



ESPAÑA

19 ES 21 22	11 NUMERO 513526	10 A1
	FECHA DE PRESENTACION 13 JUL 12	

8305593

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
------------------------------	----------	---------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J8/06, C01C1/04, C07C31/04	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION REACTOR PARA SINTESIS HETEROGENEA Y PROCEDIMIENTO PARA SU OPTIMIZACION.
--

71 SOLICITANTE (S) AMMONIA CASALE S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Rivas A. Caccia 1, 6900 Lugano, Suiza.

72 INVENTOR (ES) Umberto ZARDI, Ing. Ettore COMANDINI, Ing.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

EXTRACTO

El reactor para síntesis heterogénea, en particular para la síntesis catalítica de amoníaco, metanol y sustancias similares, consistente por lo menos en una carcasa exterior, al menos un cartucho interno formado preferiblemente por cartuchos modulares, cada uno de los cuales comprende un lecho catalítico consistente en un catalizador granular contenido entre una pared inferior cerrada y dos paredes cilíndricas concéntricas, de las cuales la pared exterior está perforada en toda su longitud axial y la pared interior tiene una longitud perforada más corta que la pared exterior, por lo que cada lecho catalítico está recorrido por una parte dividida de gas de reacción en una zona con un flujo predominantemente axial y por la parte gaseosa dividida restante en otra zona con un flujo predominantemente radial, actuando la zona con flujo predominante axial de cada lecho catalítico también como elemento de obturación del gas de reacción, se caracteriza por el hecho de que, en el espacio cilíndrico comprendido entre las paredes interiores de por lo menos uno de los n lechos catalíticos, se inserta un cambiador de calor lamido en un lado por el gas de reacción que procede directamente del lecho catalítico correspondiente y, en el otro, por agua u otro líquido alimentado desde el exterior.

El procedimiento se realiza de modo que se extraiga el calor en alta proporción in situ para obtener al mismo tiempo la optimización de las condiciones de reacción y la reducción del volumen del catalizador en cada lecho catalítico y, además, de modo que se pueda tener un control más preciso de la temperatura del gas de reacción sobre un lecho y que penetra en el lecho catalítico siguiente, controlando la cantidad de gas caliente que ha reaccionado sobre un lecho enviada al cam-

biador de calor asociado con el mismo lecho.

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención.

5 Esta invención se refiere a reactores para síntesis heterogénea y, en particular para la síntesis catalítica de amoniaco, metanol, carburantes, alcoholes superiores, monómeros y sustancias similares, consistente por lo menos en una carcasa exterior, en un cartucho interno formado preferiblemente por "n" cartuchos modulares, por n lechos catalíticos, consisten-
10 tes cada uno en un catalizador granular dispuesto entre una pared inferior sólida y dos paredes cilíndricas concéntricas de las cuales la pared exterior está perforada en la totalidad de su longitud axial y la pared interior está perforada en una longitud axial más corta que la pared exterior, y te-
15 niendo medios para transportar el gas de reacción y medios para extraer el gas que ha reaccionado.

2. Descripción de la Tecnología Anterior.

Se han descrito reactores de este tipo en solicitudes de patente italianas recientes (solicitudes de patente
20 24.334 A/79, 22.701 A/80 y 26.294 A/80) a nombre del Solicitante y uno de los inventores; se caracterizan por el hecho de que el flujo de gas entrante se divide de modo que los lechos catalíticos sean recorridos por una parte del gas de reacción dividido en una zona con flujo predominantemente axial y por
25 la parte restante del gas dividido en otra zona con flujo predominantemente radial, actuando la zona con flujo predominantemente axial también como elemento de obturación del gas.

Se sabe que la mayoría de las síntesis heterogéneas se realizan mediante un considerable desarrollo de calor que
30 se suele recuperar fuera del reactor por enfriamiento del gas

que ha reaccionado que sale del reactor para producir energía (vapor de agua, por ejemplo).

La recuperación del calor fuera del reactor es ciertamente un inconveniente si se compara con la recuperación en el interior del reactor, puesto que esta última, en ausencia de complicaciones estructurales, permitiría también obtener al mismo tiempo:

- a) un ajuste óptimo del calor de la reacción, reduciendo de este modo al mínimo el volumen del catalizador;
- b) máximos rendimientos; y
- c) máximo nivel de temperatura del calor recuperado (por ejemplo, vapor de agua producido a una presión más elevada).

A pesar de estas perspectivas atractivas, hasta el presente la recuperación del calor dentro del reactor no ha encontrado una amplia aplicación. De hecho, solamente en casos excepcionales se ha recuperado calor dentro del reactor para producir vapor de agua y conseguir control del calor de la reacción (por ejemplo, en el reactor de amoníaco Fauser-Montecatini, en el reactor de Ammonia Casale con lechos catalíticos de flujo gaseoso axial, en el reactor de metanol de Lurgi, de nuevo con el lecho catalítico de flujo axial), pero se ha conseguido a costa de enormes complicaciones de construcción, que en su mayor parte han dado lugar al abandono del procedimiento. De aquí que, en el caso de un reactor de amoníaco de acuerdo con la tecnología moderna, el vapor de agua se suele producir fuera del reactor; esto ocurre también con los reactores de metanol, a excepción del reactor de Lurgi (vease E. Supp. "Chemtech" Julio 1973, y el reactor de la Toyo Engineering (solicitud de patente Italiana 21.172 A/80.

No obstante, estos métodos son muy complejos. En los nuevos reactores de flujo radial-axial, como se describe en las solicitudes de patentes Italianas recientes mencionadas, el calor de la reacción se controla por intercambio gas-gas o, de un modo más general, por enfriamiento rápido; no obstante, estos sistemas no permiten la recuperación del calor de la reacción "in situ".

RESUMEN DE LA INVENCION

En el caso del enfriamiento rápido, solamente una parte del gas enfriado fluye a través de todos los lechos catalíticos, dando por resultados menores rendimientos. Al continuar ahora la investigación en este campo, el Solicitante ha hallado no sin sorpresa, que dentro de sus nuevos reactores con división de flujo y capas catalíticas recorridas en serie por el gas de reacción, con flujo axial-radial mezclado (según las solicitudes de patentes Italianas mencionadas anteriormente), se puede recuperar convenientemente el calor de la reacción, y que esta recuperación interna con todas las demás ventajas que llevan consigo, se puede conseguir sin complicaciones ni complejidades.

El reactor según esta invención, para síntesis heterogéneas, y de un modo más particular para la síntesis catalítica de amoniaco, metanol, carburante, alcoholes superiores, monómeros y sustancias similares, consistente por lo menos en una carcasa exterior, en un cartucho interno formado preferiblemente por "n" cartuchos modulares; en n lechos catalíticos formados cada uno por un catalizador granular dispuesto entre un fondo sólido y dos paredes cilíndricas concéntricas, de las cuales la pared exterior está perforada en toda su longitud axial y la pared interior está perforada en una longitud

axial más corta que la de la pared exterior; en medios para transportar gas de reacción; en medios para extraer gas que ha reaccionado; y medios para controlar la temperatura del gas reaccionado; se caracteriza por el hecho de que el interior del espacio cilíndrico central, definido por las paredes internas con una longitud perforada más corta de por lo menos una de las n cestas catalíticas, se ha insertado un cambiador de calor en el que penetra, por un lado, el gas que ha reaccionado en el lecho con el cual está asociado y, por el otro lado, es recorrido por agua alimentada desde el exterior, o por otro fluido de extracción de calor.

En una modalidad particularmente conveniente y sencilla, el cambiador de calor insertado dentro del espacio cilíndrico central definido por la pared interior en la longitud perforada más corta, es un haz de tubos dentro de los cuales corre agua, y que son lamidos en el exterior por el gas reaccionado caliente que, después de dividido ha recorrido, con flujo axial y con flujo radial, el lecho catalítico dentro del cual se inserta el haz de tubos. Según un aspecto importante de la invención, el haz de tubos se extiende a lo largo de la totalidad de la longitud axial perforada de la pared cilíndrica interna de cada cesta de catalizador, y está contenido dentro de un cuerpo cilíndrico con una extensión axial ligeramente más corta que la longitud axial perforada de la pared interna de la cesta, teniendo el cuerpo cilíndrico en el fondo orificios ajustables de derivación para el gas que ha reaccionado. El método para optimizar las condiciones de funcionamiento del reactor consiste en extraer in situ el máximo calor para intercambio entre el gas que ha reaccionado en un lecho y el agua que circula procedente del exterior a la parte cilíndrica cen-

tral dentro del propio lecho, para obtener, junto con unas condiciones óptimas de reacción, una reducción en el volumen de catalizador en cada lecho, así como un control más preciso de la temperatura del gas que ya ha reaccionado en el lecho y que penetra en el lecho catalítico siguiente, mediante la operación de medir la cantidad de gas caliente que ha reaccionado en un lecho y que se envía a la parte cilíndrica interna donde tiene lugar el cambio de calor.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Los diversos aspectos y ventajas de la invención resultarán evidentes por la descripción de algunas modalidades, expuestas a título de ejemplo, pero no a título de limitación, como las representadas en los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una vista en sección parcial y esquemática de un reactor axial-radial, por ejemplo según la solicitud de patente Italiana 22.701 A/80, que incorpora un sistema de recuperación de calor según esta invención, dispuesto directamente dentro de cada capa de catalizador; y

La figura 2 es un esquema general que ilustra más plenamente el método de optimización.

DESCRIPCION DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIBLES

Para dar una ilustración aún más clara, la figura 1 representa esquemáticamente un reactor axial-radial provisto solamente de dos cestas de catalizador C_1 y C_2 , consistiendo cada cesta en un soporte S_1 (respectivamente S_2) y dos paredes cilíndricas T_1 , T_2 (respectivamente T_3 y T_4); las paredes cilíndricas exteriores T_1 y T_3 están perforadas en la totalidad de su longitud axial, mientras que las paredes interiores T_2 y T_4 son una longitud axial perforada más corta que las pare-

des exteriores T_1 y T_3 .

De hecho, según se podrá ver esquemáticamente en la figura 1, las partes de pared T'_2 , respectivamente T'_4 , están sin perforar y pueden consistir en una parte sólida (sin perforaciones) de paredes internas T_2 , respectivamente T_4 , o en una capa catalítica de cualquier otro cuerpo sin perforar.

La estructura de la sección sin perforar de T_2 , respectivamente T_4 , se puede construir por lo tanto de diversos modos; lo que importa es que la extensión axial perforada de la pared cilíndrica interior T_2 (T_4) sea menor que toda la extensión perforada de T_1 (T_3), de modo que a lo largo del área definida por las partes sin perforar (T'_2 respectivamente T'_4) el gas tenga un flujo predominantemente axial Z_{1a} , mientras que en la zona perforada T_2 (T_4) exista un flujo predominantemente radial Z_{1b} . Este aspecto característico de reactores axiales-radiales ya se ha puesto debidamente de relieve en las solicitudes de la patente Italiana mencionada que deben considerarse como parte integral de esta descripción. En general, la altura T'_2 (T'_4), que define la zona de flujo predominantemente axial, es crítica en el sentido de que debe poder actuar también como elemento de obturación del gas.

Se ha averiguado ahora, y esto representa la característica principal de esta invención, que en el espacio cilíndrico vacío limitado por la pared cilíndrica interna T_2 (respectivamente T_4), se puede insertar un cambiador de calor SC_1 (respectivamente SC_2) que está rodeado por el cuerpo cilíndrico BB_1 (BB_2) cuya base B_1 , (B_2), está fijada al soporte S_1 (S_2) de la cesta del catalizador C_1 (C_2) de tal manera que prácticamente todo el flujo del gas reaccionado, v.g., tanto Z_{1a} (Z_{2a}) que ha fluido axialmente a través del catalizador

en la zona Z_1 , como Z_{1b} (Z_{2b}) que ha fluido radialmente a través del catalizador, fluye en sentido ascendente a lo largo de la totalidad de la pared T_1 y en la parte superior B'_1 (B'_2) de la pared entra en el cambiador SC_1 (respectivamente SC_2) desde el que se alimenta agua procedente de una fuente exterior SQ_1 (SQ_2) que tiene una salida en la parte superior U_1 (U_2) en la cual hay también presente (a una temperatura muy elevada) vapor de agua producido in situ en SC_1 (SC_2), como resultado del cambio de calor con el gas caliente reaccionado $Z_{1a} + Z_{1b}$.

En virtud de este cambio se puede mantener la temperatura de la zona de reacción al valor óptimo (temperatura de equilibrio), para producir in situ calor a temperatura elevada, para obtener elevados rendimientos de conversión y para reducir el volumen de catalizador en cada canasta. Además, una característica importante de la invención es que la temperatura del gas G_1 que ya ha reaccionado en un lecho (C_1) y que se ha dirigido hacia la entrada del lecho siguiente (C_2) se puede ajustar aún con mayor precisión, porque casi en el fondo B_1 del cuerpo cilíndrico BB_1 existen orificios $F_1, F_2, F_3, F_6 \dots F_n$ (v.g., distribuidos todos a lo largo de la superficie cilíndrica de BB_1) cuya parte abierta se puede ajustar por el sistema de cierre (no ilustrado). Cuando las perforaciones F_1-F_n están totalmente cerradas, la totalidad del flujo de gas reaccionado $Z_{1a} + Z_{1b}$ sigue en sentido ascendente a lo largo del cuerpo BB_1 y penetra a través de B'_1 en el cambiador SC_1 . En este caso, el gas G_1 que sale del lecho C_1 tiene una temperatura "fría" impuesta por el intercambio térmico y penetra, por lo tanto, en el lecho siguiente C_2 a esta temperatura que se puede llamar "inferior". Por otro lado, cuando

las aberturas F_1-F_n están tan solo parcialmente cerradas, una parte del gas caliente que ha reaccionado G'_1 (por ejemplo, una parte de Z_{1b}) ya no fluirá en sentido ascendente a lo largo del cuerpo BB_1 , sino que fluirá directamente a través de F_1-F_n a la zona libre Z_2 (entre C_1 y C_2) donde se mezcla con gas G_1 que, fluyendo a través del cambiador SC_1 , se ha puesto a una temperatura menor.

Por lo tanto, controlando el grado de apertura o cierre de las perforaciones F_1-F_n se pueden medir la cantidad (menor) de gas caliente G_1 que se deriva del cambiador SC_1 y llega caliente a Z_2 , donde se mezcla con el flujo (mayor) G_1 de gas más frío que ha transferido calor al agua desde SQ_1 que circula en el cambiador SC_1 . De este modo, v.g., insertando cambiadores SC_1 , SC_2 , etc., en varios lechos catalíticos C_1 , C_2 , etc. y con el sistema de derivación F_1-F_n en el fondo del cuerpo BB_1 , se puede no solamente optimizar las condiciones de la reacción en cada lecho simple, sino también se puede obtener el flujo de gas de un lecho al otro a temperaturas óptimas. En la figura 1, los cambiadores SC_1 y SC_2 se ilustran esquemáticamente en su forma más sencilla, v.g., como un haz de tubos $1(1')$, $2(2')$, $3(3')$, etc., insertados entre una placa inferior P_1 (P'_1) y una placa colectora superior P_2 (P'_2). Es evidente que el cambiador puede ser de cualquier otro tipo conocido "per se" y puede simplemente calentar cualquier fluido (agua, por ejemplo) o transformarla (vapor de agua, por ejemplo) permitiendo una mejor recuperación del calor in situ al nivel térmico más elevado posible.

Los dispositivos que pueden sustituir a los haces de tubos son conocidos en sí y su sustitución se puede considerar al alcance del experto en la materia.

En la figura 2 se representa un esquema más generalizado, para una optimización del proceso de elaboración y la fábrica, en particular idóneo para la síntesis de metanol. El reactor de metanol RME se ilustra en este caso con cuatro lechos catalíticos C_1, C_2, C_3, C_4 ; los tres cambiadores de calor SC_1, SC_2, SC_3 se han insertado solamente en la parte central cilíndrica interna de los primeros tres lechos catalíticos, estando sin cambiador el último lecho C_4 .

El gas de síntesis reciente GSI se hace pasar por la conducción principal 12 y a través de las conducciones $12', 12''$ y fluye, por ejemplo, a dos cambiadores de calor 15 y 16 en los que circula en contracorriente al gas reaccionado caliente GRC que sale del fondo 30 a través de la conducción 20 y las conducciones de distribución $20'$ y $21'$. El gas de síntesis GSI', que ha fluido a través de los cambiadores de calor 15 y 16 y se ha recogido, parcialmente precalentado en 17, llega a través de las conducciones 18 y 19 a la parte superior del reactor RME y penetra como gas MSI en la primera zona libre Z_1 , donde MSI se divide en una primera parte que fluye axialmente y en una segunda parte que fluye radialmente en el primer lecho catalítico C_1 , fluye ulteriormente en sentido ascendente a lo largo del cuerpo BB_1 y después desciende en espiral por el cambiador de calor SC_1 del que sale un flujo de gas enfriado G_1 (o $G_1 - G'_1$ si existe una derivación parcial de SC_1 a través de la apertura parcial de las perforaciones $F_1 - F_n$) que entra en el segundo lecho catalítico C_2 , fluye a través del mismo axial y radialmente, fluye en sentido descendente a lo largo de BB_2 , fluye en sentido descendente de nuevo a lo largo del cambiador SC_2 , fluye como G_2 (o $G_2 + G'_2$ si existe una derivación parcial de SC_2 por apertura de las perforaciones $F'_1 -$

F'_n) al interior del lecho C_3 pasando por el mismo primero axialmente y después radialmente, fluye a lo largo de BB_3 al interior de SC_3 de donde sale como flujo enfriado G_3 (o como flujo $G_3 + G'_3$ por derivación parcial debido al cierre incompleto de las perforaciones $F''_1 - F''_n$) para fluir finalmente a través del lecho C_4 (sin cambiador), salir de 30 y, a través de las conducciones 20, 20', 21, 21' y 22, se han enviado al condensador final CO.

Para hacer funcionar los cambiadores según la invención, SC_1 , SC_2 , SC_3 la fuente principal de agua SQ alimenta a través de las conducciones 42, 43 y 44 a la bomba P_1 que, a través de la conducción 45 y las tres conducciones 46, 47 y 48, hace circular agua en los tubos asociados con SC_1 , SC_2 y SC_3 , cuyas salidas U_1 , U_2 y U_3 tienen una sola conducción U_c que alimenta a un colector RC en cuya parte superior hay vapor de agua ST (producido en cambiadores individuales SC_1 , SC_2 y SC_3) que pasa a utilización ST' .

En el fondo del colector se acumula agua SQ' que se recicla junto con agua nueva procedente de SQ.

Se ha averiguado que adoptando un esquema del tipo ilustrado en la figura 2, para una planta de 1000 MTD con una presión de funcionamiento de 80 bares, la recuperación de vapor de agua saturado a aproximadamente 18 bares y el volumen de catalizador adoptan los valores representados en la tabla siguiente cuando se recupera calor dentro del reactor según esta invención o se recupera exteriormente según la metodología anterior.

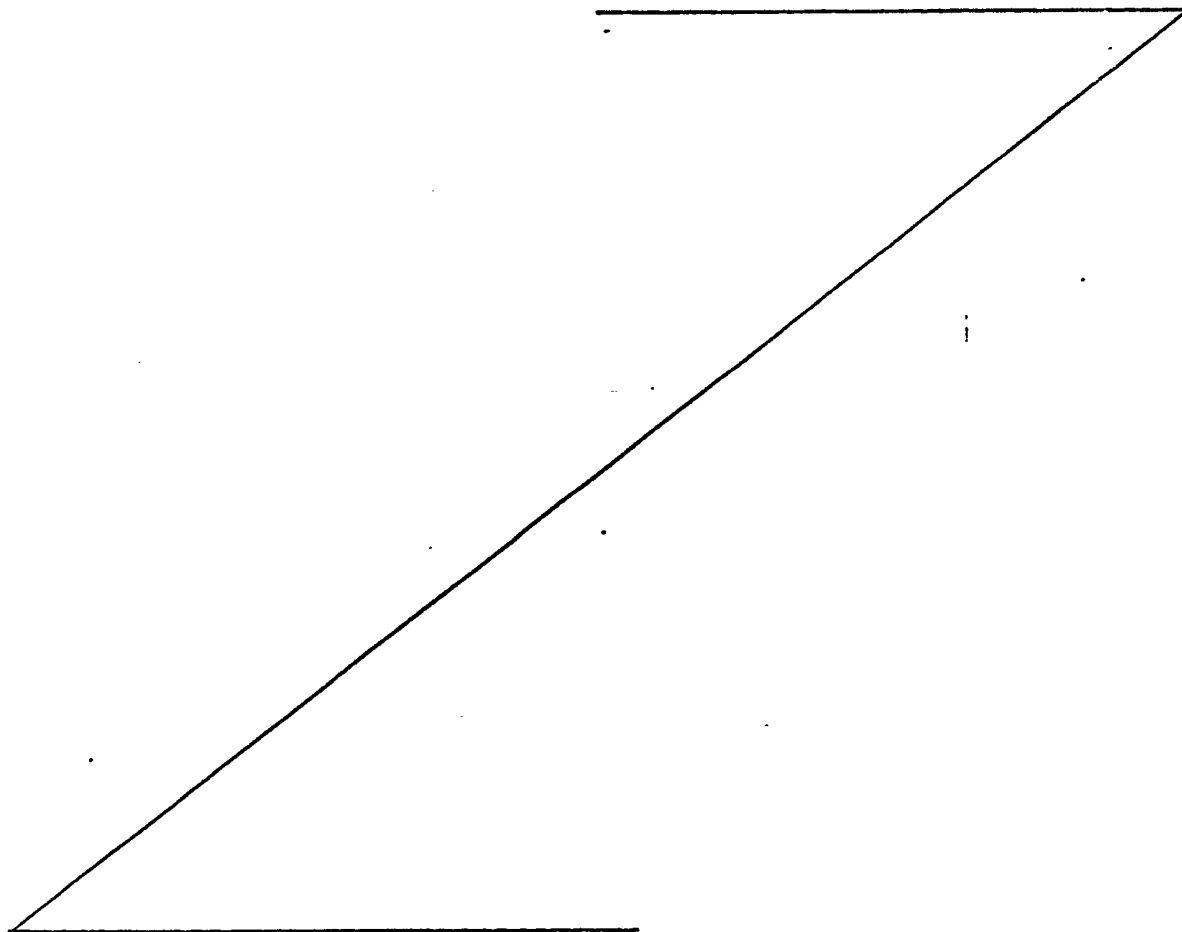
Producción 1000 t/d CH_3OH a 80 bares. Recuperación de vapor de agua a 18×10^6 dynas/cm² con cuatro lechos catalíticos.

5

	Total MM Kcal/h	Kcal por ton. de metanol	Volumen en m ³ de cata- lizador en 4 lechos
Recuperación dentro del reactor según la invención	17	410.000	85
Recuperación fuera del reactor	7,8	190.000	96

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Reactor para síntesis heterogéneas, de un modo más particular, para la síntesis catalítica de amoniaco, metanol, carburante, alcoholes superiores, monómeros y sustancias similares, consistente por lo menos en una carcasa externa; un
10 cartucho interno formado preferiblemente por "n" cartuchos modulares; n lechos catalíticos, consistentes cada uno en un catalizador granular dispuesto entre un fondo sólido y dos paredes cilíndricas concéntricas de las cuales la pared exterior está perforada en la totalidad de su longitud axial y la pared interior tiene una parte axial perforada menor que la pared exterior; medios de transportar el gas de reacción; medios para la extracción de gas que ha reaccionado; y medios para controlar la temperatura del gas reaccionado, caracterizado por el
15 hecho de que dentro del espacio central cilíndrico limitado por las paredes internas con la extensión perforada menor de por lo menos una de las n cestas catalíticas, se inserta un cambiador de calor lamido en un lado por el gas caliente que ha reaccionado en el lecho con el que está asociado y recorrido,
20 por el otro lado, por agua alimentada desde el exterior.

25 2.- Reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque el cambiador insertado en el espacio central cilíndrico definido por la pared interna con un área menor de perforaciones consiste en un haz de tubos, por cuyo interior circula agua y cuyos tubos están lamidos exteriormente por el gas caliente que ha recorrido bien en un flujo predominantemente axial o en un flujo predominantemente radial, el lecho catalítico dentro del cual está insertado el haz de tubos.

30 3.- Reactor según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el haz de tubos se extiende prácticamente

a lo largo de la totalidad de la longitud axial perforada de la pared cilíndrica interna en cada cesta catalítica y está comprendido dentro de un cuerpo cilíndrico con una longitud axial tan solo ligeramente más corta que la longitud axial perforada de la pared interna de la canasta teniendo el cuerpo cilíndrico en su base aberturas de derivación ajustables para el gas que ha reaccionado.

4.- Procedimiento para la optimización de síntesis heterogéneas catalíticas y, en particular, de amoníaco, metanol y sustancias similares, efectuado con reactores según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el gas caliente que ha reaccionado primero a través de un flujo predominantemente axial y después a través de un flujo radial, sobre un lecho catalítico, se transportan a una zona cilíndrica central en el interior del lecho en relación de intercambio de calor con un fluido que fluye en dicha zona, con el que se extrae gran cantidad de calor in situ.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, para la recuperación de calor del gas que ha reaccionado en una cesta catalítica recorrida por gas de síntesis en una zona con flujo predominantemente axial y en otra zona con flujo predominantemente radial, estando comprendidas las cestas en reactores del tipo según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el gas reciente que ha de reaccionar recorre por lo menos un cambiador de calor recorrido por el gas caliente reaccionado que sale del reactor; porque el gas reciente así precalentado atraviesa cada cesta de catalizador con un flujo predominantemente axial y con un flujo predominantemente radial y se envía para que se tenga en contacto con un cambiador de calor situado en el interior de un cuerpo cilíndrico co

5 locado dentro de la pared cilíndrica interna de longitud sin perforar menor, que se alimenta, en un lado, con agua y envía una mezcla de agua y vapor de agua que se transporta junto con la procedente de los otros haces del tubo dispuestos dentro de las otras cestas catalíticas a un colector de agua-vapor de agua, estando provisto cada cuerpo cilíndrico fuera de cada cambiador con orificios a través de los cuales se puede controlar la cantidad de gas reaccionado caliente que se envía a un lado del cambiador.

10 6.- Reactor para síntesis heterogénea y procedimiento para su optimización, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

15 Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

AMMONIA CASALE¹³ S.A.

J. M. GONZÁLEZ AGUIRRE
Firmador J. GONZÁLEZ AGUIRRE



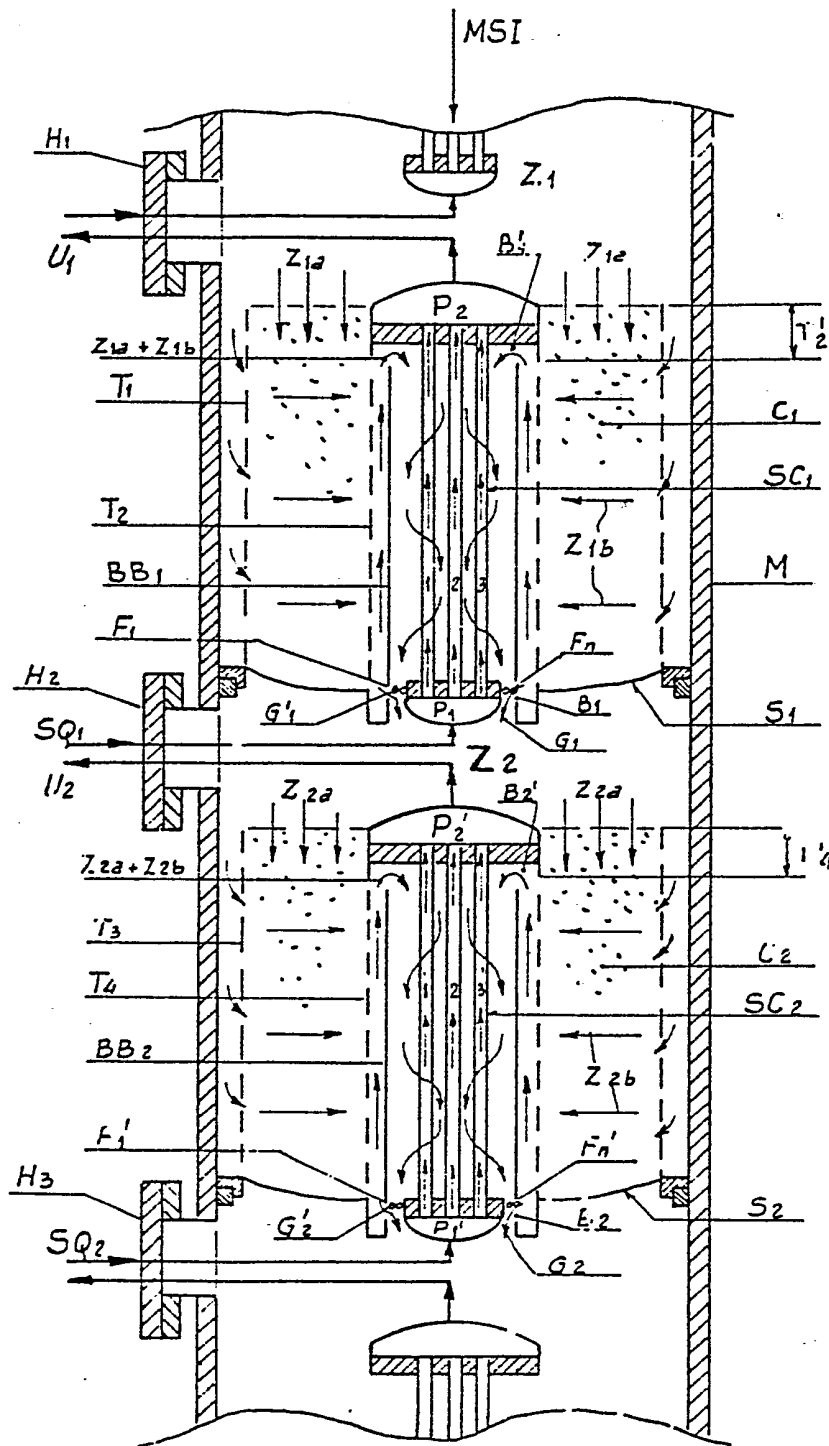


Fig. 1

[Handwritten signature and notes]

ESCALA VARIABLE.

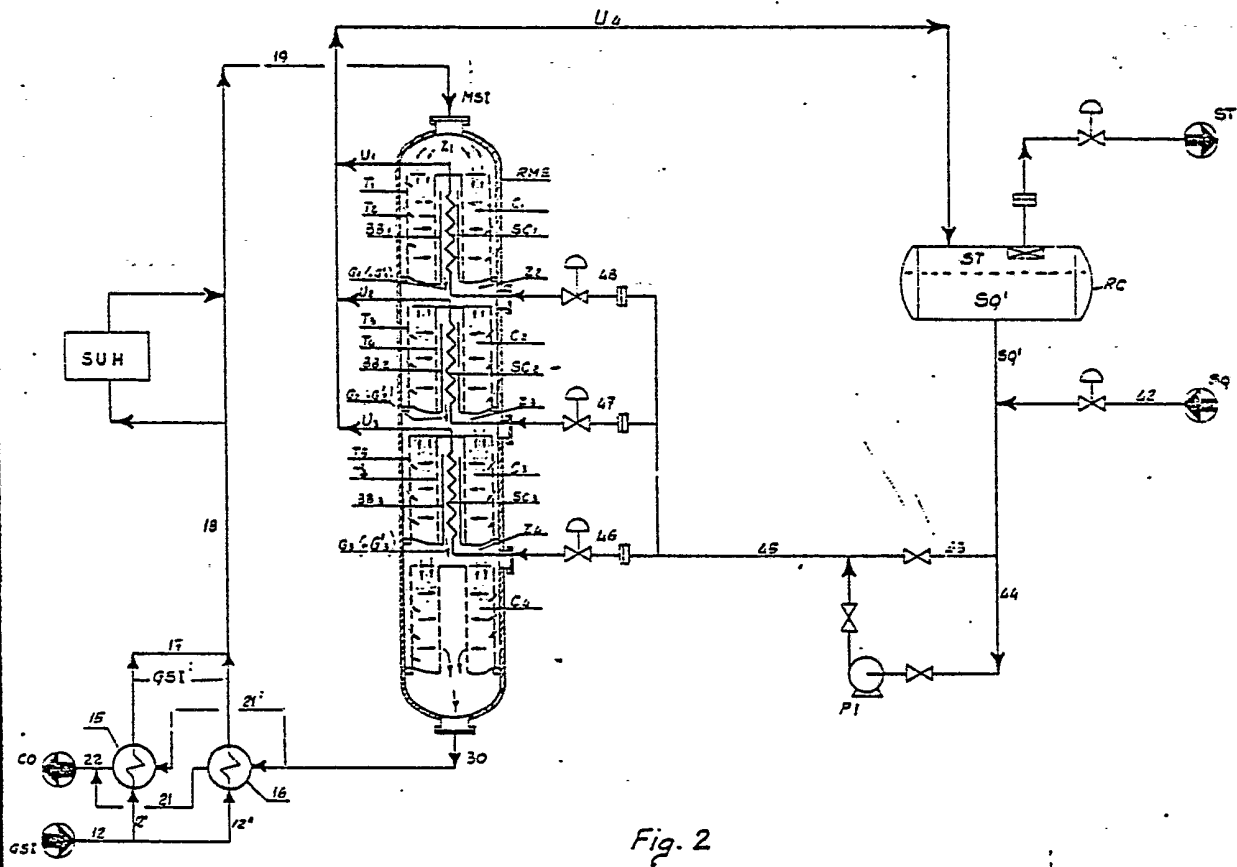


Fig. 2

ESCALA VARIABLE.