddetti punti, oltre ad opportuni sistemi di distribuzione del gas di processo e del gas contenente l'idrogeno, si deve minimizzare la circolazione del liquido contenente il catalizzatore in sospensione; per fare ciò si deve far tendere a zero la differenza di battente idrostatico (che è la forza motrice della circolazione del liquido) tra l'intercapedine e il draft tube:

$$\Delta P_H = (\epsilon_d - \epsilon_a)(\rho_{SL} - \rho_G)gH \quad (I)$$

dove:

$\Delta P_H$  = differenza di battente idrostatico tra l'intercapedine e il draft tube, Pa;

$\epsilon_d$  = holdup di gas nel draft tube;

$\epsilon_a$  = holdup di gas nell'intercapedine;

$\rho_G$  = densità della fase gassosa,  $\text{kg m}^{-3}$ ;

$\varepsilon$   $\rho_{sl}$  = densità della fase slurry,  $\text{kg m}^{-3}$ ;

$g$  = accelerazione di gravità,  $\text{m s}^{-2}$ ;

$H$  = altezza del pelo libero della dispersione rispetto al fondo della colonna, m.

Nel bilancio (I) si ipotizza che la concentrazione media di solido sia la stessa sia nel draft tube che nell'intercapedine, e inoltre che la densità del gas di processo sia confrontabile con quella del gas contenente l'idrogeno per la rigenerazione del catalizzatore.

Affinché la differenza di battente idrostatico si annulli, considerando che la densità dello slurry è almeno un ordine di grandezza superiore a quella del gas e che dunque la loro differenza è sempre una quantità finita, si deve avere lo stesso holdup di gas sia nel draft tube che nell'intercapedine:

$$\varepsilon_d = \varepsilon_a \quad (\text{II})$$

La suddetta uguaglianza, quando vengano fissate le condizioni di reazione, la geometria del reattore a colonna a bolle comprendente il dispositivo di tiraggio forzato e la portata di gas di processo, può essere realizzata solamente con una precisa portata di gas contenente l'idrogeno flussata nell'intercapedine.

Per descrivere l'holdup del gas che si ha nel draft tube e nell'intercapedine, si è adottato un modello fluidodinamico di letteratura (Krishna et al., A.I.Ch.E. Journal Vol. 43, 1997, pagg. 311-316) valido per una colonna a bolle in presenza di un sistema gas-liquido-solido con la fase slurry in condizioni 'batch', che stima l'holdup del gas in funzione delle proprietà del sistema, del diametro della colonna e della velocità superficiale del gas. Per quanto riguarda la regione anulare dell'intercapedine si è assunto di paragonarla ad una colonna di diametro uguale al diametro idraulico corrispondente.

Il modello fluidodinamico di letteratura viene applicato facendo riferimento ad un regime di funzionamento del reattore a colonna a bolle di tipo eterogeneo, che è quello tipico dei reattori di taglia industriale, come noto all'uomo del mestiere. Il regime eterogeneo è rappresentabile attraverso un modello bifasico generalizzato, in cui una fase detta "diluita" è costituita da una frazione di gas che fluisce attraverso il reattore sotto forma di bolle grandi. La seconda (fase "densa") è rappresentabile dalla fase liquida in cui sono sospese le particelle di solido e la

rimanente frazione di gas sotto forma di piccole bolle finemente disperse. Le bolle grandi, avendo velocità di risalita maggiore di quelle piccole, possono considerarsi essenzialmente in plug flow. La fase densa, costituita dal liquido, dal solido sospeso e dalle bolle piccole finemente disperse, presenta un certo grado di retromiscelazione che dipende dalle condizioni operative del processo e dal diametro della colonna. Il modello fluidodinamico di letteratura, che si basa su un largo numero di risultati sperimentali, assume inoltre che la dipendenza dell'holdup del gas dal diametro della colonna sia valida fino ad 1 m di diametro di colonna, per diametri superiori tale influenza essendo trascurabile. Ciò si spiega con il fatto che al di sopra di 1 m di diametro le bolle di gas nella massa dello slurry non risentono più del fenomeno noto con il nome di "effetto parete".

Considerando un reattore a colonna a bolle di taglia industriale, di diametro 10 m, in cui l'altezza della dispersione slurry contenente il gas sia 30 m, con al suo interno un draft tube di diametro 9.5 m e altezza 29.8 m, collocato ad una distanza di 10 cm al di sopra del fondo della



colonna in posizione coassiale, si è studiata la portata di gas contenente  $H_2$  che soddisfa i bilanci (I) e (II) in funzione della portata di gas di processo a cui si intende operare la sintesi di idrocarburi. I risultati, per i tre casi in cui la velocità superficiale del gas di processo, riferita alla sezione del draft tube, vale 0.2, 0.3 e 0.4 m/s, sono riportati in tabella 1. Nella suddetta tabella è rappresentato inoltre l'holdup del gas, uguale per definizione nel draft tube e nell'intercapedine quando è in atto la rigenerazione del catalizzatore. Nella tabella 2 si riportano invece le portate di liquido, contenente il solido in sospensione, che circolano attraverso l'intercapedine e il draft tube quando si interrompe il flusso di gas contenente l'idrogeno nell'intercapedine, per gli stessi casi descritti in tabella 1. Tali portate di liquido si sono ottenute determinando le velocità effettive dello slurry (liquido con solido in sospensione) nel draft tube e nell'intercapedine che soddisfano il bilancio di energia:

$$\Delta P_H = \Delta P_{LOSS} \quad (III)$$

dove  $\Delta P_H$  è la differenza di battente idrostatico tra l'intercapedine ed il draft tube, in Pa, mentre

$\Delta P_{\text{LOSS}}$  si riferisce alle perdite di carico globali del reattore a colonna a bolle con draft tube, le quali sono date dalla somma delle perdite di carico per attrito nell'intercapedine, nel draft tube e nelle zone di imbocco, in cima e in fondo al draft tube, dove si verificano restringimenti (o allargamenti) di sezione di passaggio e inversioni del moto del flusso di slurry.

Le condizioni di reazione per tutti i casi sono:  $230^{\circ}\text{C}$  e 30 bar, la concentrazione di catalizzatore è il 35 % in volume, la densità dello slurry  $906 \text{ kg m}^{-3}$ .

$U_d (\text{m s}^{-1})$	$\epsilon_d, \epsilon_a$	$U_a (\text{m s}^{-1})$
0.2	0.189	0.16
0.3	0.219	0.24
0.4	0.245	0.32
tabella 1: fase di rigenerazione		

$U_d (\text{m s}^{-1})$	$Q_L (\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$
0.2	17
0.3	19.5
0.4	21.5
tabella 2: fase di circolazione interna dello slurry	

**Esempio 2:** Come far avvenire la rigenerazione interna del catalizzatore in un reattore colonna a bolle senza interrompere il flusso del gas di processo, facendo avvenire in continuo la sintesi di idrocarburi.

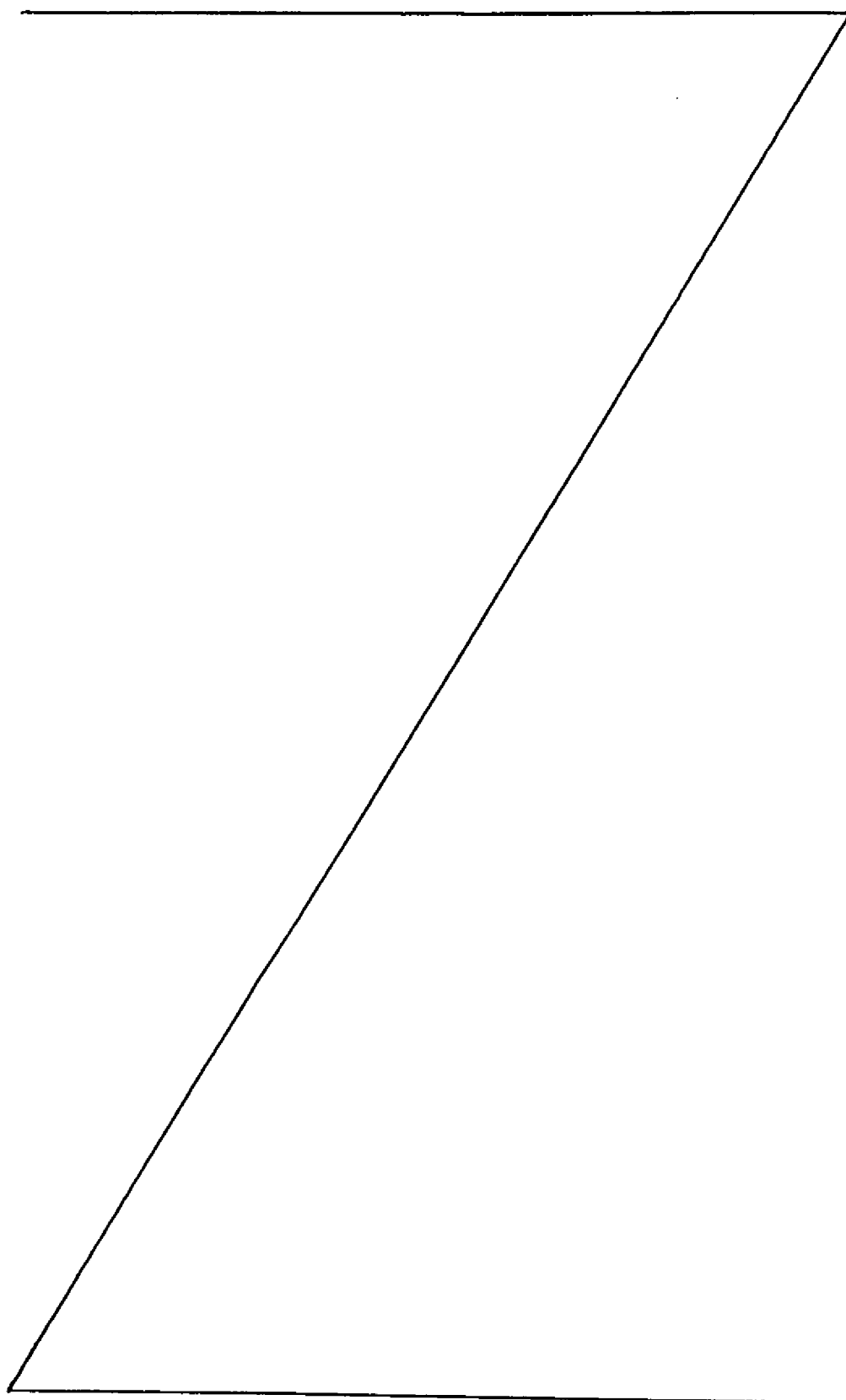
## II. Effetto del diametro del dispositivo di tiraggio (draft tube).

In questo esempio si mantengono le stesse assunzioni fatte per l'esempio 1, ma anziché variare la velocità superficiale del gas di processo, viene variato il diametro del draft tube. Come nell'esempio precedente, il diametro della colonna di taglia industriale è 10 m, l'altezza della dispersione slurry contenente il gas è 30 m, l'altezza del draft tube viene mantenuta costante e uguale a 29.8 m, anche la distanza tra l'estremità inferiore del draft tube e il fondo della colonna viene assunta costante e uguale a 10 cm. La velocità superficiale del gas rispetto alla sezione libera di passaggio del draft tube viene fissata a  $0.3 \text{ m s}^{-1}$ , mentre la pressione e la temperatura di esercizio del processo di sintesi di idrocarburi sono, come nell'esempio precedente, 30 bar e  $230^\circ\text{C}$ .

Si è dunque studiata la portata di gas contenente l'idrogeno che soddisfa i bilanci (I) e (II) dell'esempio 1 in funzione del diametro del draft tube,  $D_0$ . I risultati, per tre diversi valori del diametro del draft tube: 6.5, 8.5 e 9.5 m, sono riportati in tabella 3, assieme alla frazione di

*[Handwritten scribble]*

è area occupata dall'intercapedine rispetto all'area  
totale della colonna (A%).



$D_d$ (m)	A%	$U_a$ (m s <sup>-1</sup> )
6.5	58 %	0.3
8.5	28 %	0.3
9.5	10 %	0.24
tabella 3: fase di rigenerazione		

Come si può vedere dai risultati di tabella 3, per i casi 6.5 e 8.5 m di diametro del draft tube, la velocità superficiale che deve avere il gas contenente l'idrogeno per soddisfare i bilanci (I) e (II) è la stessa del gas di processo. La ragione di ciò riguarda il fatto che per entrambi i casi il diametro idraulico relativo all'intercapedine è maggiore di 1 m, dunque il bilancio (II), per le ipotesi riportate nell'esempio 1, risulta essere indipendente dal diametro e funzione esclusivamente della velocità del gas: poiché le correlazioni che descrivono l'holdup del gas nell'intercapedine e nel draft tube sono le stesse, per lo stesso sistema gas-liquido-solido il bilancio (II) viene soddisfatto solo quando le velocità superficiali dei due gas sono le stesse.

Quando si interrompe il flusso di gas contenente l'idrogeno e si ripristina la circolazione interna del liquido contenente il solido in sospensione, le portate di slurry circolante che si ottengono, per gli stessi casi

della tabella 3, sono riportate in tabella 4.

$D_d$ (m)	$Q_L$ ( $m^3 s^{-1}$ )
6.5	13.8
8.5	18
9.5	19.5
tabella 4: fase di circolazione interna dello slurry	

Come si può notare dai dati di tabella 4, l'aumento del diametro del draft tube fa aumentare la circolazione dello slurry, allo stesso modo di quanto avviene nel caso in cui si aumenti la portata del gas di sintesi mantenendo costante la grandezza del draft-tube (vedi tabella 2).

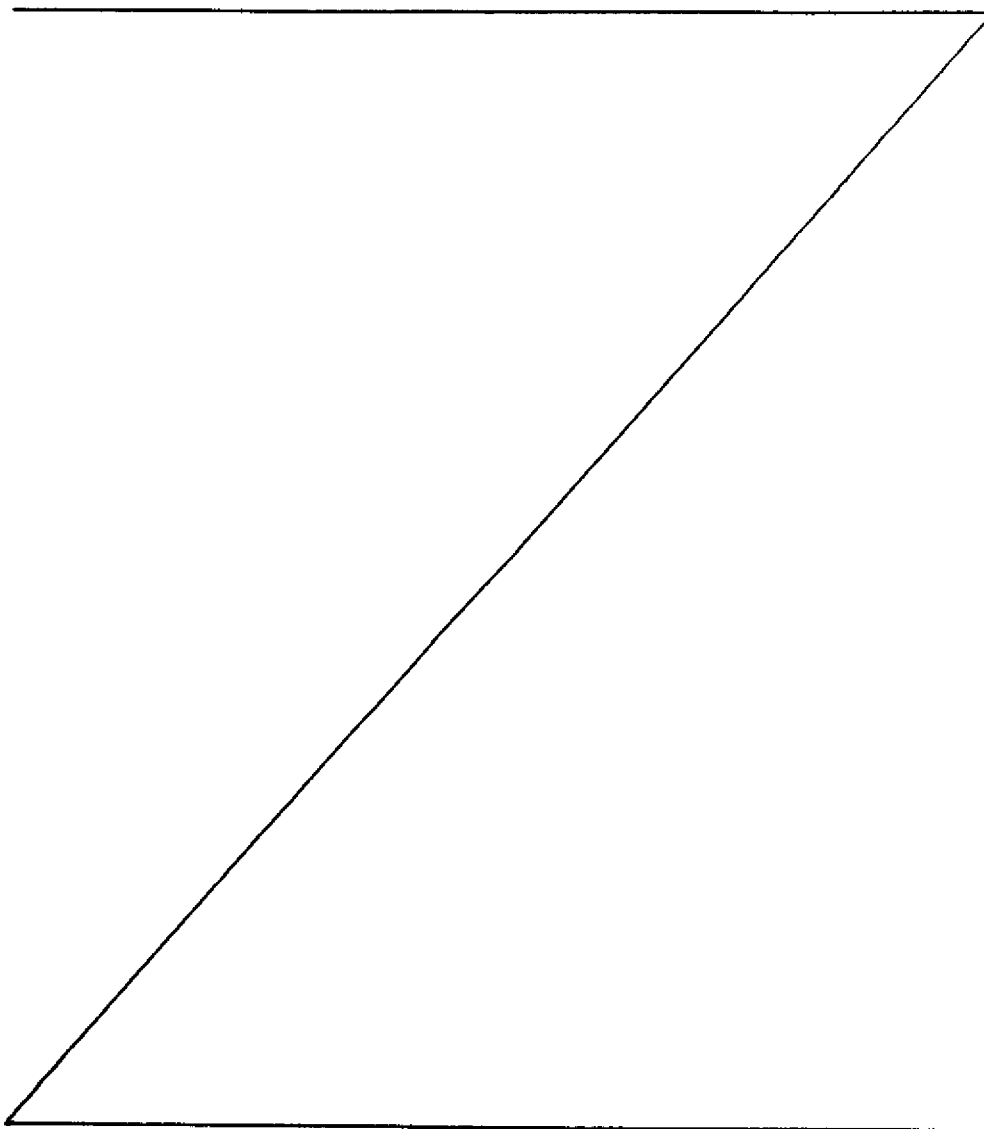
$D_d$ (m)	$Q_L$ ( $m^3 s^{-1}$ )
9.7	16.6
9.8	9.7
9.9	2.1
9.95	0.11
tabella 5: effetto del diametro del draft-tube sulla circolazione dello slurry	

Per massimizzare il volume di reazione rispetto al volume di rigenerazione, si deve ridurre la sezione dell'intercapedine aumentando, a parità del diametro esterno del reattore, il diametro del draft-tube.

Tuttavia, aumentando il diametro del draft-tube oltre un certo valore limite si nota (vedi tabella 5), una brusca caduta della portata di circolazione dello slurry. Ciò significa che viene meno l'effetto di tiraggio indotto dalla

presenza del draft-tube, mentre un certo grado di retromiscelazione (fenomeno indesiderato) si verifica all'interno del volume di reazione. In tabella 5 si nota come, affinché il dispositivo di tiraggio forzato possa funzionare, si deve scegliere un draft-tube di diametro inferiore a 9.8 metri.

Le condizioni di tabella 5 sono le stesse di tabella 4.





## § Rivendicazioni

1. Processo in continuo per la produzione di idrocarburi prevalentemente pesanti a partire da gas di sintesi in presenza di una fase gassosa, di una liquida e di un catalizzatore solido, il suddetto processo essendo effettuato utilizzando una colonna a bolle munita di mezzi di raffreddamento e prevedendo la periodica rigenerazione interna del catalizzatore parzialmente disattivato in maniera reversibile, detta rigenerazione essendo effettuata in presenza di un gas rigenerante, caratterizzato dal fatto che la colonna a bolle presenta al suo interno:

(a) almeno un dispositivo di tiraggio forzato (draft tube), costituito da un cilindro sostanzialmente verticale, di dimensioni inferiori rispetto alla colonna, aperto ad entrambe le estremità inferiore e posteriore, immerso completamente nella fase liquida contenente il solido in sospensione;

(b) almeno un dispositivo per l'entrata del gas di sintesi;

(c) almeno un dispositivo per l'entrata del gas rigenerante;



- (d) almeno un dispositivo che avvia/interrompe il flusso di gas rigenerante;
- (e) opzionali mezzi atti a minimizzare il mescolamento tra gas di sintesi e gas rigenerante.
2. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il draft tube è posizionato coassialmente rispetto alla colonna a bolle.
3. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il dispositivo (b) per l'entrata del gas di sintesi è un distributore di gas.
4. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il dispositivo (b) per l'entrata del gas di sintesi è posto alla base della colonna a bolle.
5. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il dispositivo per l'entrata del gas rigenerante (c) è un distributore di gas.
6. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il dispositivo per l'entrata del gas rigenerante (c) è posto
-

alla base dell'intercapedine tra il draft e la parete interna del reattore.

7. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i mezzi (e) atti a minimizzare il mescolamento tra gas di sintesi e gas rigenerante sono dei deflettori.
8. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i mezzi (e) atti a minimizzare il mescolamento tra gas di sintesi e gas rigenerante sono installati in prossimità dell' apertura inferiore del dispositivo di tiraggio.
9. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il dispositivo di tiraggio forzato (a) ha dimensioni tali che la sua estremità inferiore si trova appena sopra il fondo del reattore mentre quella superiore si trova appena sotto il pelo libero della sospensione solido-liquido contenente il solido.
10. Procedimento per la rigenerazione in-situ di catalizzatori solidi parzialmente disattivati in maniera reversibile, contenenti prevalentemente metalli del gruppo VIII,

preferibilmente scelti tra cobalto e ferro,  
il suddetto metodo comprendendo l'uso di un  
reattore come descritto nel claim 1 e non  
prevedendo l'interruzione dei gas di sintesi  
durante la suddetta rigenerazione, che  
comprende:

(i) una prima fase di rigenerazione del  
catalizzatore, in cui un gas rigenerante  
contenente idrogeno viene flussato  
nell'intercapedine tra reattore e draft, per  
un tempo sufficiente a rigenerare la quantità  
di catalizzatore esausto sospeso nel liquido  
contenuto nell'intercapedine; la portata del  
gas contenente idrogeno essendo tale da  
bilanciare la differenza di battente  
idrostatico tra la zona del draft e quella  
dell'intercapedine;

(ii) una seconda fase in cui si chiude  
l'alimentazione del gas contenente idrogeno e  
si ristabilisce la circolazione del liquido  
contenente il solido in sospensione per mezzo  
del dispositivo di tiraggio forzato; in tal  
modo il catalizzatore rigenerato ottenuto  
nella fase (i) venendo sostituito con il

catalizzatore esausto ancora presente  
all'interno del reattore;

(iii) ripetizione delle fasi (i) e (ii).

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10,  
caratterizzato dal fatto che nella fase (i)  
il gas rigenerante contenente idrogeno viene  
flussato dalla parte inferiore della  
intercapedine tra reattore e draft.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 10,  
caratterizzato dal fatto che le fasi (i) e  
(ii) vengono ripetute sino a rigenerazione  
della totalità di catalizzatore contenuto nel  
reattore a colonna.

Il Mandatario Dott. Marco GENNARI

26 GIU. 1997



MI 97 A 1509

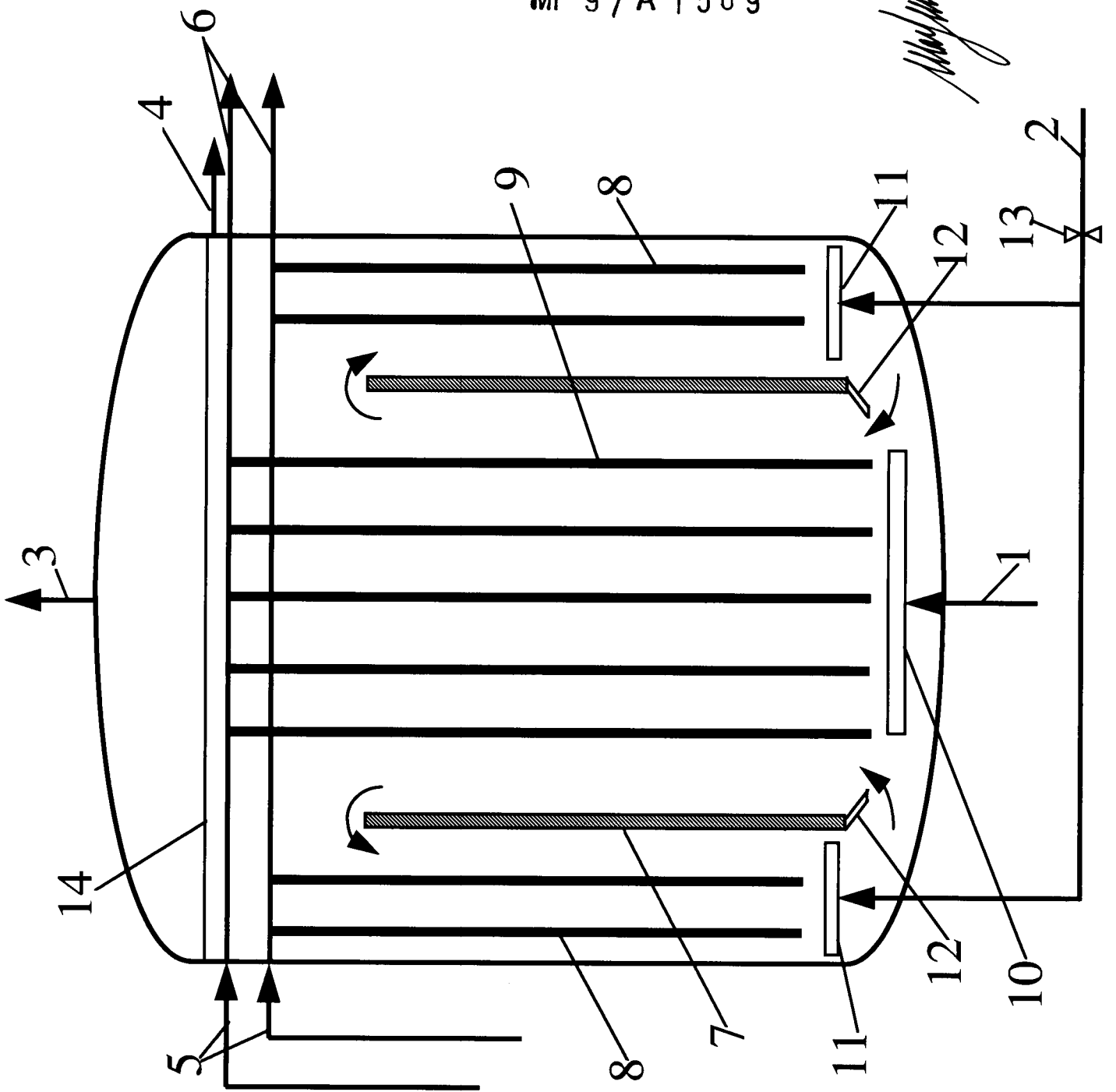


FIGURA 1

