



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901532554
Data Deposito	15/06/2007
Data Pubblicazione	15/12/2008

Titolo

PROCESSO PER LA PURIFICAZIONE DI UNA CORRENTE ACQUOSA PROVENIENTE DALLA REAZIONE DI FISCHER-TROPSCH.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome: ENI S.p.A.

con sede in: ROMA

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un processo per la purificazione di una corrente acquosa proveniente dalla reazione di Fischer-Tropsch.

Più specificatamente l'invenzione riguarda un processo per la purificazione della corrente acquosa proveniente dalla reazione di Fischer-Tropsch che si basa su un trattamento in colonna di distillazione e su una successiva operazione di condensazione parziale del vapore uscente dalla colonna di distillazione seguita da una condensazione totale.

Il processo di produzione di idrocarburi liquidi con la reazione di Fischer-Tropsch genera una quantità, in peso, di acqua maggiore di quella complessivamente prodotta di idrocarburi, a seguito della produzione di una mole di acqua per ogni mole di CO convertita in idrocarburi.

Dalla reazione si producono sostanzialmente due fasi, una più leggera, in fase vapore, costituita essenzialmente da una miscela di idrocarburi, con un numero di atomi di carbonio compreso fra 1 e 25 e

temperatura di ebollizione a pressione ambiente, per la frazione C5-C25, uguale o inferiore a circa 150°C e da sottoprodotti di reazione, come vapore acqueo, eteri o alcoli.

Questa corrente, insieme al gas di reazione non reagito, viene raffreddata al fine di condensare e separare gli idrocarburi dall'acqua generata dalla reazione e dagli altri sottoprodotti.

L'operazione viene effettuata in comuni separatori di fase per liquidi, dopo i quali possono rimanere tracce di fase organica disperse nell'acqua. Esse possono causare formazione di schiume nelle applicazioni a valle per cui viene effettuata una eliminazione completa degli organici dispersi con l'ausilio di filtri a coalescenza (US 2004/0262199 A1 Sasol).

All'acqua di processo possono aggiungersi le acque meteoriche o altre acque di servizio presenti nel sito produttivo.

La corrente acquosa ottenuta contiene comunque diverse sostanze inquinanti, anche corrosive, dovute alla solubilità dei composti organici in acqua e non può essere totalmente scaricata e/o riutilizzata all'interno del processo senza purificazioni ulteriori.

Gli inquinanti sono costituiti da alcoli, acidi, chetoni, aldeidi e idrocarburi in quantità variabili: la concentrazione di alcoli può variare dallo 0.5 al 5% peso, quella di acidi dallo 0.05 all'1.5%, gli idrocarburi tra lo 0.001 e lo 0.1%.

La quantità di composti presenti, all'interno di ogni classe, è decrescente al crescere del peso molecolare, e si contano composti fino a 25 atomi di carbonio.

I sistemi di trattamento di questa acqua normalmente prevedono operazioni di vaporizzazione di parte dell'acqua effettuate per mezzo di correnti gassose aggiuntive come gas naturale, vapore acqueo o aria in colonne di stripping (US 1991/5,004,862 Exxon), oppure effettuate all'interno di apparecchiature di distillazione munite di ribollitore (US 2001/6,225,358 B1 Syntroleum, US 2004/0262199 A1 Sasol) e munite o meno di riflusso.

Vengono utilizzati anche sistemi che prevedono la combinazione dei due metodi (US 2001/6,225,358 B1 Syntroleum). In questo modo si ottiene una corrente ricca di composti organici non acidi, contenente ancora una quantità rilevante di acqua e una corrente di acqua in cui rimangono pressoché solo gli acidi e gli eventuali sali o solidi sospesi non eliminati

precedentemente.

Un altro possibile trattamento dell'acqua consiste in un trattamento con carboni attivi o altri solidi adsorbenti, come ad esempio argille o zeoliti, per l'eliminazione degli organici contenuti nell'acqua, preceduto eventualmente da una distillazione che concentri alcoli, idrocarburi aldeidi e chetoni nel distillato, come descritto nel brevetto US 2002/6,462,097 B1 IFP-Agip Petroli-ENI.

Le operazioni di stripping e distillazione si basano sul fatto che alcoli, idrocarburi, chetoni e aldeidi, quando sono presenti in piccole quantità in acqua, hanno un comportamento altamente non ideale, sono più volatili dell'acqua stessa e vengono concentrati nella testa delle apparecchiature di stripping e distillazione; in questo modo si separano dalla corrente acquosa principale in cui rimangono sostanzialmente solo gli acidi organici.

Il brevetto US 2004/0262199 A1 Sasol, che prevede l'utilizzo di una colonna di distillazione, mette in guardia sul fatto che i composti non acidi a catena più lunga, una volta concentrati assieme ai composti più leggeri perdono gran parte della loro non idealità e tendono quindi ad essere meno volatili.

In questo modo può succedere che vengano sospinti verso l'alto nella parte bassa della colonna e sospinti verso il basso nella parte alta senza trovare una loro via di uscita.

La soluzione prospettata nel brevetto US 2004/0262199 Al Sasol consiste nell'inserire un prelievo laterale in fase liquida tra l'alimentazione e il piatto più alto della colonna, con smiscelazione, reinvio della fase acquosa alla colonna stessa e prelievo della fase organica. Questa operazione prevede una modifica strutturale consistente della colonna e delle modalità di operare anche per i problemi connessi alla possibile formazione di emulsioni difficilmente smiscelabili.

Un'altra modalità di eliminazione di composti più pesanti consiste nel prelevare un flusso in fase vapore da un piatto posto nei pressi del ribollitore, condensarlo, separare la fase acquosa dall'organica e riciclare quella acquosa all'alimentazione.

Un obiettivo aggiuntivo dei sistemi di purificazione dell'acqua proveniente dal processo Fischer-Tropsch consiste nella riduzione del contenuto di acqua nella corrente che viene arricchita in sottoprodotti organici pesanti non acidi allo scopo di permettere una migliore

combustione e/o valorizzazione dei composti chimici presenti.

E' stato ora trovato un metodo che attraverso una semplice operazione di condensazione parziale del vapore uscente dalla colonna di distillazione, seguita da una condensazione totale, consente di separare significativamente i composti organici pesanti non acidi dall'acqua alimentata alla colonna, e, allo stesso tempo, di minimizzare il tenore di acqua presente nel distillato. Viene così ottenuta una corrente arricchita nei composti organici pesanti e una corrente purificata che ne contiene solo tracce senza ricorrere all'introduzione di un prelievo laterale.

In accordo con ciò costituisce oggetto della presente invenzione un processo per la purificazione di una corrente acquosa proveniente dalla reazione di Fischer-Tropsch che comprende:

- l'alimentazione della corrente acquosa contenente i sottoprodotti organici della reazione ad un sistema costituito da una colonna di distillazione munita di un condensatore parziale e di un condensatore totale;
- la condensazione parziale della corrente vaporizzata uscente dalla testa della colonna e il

prelievo di un primo distillato arricchito nei sottoprodotti più pesanti;

- la condensazione totale della corrente vaporizzata uscente dal condensatore parziale e il prelievo di una corrente liquida che in parte viene inviata nuovamente alla colonna di distillazione come riflusso mentre la parte rimanente viene prelevata come distillato;

- l'estrazione dal fondo della colonna di distillazione della corrente acquosa purificata.

Più in particolare il processo della presente invenzione comprende, in accordo con lo schema riportato in figura 1:

(a) alimentare la corrente acquosa (1) contenente i sottoprodotti organici della reazione di Fischer-Tropsch in quantità compresa tra lo 0.5 e il 7 % in peso, ad un sistema costituito da una colonna di distillazione (20), munita di un condensatore parziale (30) e di un condensatore totale (40);

(b) vaporizzare una parte compresa tra il 5 e il 40% in peso della corrente di alimentazione all'interno della colonna (20);

(c) prelevare dalla testa della colonna (20) una corrente vaporizzata in quantità compresa, tra il 5 e il 40% in peso della corrente alimentata (2),

contenente i sottoprodotti della reazione di Fischer-Tropsch ad una concentrazione compresa tra il 20 e l'80% peso, e la quantità minima di acqua ottenibile in funzione della composizione dell'alimentazione e delle condizioni operative;

(d) condensare una quantità compresa tra lo 0.5 e il 15% in peso della corrente vaporizzata (2) uscente dalla testa della colonna nel condensatore (30), in modo da ottenere una corrente liquida (4) che viene prelevata come distillato contenente acqua ad una concentrazione che varia dal 10 al 50% in peso e i sottoprodotti organici pesanti ad una concentrazione che varia dal 30 al 60 % in peso

(e) condensare completamente la corrente vaporizzata (3) uscente dal condensatore (30) in un secondo condensatore (40) in modo da ottenere una corrente liquida contenente i sottoprodotti a più basso peso molecolare e acqua a concentrazione dal 20% al 50% in peso;

(f) inviare la corrente (6) corrispondente al 75 - 98% in peso della corrente liquida uscente dal condensatore (40) nuovamente alla colonna (20) come riflusso e prelevare la corrente 5, corrispondente al 2 al 25% in peso della corrente uscente dal condensatore, come distillato;

(g) estrarre dal fondo della colonna una corrente acquosa (8) purificata contenente una quantità residua di composti organici non acidi inferiore a 1000 ppm.

La corrente che viene alimentata alla colonna di distillazione è costituita dalla fase acquosa proveniente dalla reazione di Fischer-Tropsch dopo essere stata separata dalle fasi gassose e liquide ricche in idrocarburi con uno o più separatori di fase.

Prima dell'ingresso nella colonna la corrente alimentata può essere parzialmente vaporizzata anche per recuperare calore da un'altra corrente presente dell'impianto.

La concentrazione dei composti organici nella corrente di alimentazione è generalmente compresa tra lo 0.5 e il 7 % . In particolare, tale corrente ha una composizione che varia entro i seguenti intervalli di valori::

- Acqua 93 - 99.5 %p
- Alcoli 0.5 - 5 %p
- Acidi 0.05 - 1.5 %p
- Idrocarburi 10 - 1000 ppm
- Metalli < 10 ppm
- COD 10000 - 140000 mg/l

L'eliminazione completa degli organici dispersi nella fase acquosa, che potrebbero causare la formazione di schiume nelle apparecchiature a valle, può essere eventualmente massimizzata con l'utilizzo di filtri a coalescenza.

La formazione delle schiume può essere evitata anche mediante l'aggiunta di un opportuno agente antischiuma, scelto ad esempio tra quelli commercialmente noti (tensioattivi anionici, siliconici, polietilenglicoli, etc,).

La corrente alimentata viene parzialmente vaporizzata all'interno della colonna di distillazione.

La colonna di distillazione è composta da stadi teorici di rettifica posti sopra l'alimentazione e stadi teorici di esaurimento, posti sotto l'alimentazione, gli stadi teorici possono essere realizzati con piatti o riempimenti di tipo strutturato e non.

La vaporizzazione può essere effettuata con un ribollitore, iniezione diretta di vapore o di un gas di stripping, oppure attraverso lo scambio di calore con un'altra corrente presente nell'impianto.

Dalla colonna esce di testa una corrente vaporizzata contenente la quantità minima di acqua

ottenibile in funzione della composizione dell'alimentazione e delle condizioni operative.

Una quantità compresa tra lo 0.5 e il 15% e preferibilmente tra l'1 e il 5% in peso della corrente vaporizzata (2) uscente dalla testa della colonna nel condensatore (30) viene condensata e la fase liquida risultante (4) è, rispetto alla fase vapore uscente dalla colonna, più ricca negli alcoli pesanti (prodotti pesanti) e più povera in alcoli leggeri (prodotti leggeri) ed acqua.

Tipicamente le concentrazioni di acqua in questa corrente possono essere comprese tra il 10 e il 50% e preferibilmente tra il 18 e il 35%, le concentrazioni dei sottoprodotti organici dal 30 al 60 % e più in particolare tra il 38 e il 55%.

Il primo condensato viene totalmente prelevato. La fase vapore rimanente viene condensata completamente in un secondo condensatore in modo da ottenere una corrente liquida contenente tra il 20 e il 50% e più in particolare tra il 30 e il 40% acqua, parte di essa, tra il 75 e il 98%, tipicamente tra 85 e 95% viene inviata nuovamente alla colonna come riflusso e la restante parte prelevata come distillato.

In questo modo, rispetto ad una colonna con un

solo condensatore totale, può essere ottenuto un distillato complessivo in cui la quantità di acqua è ridotta di un importo compreso tra il 5 e il 10% in peso, e nel quale vengono concentrati i sottoprodotti come alcoli, aldeidi, chetoni e idrocarburi, e una fase acquosa di fondo contenente una quantità residua di sottoprodotti organici non acidi inferiore a 1000 ppm e in particolare anche a meno di 100 ppm in peso.

I sottoprodotti contenuti nei due condensati possono essere valorizzati come combustibile, con i vantaggi dovuti alla riduzione complessiva del contenuto di acqua, riciclati alla produzione del gas di sintesi per massimizzare la resa complessiva in carbonio del processo, o inviati a purificazione ulteriore per valorizzare come prodotti chimici i composti presenti.

L'acqua uscente dal fondo della colonna, se il contenuto di acidi residui consente di rispettare i limiti di legge, può essere scaricata come acqua superficiale, altrimenti deve essere ulteriormente purificata con i metodi noti (trattamento biologico, adsorbimento su carboni o altri supporti solidi...).

In una forma di realizzazione dell'invenzione (figura 1), l'alimentazione 1, alla quale è stato aggiunto l'antischiama, viene preriscaldata nello

scambiatore (10) recuperando calore dalla corrente uscente dal fondo della colonna, alternativamente può essere preriscaldata con un'altra fonte di calore disponibile nell'impianto.

Viene poi alimentata alla colonna di distillazione 20 composta da un numero di stadi teorici di rettifica posti sopra l'alimentazione maggiore di 2, tipicamente compreso tra 3 e 15 e un numero di stadi teorici di esaurimento, posti sotto l'alimentazione maggiore di 5, tipicamente compreso tra 6 e 30 e più in particolare tra 8 e 14.

Gli stadi teorici necessari possono essere realizzati con piatti per colonne di distillazione o riempimenti di tipo strutturato o non strutturato.

Dalla testa della colonna di distillazione esce un flusso in fase vapore (2) contenente una quantità di acqua che è funzione della quantità di organici presenti nell'alimentazione e delle condizioni operative della colonna (20). I composti acidi restano principalmente nella corrente (8) uscente dal fondo della colonna con una piccola frazione di alcoli e di idrocarburi non volatili.

Il vapore (2) viene parzialmente condensato nel condensatore (30). La fase liquida risultante (4), è arricchita, anche rispetto alla fase vapore (2), nei

composti organici a peso molecolare maggiore, che in questo modo vengono separati.

La fase vapore (3) uscente dal condensatore parziale è condensata totalmente nel condensatore (40) e viene in parte prelevata con il flusso (5) ed in parte utilizzata come riflusso della colonna di distillazione, flusso (6).

La fase vapore presente nella colonna può essere generata anche in parte nello scambiatore (10) di preriscaldamento dell'alimentazione, nel ribollitore (50) o essere generata da una alimentazione esterna di vapore acqueo o di altro gas.

L'acqua depurata da tutti i composti organici non acidi esce dal fondo della colonna con il flusso (8) e può essere raffreddata nello scambiatore (10) per gli usi successivi, flusso (9).

La pressione di esercizio della colonna è preferibilmente quella atmosferica, la colonna è in grado di funzionare altrettanto bene a pressioni superiori o inferiori come, ad esempio, nell'intervallo tra 0,5 - 3 atm, i limiti operativi sono determinati essenzialmente dalle disponibilità di sorgenti di calore per il riscaldamento del ribollitore e per il raffreddamento dei condensatori.

Le temperature sono determinate dalla pressione

e dalla composizione delle miscele; a pressioni di esercizio comprese nell'intervallo 0,5 - 3 atm la temperatura di testa della colonna è mantenuta nell'intervallo 60-120°C, quella di fondo nell'intervallo 75-130°C, mentre la temperatura del primo condensatore è compresa tra 55 e 110°C in funzione del grado di condensazione voluto e della pressione.

Preferenzialmente si opera a pressione atmosferica, la temperatura di testa della colonna è mantenuta nell'intervallo 80-98°C, quella di fondo nell'intervallo 95-105°C, mentre la temperatura del primo condensatore è compresa tra 75 e 90°C.

Esempio 1

Ad esempio in una colonna con 7 stadi teorici di rettifica e 12 di esaurimento vengono alimentati 100 kg/h di una miscela con la seguente composizione:

Composto	% peso
Acqua	98.67
Metanolo	0.2500
Etanolo	0.2400
Propanolo	0.2300
Butanolo	0.1700
Pentanolo	0.1000
Esanolo	0.0500

Eptanolo 0.0200
Alcoli C8+ 0.012
Acetone 0.0050
Acido acetico 0.1000
Acido propanoico 0.0691
Acido butanoico 0.0344
Acido pentanoico 0.0099
Acido esanoico 0.0024
Idrocarburi 0.0400

All'alimentazione vengono aggiunte 2 ppm di antischiuma polipropilenglicole a peso molecolare medio 2000.

La colonna e il sistema di condensazione vengono gestiti in modo da avere una portata di vapore uscente dalla testa della colonna di 22.8 kg/h, una portata del primo condensato di 0.23 kg/h ed una portata del secondo condensato di 22.56 kg/h, da cui vengono prelevati 21.14 kg/h come riflusso e 1.42 kg/h come distillato.

L'apparecchiatura è mantenuta a 1 bar assoluto con temperatura di testa di 87°C e di fondo di 99.8°C.

L'acqua risulta concentrata al 34% nel vapore di testa e ha una concentrazione del 18.9% nel primo condensato. Gli alcoli C4+ sono presenti in concentrazione del 53.2% nel primo condensato e del

12.13% nel secondo condensato, gli alcoli C1-C3 hanno concentrazioni del 24.7 e 46.45% rispettivamente nel primo condensato e nel secondo.

La concentrazione media dell'acqua nei due prelievi è del 32% in peso.

Gli acidi hanno una concentrazione del 2.71% nel primo condensato e dello 0.23% nel secondo condensato.

Nella corrente di fondo l'acqua ha una concentrazione del 99.79%, gli alcoli residui ammontano a 40 ppm, gli acidi allo 0.22%. La quantità complessiva di acidi nell'acqua depurata è ridotta del 10% circa rispetto all'alimentazione.

In questo modo si ottiene un flusso ricco di alcoli pesanti, uno ricco di alcoli leggeri e uno di acqua depurata.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la purificazione di una corrente acquosa proveniente dalla reazione di Fischer-Tropsch che comprende:

- l'alimentazione della corrente acquosa contenente i sottoprodotti organici della reazione ad un sistema costituito da una colonna di distillazione munita di un condensatore parziale e di un condensatore totale;
- la condensazione parziale della corrente vaporizzata uscente dalla testa della colonna e il prelievo di un primo distillato arricchito nei sottoprodotti più pesanti;
- la condensazione totale della corrente vaporizzata uscente dal condensatore parziale e il prelievo di una corrente liquida che in parte viene inviata nuovamente alla colonna di distillazione come riflusso mentre la parte rimanente viene prelevata come distillato;
- l'estrazione dal fondo della colonna di distillazione della corrente acquosa purificata.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 comprendente, in accordo con lo schema riportato in figura 1:

- (a) l'alimentare la corrente acquosa (1) contenente i sottoprodotti organici della reazione di Fischer-

Tropsch in quantità compresa tra lo 0.5 e il 7 % in peso, ad un sistema costituito da una colonna di distillazione (20), munita di un condensatore parziale (30) e di un condensatore totale (40);

(b) vaporizzare una parte compresa tra il 5 e il 40% in peso della corrente di alimentazione, all'interno della colonna (20);

(c) prelevare dalla testa della colonna (20) una corrente vaporizzata in quantità compresa tra il 5 e il 40% in peso della corrente alimentata (2), contenente i sottoprodotti della reazione di Fischer-Tropsch ad una concentrazione compresa tra il 20 e l'80% peso e la quantità minima di acqua ottenibile in funzione della composizione dell'alimentazione e delle condizioni operative;

(d) condensare una quantità compresa tra lo 0.5 e il 15% in peso della corrente vaporizzata (2) uscente dalla testa della colonna nel condensatore (30) in modo da ottenere una corrente liquida (4) che viene prelevata come distillato contenente acqua ad una concentrazione che varia dal 10 al 50% in peso e sottoprodotti organici pesanti ad una concentrazione che varia dal 30 al 60 % in peso.

(e) condensare completamente la corrente vaporizzata (3) uscente dal condensatore (30) in un secondo

condensatore (40) in modo da ottenere una corrente liquida contenente i sottoprodotti a più basso peso molecolare e acqua a concentrazione dal 20% al 50% in peso;

(f) inviare la corrente (6) corrispondente al 75 - 98% in peso della corrente liquida uscente dal condensatore (40) nuovamente alla colonna (20) come riflusso e prelevare la corrente (5) corrispondente al 2 - 25% in peso della corrente uscente dal condensatore, come distillato;

(g) estrarre dal fondo della colonna una corrente acquosa (8) purificata contenente una quantità residua di composti organici non acidi inferiore a 1000 ppm.

3. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la corrente acquosa di alimentazione ha la seguente composizione ponderale:

- Acqua 93 - 99.5 %p
- Alcoli 0.5 - 5 %p
- Acidi 0.05 - 1.5 %p
- Idrocarburi 10 - 1000 ppm
- Metalli < 10 ppm
- COD 10000 - 140000 mg/l

4. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui in (d) viene condensata una quantità compresa tra l' 1

e il 5% in peso della corrente vaporizzata (2) uscente dalla testa della colonna nel condensatore (30).

5. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui in (d) la corrente liquida (4) che viene prelevata come distillato contiene acqua a concentrazione che varia dal 18 e il 35 % in peso e sottoprodotti organici pesanti a concentrazione che varia dal 38 e il 55% in peso.

6. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui in (e) la corrente liquida prelevata dal condensatore (40) contiene i sottoprodotti a più basso peso molecolare e acqua a concentrazione dal 30 e il 40 % in peso.

7. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui in (f) la corrente (6) corrisponde all'85-95 % in peso della corrente liquida uscente dal condensatore (40) e la corrente (5) prelevata come distillato corrisponde al 5-15% della stessa corrente.

8. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui in (g) la corrente acquosa (8) purificata estratta dal fondo della colonna contiene una quantità residua di composti organici non acidi inferiore a 100 ppm in peso.

9. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la

colonna di distillazione (20) è composta da un numero di stadi teorici di rettifica posti sopra l'alimentazione maggiore di 2 un numero di stadi teorici di esaurimento, posti sotto l'alimentazione maggiore di 5.

10. Processo secondo la rivendicazione 9 in cui gli stadi teorici di rettifica sono compresi tra 3 e 15 e gli stadi teorici di esaurimento sono compresi tra 6 e 30.

11. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la pressione di esercizio della colonna di distillazione è compresa tra 0,5-3 atm, la temperatura di testa della colonna è mantenuta nell'intervallo 60-120°C, quella di fondo nell'intervallo 75-130°C, mentre la temperatura del primo condensatore è compresa tra 55 e 110°C in funzione del grado di condensazione voluto e della pressione.

12. Processo secondo la rivendicazione 11 in cui la pressione di esercizio della colonna di distillazione è quella atmosferica, la temperatura di testa della colonna è mantenuta nell'intervallo 80-98°C, quella di fondo nell'intervallo 95-105°C, mentre la temperatura del primo condensatore è compresa tra 75 e 90°C.

13. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la

corrente di alimentazione viene preriscaldata con la corrente uscente dal fondo della colonna o con un'altra fonte di calore disponibile nell'impianto.

14. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la corrente di alimentazione viene addizionata di un antischiuma selezionato tra quelli commercialmente noti.

Milano, 15 Giugno 2007

GZ

Fig. 1

