



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

DOMANDA NUMERO	102007901576482
Data Deposito	23/11/2007
Data Pubblicazione	23/05/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

PROCEDIMENTO PER PRODURRE GAS DI SINTESI E IDROGENO A PARTIRE DA
IDROCARBURI LIQUIDI E GASSOSI.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: ENI S.p.A.

di nazionalità: italiana;

con sede in: ROMA

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per produrre gas di sintesi e quindi idrogeno a partire da idrocarburi liquidi ed eventualmente gassosi.

In particolare, la presente invenzione concerne un processo di ossidazione parziale catalitica per produrre gas di sintesi e idrogeno a partire da miscele di cariche idrocarburiche liquide e gassose di varia natura anche contenenti rilevanti quantitativi di composti solforati, azotati ed aromatici.

La presente invenzione considera che l'evoluzione tecnologica del settore raffinazione è oggi condizionata da due principali fattori:

- 1) la necessità di raffinare anche dei greggi di bassa qualità
- 2) la necessità di soddisfare legislazioni sempre più esigenti che riducono i limiti sulle emissioni inquinanti dei processi di combustione.

L'evoluzione della domanda e dell'offerta del

greggio può determinare un contesto in cui gli oli leggeri tenderanno a scarseggiare e sarà quindi necessario ricorrere in misura crescente agli oli pesanti o extra-pesanti come prodotti di partenza per produrre combustibili. Gli oli pesanti o extra-pesanti hanno un elevato contenuto di composti solforati, azotati e di composti aromatici ed il loro utilizzo richiederà un incremento degli investimenti sui processi di idro-trattamento con la conseguenza che la disponibilità di idrogeno diventerà un elemento di cruciale importanza in questo settore.

Nel corso del 2006, in tutto il mondo sono state prodotte circa 48 milioni di tonnellate (corrispondenti a $67 \times 10^6 \text{ Nm}^3/\text{h}$) di H_2 utilizzate principalmente nella produzione di ammoniaca (ca. 60%), nei processi di raffinazione del petrolio (ca. 26%), di sintesi del metanolo (ca. 10%) e in minima parte (4%) per altri usi. Tuttavia solo la domanda di H_2 proveniente dai processi di raffinazione e di upgrading è destinata a crescere molto rapidamente e quindi più velocemente della domanda globale.

Diverse fonti stimano che, se il modello di sviluppo corrente non verrà alterato, il consumo di idrogeno crescerà di più del 15% entro il 2015 (vedi per es. SFA Pacific Inc. "Hydrogen - Synthesis Gas -

Gas to Liquids: a Technical Business Analysis"; July 2005).

Oggi circa il 96% dell' H_2 prodotto industrialmente per gli usi di raffineria e di up-grading viene ottenuto attraverso il processo di Steam Reforming (SR) del Gas Naturale (GN) e delle nafte leggere, mentre il rimanente 4% è prodotto attraverso il processo di Ossidazione Parziale (OP) non catalitica dei residui di lavorazione del petrolio (L. Basini, "Issues in H_2 and Synthesis Gas Technologies for Refinery, GTL and Small and Distributed Industrial Needs", Catalysis Today, 2005, 106, 34-40).

Sia lo SR che l'OP non catalitica producono il gas di sintesi che è una miscela di H_2 e di CO , con quantitativi minori di CH_4 e CO_2 . Dal gas di sintesi si ottiene successivamente H_2 puro con un passaggio di Water Gas Shift (WGS - equazione [2] nella Tabella 1) e di separazione/purificazione di H_2 .

Un'altra tecnologia di produzione del gas di sintesi di largo impiego è l'AutoThermal Reforming (ATR). L'ATR può utilizzare solo GN altamente desolforato ed è molto diffuso per produrre gas di sintesi per i processi di sintesi del metanolo, di oxosintesi e di Fischer-Tropsh, mentre non viene utilizzata per produrre H_2 .

Le caratteristiche dello SR, dell'OP non catalitica e dell'ATR sono descritte in numerosi documenti di letteratura tra i quali citiamo: i) J.R Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Noskov. Adv. Catal. 2002, 47, 65-139, ii) R. Pitt, World Refining, 2001, 11(1), 6; iii) I. Dybkjaer; Petroleum Economist: Fundamental of Gas to Liquids, 1993, 47-49, iv) T. Rostrup-Nielsen, Catalysis Today, 2005, 106 (1-4), 293-296, v) J. Rostrup-Nielsen, 2002, 71(3-4), 243-247. Le principali reazioni chimiche dei suddetti processi sono incluse nella Tabella 1.

Tabella 1.

Schemi di reazione semplificati dei processi di produzione di gas di sintesi e idrogeno.

SR e CO₂ Reforming	$\Delta H^{\circ}_{298\text{ K}}$ (kJ/mol)	eq.
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206	[1]
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	[2]
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	247	[3]
Ossidazione Parziale Non Catalitica		
$\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-520	[4]
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	[5]
AutoThermal Reforming (ATR)		
$\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-520	[4]
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	206	[1]
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	[5]

Lo SR è una tecnologia molto efficiente dal punto di vista energetico e produce H_2 da una carica idrocarburica gassosa leggera e desolforata attraverso reazioni altamente endotermiche (eq. [1], [3]). Il calore necessario alle reazioni viene generato all'interno di un forno che include i "tubi di reforming"; tali reattori tubolari sono riempiti di un catalizzatore a base di Ni depositato su un supporto tipicamente costituito da ossidi misti di Mg ed Al. I forni di SR di maggiori dimensioni possono ospitare circa 600 tubi di reforming (con diametro tra 100 e 150 mm e con una lunghezza tra 10 e 13 m) e possono produrre in un'unica linea gas di sintesi da cui ricavare più di 250.000 Nm³/ora di H_2 .

Per la sua minore efficienza energetica e per i suoi alti costi di investimento l'OP non catalitica è molto meno utilizzata dello SR nella produzione di H_2 . Essa è applicabile vantaggiosamente solo nel caso di alimentazioni con cariche idrocarburiche di basso pregio, quali i residui idrocarburici pesanti di lavorazione del petrolio (petroleum coke, deasphalter pitch, residual oils, ecc.) che non possono essere trasformati in gas di sintesi con le tecniche di tipo catalitico. Gli elevati costi di questa tecnologia sono determinati: (i) dalle alte temperature del gas

di sintesi prodotto in uscita ai reattori (ca. 1400°C), che rendono complesse e poco efficienti le operazioni di recupero termico e (ii) dagli elevati consumi di ossigeno. Tuttavia l'OP ha una grande flessibilità operativa in quanto è un processo al quale possono essere alimentate cariche idrocarburiche gassose e liquide. È probabile che in futuro la competitività e la diffusione della OP non catalitica aumenti a causa degli alti costi del GN, della necessità di trattare greggi pesanti e della possibilità di integrare la produzione di H_2 e di energia con cicli combinati (IGCC) (G. Collodi, *Hydroc. Eng* 2001, 6(8), 27).

Pur essendo tecnologie affidabili ed ampiamente consolidate, lo SR e l'OP non catalitica si dimostrano poco flessibili rispetto alla necessità di variare la capacità produttiva. Inoltre, queste tecnologie presentano difficoltà tecniche e costi di implementazione elevati qualora si vogliano utilizzare come cariche di partenza le cariche idrocarburiche intermedie tra GN desolforato e residui pesanti di lavorazione del petrolio.

Lo scopo della presente invenzione è quindi quello di individuare un procedimento per produrre gas di sintesi e quindi H_2 che abbia costi di

investimento e consumi energetici inferiori a quelli dei processi dell'arte nota e che presenti una più ampia flessibilità sia rispetto alla capacità produttiva, sia rispetto alla possibilità di essere alimentato con cariche idrocarburiche liquide ed eventualmente gassose di diversa natura, anche contenenti rilevanti quantitativi di composti solforati ed azotati.

È oggetto quindi della presente invenzione un procedimento per produrre gas di sintesi e idrogeno a partire da cariche idrocarburiche liquide, eventualmente anche miscelate con correnti idrocarburiche gassose, comprendente almeno le seguenti fasi operative:

1) nebulizzare/vaporizzare una corrente di una carica idrocarburica liquida costituita da uno o più dei seguenti idrocarburi:

- nafte,
- gasoli di varia natura, quali LCO, HCO e VGO,
- altri prodotti dei cicli di raffinazione e di up-grading del petrolio, quali i DAO,
- altri residui pesanti, ad una temperatura variabile da 50 a 500°C e ad una pressione compresa tra 2 e 50 atm, la nebulizzazione potendo avvenire anche con l'ausilio di un propellente gassoso,

eventualmente addizionato di CO_2 , scelto tra vapore e/o un idrocarburo gassoso e risultando nella formazione di una corrente idrocarburica liquida nebulizzata/vaporizzata;

2) miscelare la corrente idrocarburica liquida nebulizzata/vaporizzata proveniente dalla fase 1) con:

a) una corrente ossidante, eventualmente miscelata con vapore,

b) eventualmente, una corrente idrocarburica gassosa,

ad una temperatura variabile da 50 a 500°C e ad una pressione compresa tra 2 e 50 atm, con formazione di una miscela di reazione eventualmente bi-fasica liquido-gas;

3) fare fluire la miscela di reazione proveniente dalla fase 2) attraverso almeno un primo letto catalitico strutturato con formazione di una miscela di prodotti di reazione comprendenti H_2 e CO , detto letto catalitico strutturato comprendendo un catalizzatore di ossidazione parziale catalitica, disposto su uno o più strati, la miscela di reazione fluendo attraverso ciascuno strato con un tempo di contatto variabile da 0,01 a 100 ms, preferibilmente da 0,1 a 10 ms;

4) raffreddare la miscela di prodotti di reazione proveniente dalla fase 3).

Ulteriore oggetto della presente invenzione è un'apparecchiatura per realizzare il procedimento secondo la presente invenzione comprendente almeno le seguenti sezioni:

I) una sezione di ingresso a cui sono alimentate correnti di reagenti liquide e gassose, detta sezione comprendendo un dispositivo per nebulizzare/vaporizzare le correnti liquide, detto dispositivo potendo, eventualmente, utilizzare vapore e/o una corrente idrocarburica gassosa come propellente;

II) una sezione di miscelazione comprendente una camera, di forma cilindrica o tronco-conica, per miscelare le correnti di reagenti in uscita dalla sezione I e formare una miscela di reazione eventualmente bi-fasica omogenea;

III) una sezione di reazione comprendente:

- uno o più letti catalitici strutturati comprendenti un catalizzatore di ossidazione parziale catalitica disposto su uno o più strati;
- dei mezzi di riscaldamento dei letti catalitici strutturati,

in cui la miscela di reazione in uscita dalla fase II fluisce attraverso ciascuno strato del letto catalitico strutturato con un tempo di contatto variabile da 0,01 a 100 ms, preferibilmente da 0,1 a 10 ms, originando una miscela di prodotti di reazione;

IV) una sezione di raffreddamento dalla miscela di prodotti di reazione uscenti dalla sezione III).

Il procedimento secondo la presente invenzione consente di produrre gas di sintesi e quindi H_2 utilizzando correnti idrocarburiche liquide ed eventualmente gassose il cui utilizzo è oggi economicamente poco conveniente oppure tecnicamente complesso.

Tali correnti comprendono nafte, gasoli di varia natura, altri prodotti dei cicli di raffinazione e up-grading del petrolio, altri residui pesanti e/o loro miscele. Esempi di correnti idrocarburiche liquide provenienti dai processi di raffinazione e di up-grading contenenti alti quantitativi di composti solforati ed azotati che possono essere utilizzate ai fini della presente invenzione sono i seguenti: "Light Cycle Oils" (LCO), "Heavy Cycle Oils", Vacuum Gasoils (VGO) e "Deasphalted Oils" (DAO).

La corrente della carica idrocarburica liquida è sottoposta ad una prima fase di "nebulizzazione/vaporizzazione" in cui i componenti basso-bollenti sono vaporizzati ed i componenti alto-bollenti nebulizzati per mezzo di un apposito dispositivo.

Per facilitare la nebulizzazione/vaporizzazione della carica idrocarburica liquida, il dispositivo può anche utilizzare una corrente di un propellente gassoso, comprendente idrocarburi gassosi e/o vapore.

Il procedimento secondo la presente invenzione può anche prevedere un'ulteriore fase 3a) in cui la miscela di prodotti di reazione comprendenti H_2 e CO proveniente dalla fase 3) è fatta fluire attraverso un ulteriore letto catalitico, comprendente un catalizzatore in grado di completare le reazioni di ossidazione parziale e promuovere le reazioni di steam reforming e/o CO_2 reforming con un tempo di contatto variabile da 1 a 1500 ms, preferibilmente da 10 a 1000 ms, eventualmente seguito da un ulteriore catalizzatore in grado di promuovere e completare la reazione di water gas shift.

Le correnti idrocarburiche gassose che possono essere utilizzate nel procedimento descritto nella presente invenzione comprendono una o più correnti scelte tra metano, GN, gas di raffineria o di spurgo

dei processi di up-grading, gas di petrolio liquefatto (GPL) e/o loro miscele, eventualmente addizionate di CO₂; ancora più preferibilmente la carica idrocarburica gassosa è costituita da GN e gas di raffineria o gas di spurgo dei processi di up-grading.

Il procedimento secondo la presente invenzione offre, oltre che la possibilità di trattare cariche idrocarburiche di diversa natura, anche la possibilità di variare la produttività di H₂ per seguire le necessità delle operazioni di raffinazione. Infatti, non solo la domanda di H₂ è in aumento, ma anche la capacità e la qualità degli idrocarburi prodotti dalle operazioni di raffinazione e di up-grading possono subire un'evoluzione temporale; tale evoluzione ha, in alcuni casi, caratteristiche cicliche nei vari periodi dell'anno.

Il procedimento della presente invenzione può essere utilizzato non solo nei contesti di raffinazione in senso stretto ma più in generale nei contesti di up-grading del petrolio ed in particolare di up-grading dei greggi pesanti ed extra-pesanti. In questi contesti la produzione di H₂ può essere ottenuta con il procedimento descritto dalla presente invenzione, utilizzando alcuni prodotti intermedi dei cicli di lavorazione.

Per esempio, il procedimento secondo la presente invenzione può essere vantaggiosamente impiegato per produrre H_2 per il processo EST (PEP Review 99-2: ENI Slurry Hydroprocessing Technology For Diesel Fuel, W02004/056947A1). Il processo EST include, infatti, uno stadio di idro-trattamento catalitico che avviene in fase "slurry" (Figura 1). In alcuni schemi del processo EST lo stadio di idrotrattamento è anche integrato con uno stadio di "solvent deasphalting". Lo stadio di "solvent deasphalting" permette di recuperare e riciclare all'idro-trattamento una frazione di asfalteni nella quale si concentra il catalizzatore e di rilasciare una corrente di olio deasfaltato (DAO) che non contiene metalli di transizione. Questa corrente di DAO potrebbe essere recuperata vantaggiosamente come carica liquida per produrre gas di sintesi e quindi H_2 , utilizzando il procedimento secondo la presente invenzione. In questo modo il processo EST permetterebbe una conversione quasi completa della carica idrocarburica pesante (greggi pesanti ed extra-pesanti quali ad es. il greggio Ural e bitumi dell'Athabasca del Canada) in prodotti leggeri, senza richiedere l'utilizzo di correnti idrocarburiche aggiuntive per la produzione di idrogeno.

Tuttavia anche altri tagli idrocarburici del processo EST sono utilizzabili nel procedimento di produzione di H_2 descritto nella presente invenzione. Tra queste citiamo in particolare il VGO.

Notiamo infine che questo genere di cariche idrocarburiche non può essere utilizzato nei processi di SR per ragioni tecniche mentre qualora queste cariche venissero utilizzate nei processi di OP non catalitica, si determinerebbero costi di produzione dell'idrogeno molto elevati.

Come detto, per realizzare il processo secondo la presente invenzione, può essere convenientemente utilizzata un'apparecchiatura di reazione comprendente almeno le seguenti sezioni (Figura 2):

- I) sezione di ingresso delle correnti di reagenti liquide e gassose,
- II) sezione di miscelazione delle correnti di reagenti liquide e gassose,
- III) sezione di reazione,
- IV) sezione di raffreddamento.

Alla sezione I possono essere alimentate le seguenti correnti di reagenti:

- una corrente di vapore pre-riscaldata ad una temperatura sufficiente al raggiungimento di una tensione di vapore superiore preferibilmente a 15

atm, più preferibilmente a 20 atm, ed in ogni caso superiore alla pressione di esercizio della sezione di nebulizzazione e miscelazione (sezione II) e della sezione di reazione (sezione III).

- una corrente ossidante pre-riscaldata costituita da ossigeno puro, aria arricchita in ossigeno, aria e/o loro miscele; la corrente può essere anche miscelata con vapore.

- una corrente pre-riscaldata di una carica idrocarburica liquida, dove per carica idrocarburica liquida si intende qualsiasi carica idrocarburica che sia liquida alla temperatura e alla pressione a cui avviene la nebulizzazione; preferibilmente, la carica idrocarburica liquida include nafte, i gasoli VGO, LCO e HCO, altri prodotti dei cicli di raffinazione e up-grading del petrolio, quali il DAO, altri residui pesanti e/o loro miscele;

- una corrente pre-riscaldata di una carica idrocarburica gassosa, dove per carica idrocarburica gassosa si intende una qualsiasi carica idrocarburica che sia gassosa alla temperatura e alla pressione a cui avviene la nebulizzazione/vaporizzazione; preferibilmente, tale corrente è scelta tra metano, gas naturale (GN), gas di raffineria o di spurgo dei processi di up-grading, gas di petrolio liquefatto

(GPL), e/o loro miscele eventualmente addizionate di CO_2 ; ancora più preferibilmente la carica idrocarburica gassosa è costituita da GN e gas di raffineria o gas di spurgo dei processi di up-grading;

- una corrente pre-riscaldata di un composto propellente per facilitare e migliorare la nebulizzazione della corrente idrocarburica liquida, che viene realizzata in appositi dispositivi di nebulizzazione presenti nella sezione II dell'apparecchiatura di reazione; preferibilmente, il propellente è vapore e/o un idrocarburo gassoso scelto tra gas naturale (GN), gas di raffineria o gas di spurgo dei processi di up-grading, gas di petrolio liquefatto (GPL) e/o loro miscele. Ancora più preferibilmente il propellente è scelto tra vapore, GN, gas di raffineria o gas di spurgo dei processi di up-grading.

Il propellente, inoltre, può essere eventualmente addizionato di CO_2 .

Le correnti di reagenti sono alimentate alla sezione I ad una temperatura variabile da 50 a 500°C, preferibilmente da 100 a 400°C, e ad una pressione compresa tra 2 e 50 atm.

Nel procedimento secondo la presente invenzione il vapore può essere quindi utilizzato sia come corrente di propellente sia per diluire la corrente

ossidante. La diluizione della corrente ossidante permette di ridurre i gradienti di pressione dell'ossigeno nella zona di nebulizzazione e miscelazione (sezione II) e, conseguentemente, il rischio di innesco di reazioni di combustione omogenea gassosa.

La carica idrocarburica liquida è alimentata alla sezione I dopo un pre-trattamento che consiste nel riscaldare la corrente ad una temperatura sufficiente i) affinché la carica presenti una viscosità tale da permetterne il pompaggio e la nebulizzazione/vaporizzazione (sezione II) e ii) per produrre una miscela nella sezione II con una temperatura compresa tra 50 e 500°C, preferibilmente tra 100 e 400°C.

Il rapporto che definisce le quantità di cariche idrocarburiche liquide e gassose alimentate all'apparecchiatura di reazione sarà di seguito indicato con C_{gas}/C_{liq} . Questo rapporto corrisponde al rapporto tra il numero di atomi di carbonio alimentati sotto forma di carica idrocarburica gassosa ed il numero di atomi di carbonio alimentati sotto forma di carica idrocarburica liquida. Il rapporto C_{gas}/C_{liq} può assumere qualsiasi valore "n", dove n è maggiore o uguale a 0. La condizione $n = 0$ corrisponde al caso in cui si utilizza solo vapore

come propellente. La possibilità di variare così ampiamente la composizione della carica idrocarburica da convertire in gas di sintesi rende il procedimento secondo la presente invenzione particolarmente flessibile, in quanto è possibile alimentare cariche di diversa natura e secondo la disponibilità in raffineria e più in generale nei contesti di upgrading.

La sezione II è la sezione di miscelazione in cui avviene la miscelazione delle correnti di reagenti. La miscelazione delle correnti di reagenti è necessaria per ottenere una miscela omogenea da sottoporre alla reazione catalitica nella sezione III dell'apparecchiatura di reazione. Questa fase è condotta ad una temperatura variabile da 50 a 500°C e ad una pressione compresa tra 2 e 50 atm. I processi di nebulizzazione/vaporizzazione e miscelazione devono essere effettuati in modo da evitare reazioni di innesco e retro-propagazione di fiamma e, in generale, l'innesco di reazioni radicaliche in fase gassosa. Queste reazioni sono da evitare in quanto:

i) la loro esotermicità può portare ad innalzamenti della temperatura che, se si estendessero nella zona di reazione, potrebbero danneggiare il catalizzatore e/o disattivarlo parzialmente,

ii) promuovono la formazione di residui carboniosi o di precursori di residui carboniosi che potrebbero intasare i letti catalitici e danneggiare i sistemi di scambio termico nella sezione IV,

iii) riducono la selettività della reazione verso i prodotti desiderati (H_2 e CO) e la conversione dei reagenti idrocarburici.

La corrente della carica idrocarburica liquida deve essere nebulizzata/vaporizzata, prima di essere miscelata con le altre correnti di reagenti, eventualmente con l'ausilio di un propellente gassoso che può essere aggiunto alla carica stessa. Per la nebulizzazione/vaporizzazione la sezione II prevede l'adozione di un apposito dispositivo detto di "atomizzazione/nebulizzazione".

Preferibilmente, il dispositivo per la nebulizzazione della carica idrocarburica liquida è un dispositivo analogo a quello descritto in W02006/034868A1. Questo dispositivo prevede zone di ingresso separate per la corrente idrocarburica liquida e per quella dell'eventuale propellente.

La corrente idrocarburica liquida nebulizzata viene poi miscelata con la corrente ossidante nella camera di miscelazione della sezione II, posta immediatamente a monte della sezione di reazione,

formando una miscela eventualmente bi-fasica liquido-gas.

Il propellente gassoso è preferibilmente vapore e/o una corrente idrocarburica, quale ad esempio gas naturale, GPL, gas di raffineria o gas di spurgo dei processi di up-grading e/o loro miscele, eventualmente addizionato di CO₂.

La nebulizzazione dell'idrocarburo liquido può avvenire con un procedimento ad uno o più stadi. Ad esempio si può prevedere l'addizione nel dispositivo di atomizzazione/nebulizzazione (totale oppure parzializzata in più stadi) di una quantità di propellente gassoso che permetta una prima dispersione della carica idrocarburica liquida. Successivamente si può prevedere l'espansione e la nebulizzazione della carica liquida attraverso orifizi di dimensione opportuna presenti nella camera di miscelazione, dove la corrente idrocarburica viene raggiunta dalla corrente ossidante.

La camera di miscelazione è installata immediatamente a valle del dispositivo per l'atomizzazione/nebulizzazione dell'idrocarburo liquido. Tale camera, il cui scopo è quello di omogeneizzare la miscela di reazione prima di inviarla sul letto catalitico, può essere, ad

esempio, di forma cilindrica o tronco-conica. Il volume della camera di miscelazione deve essere tale che i flussi dell'idrocarburo liquido nebulizzato/vaporizzato e della corrente ossidante provenienti dalla zona di distribuzione del dispositivo di atomizzazione/nebulizzazione si miscelino intimamente, preferibilmente per diffusione, in condizioni tali da ridurre i volumi necessari ai fenomeni di miscelazione. Il disegno della camera di miscelazione deve, inoltre, evitare la formazione di depositi permanenti dei reagenti liquidi sulle pareti, in quanto questi residui ad alta temperatura possono infatti originare poi residui carboniosi. Per evitare la formazione dei residui carboniosi, un accorgimento è quello di ricoprire le pareti della camera di miscelazione con specie catalitiche attive nei confronti delle reazioni di ossidazione parziale degli idrocarburi. A tal fine si possono utilizzare catalizzatori aventi composizione analoga a quella dei catalizzatori impiegati nella sezione di reazione (sezione III) per catalizzare la trasformazione delle correnti di reagenti in gas di sintesi.

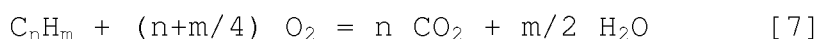
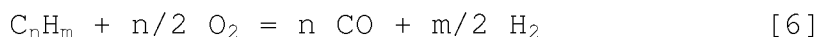
Infine, i flussi di reagenti debbono essere tali che i tempi di permanenza delle correnti di reagenti

nella zona di miscelazione siano inferiori ai tempi di ritardo di fiamma, mentre le velocità lineari dei reagenti devono essere superiori alle velocità di fiamma. Sia i tempi di ritardo di fiamma che di propagazione delle fiamme sono variabili in funzione della composizione della miscela di reazione e delle condizioni di flusso, di pressione e di temperatura.

Nella sezione di reazione (sezione III) la corrente bi-fasica liquido-gas dei reagenti, proveniente dalla sezione II, raggiunge ed attraversa uno o più letti catalitici strutturati comprendenti un idoneo catalizzatore disposto su uno o più strati. I letti catalitici strutturati possono essere costituiti da reti catalitiche e/o da monoliti metallici o ceramici di differente natura. Sistemi catalitici strutturati di questo tipo, sono ad esempio descritti in: i) A. Cybulski and J. A. Mulijn, "Structured Catalysts and Reactors"; Series Chemical Industries, 2006, Vol. 110; Taylor and Francis CRC Press, ii) G. Groppi, E. Tronconi; "Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes, "Catalysis Today, Volume 105, Issues 3-4, 15 August 2005, Pages 297-304.

Gli strati di catalizzatore debbono essere attraversati dalla miscela dei reagenti con tempi di

contatto molto ridotti, compresi tra 0.01 e 100 ms e preferibilmente tra 0.1 e 10 ms, in modo da promuovere progressivamente le reazioni di ossidazione parziale catalitica (eq. [6]) ed evitare che la forte esotermicità dei processi chimici di ossidazione totale (eq. [7]), competitivi con i processi di ossidazione parziale, possa determinare la retro-propagazione delle reazioni nella miscela dei reagenti. Tale retro-propagazione determinerebbe l'instaurarsi di processi di fiamma che causerebbero perdite di selettività complessiva della reazione e formazione di residui carboniosi.



I bassi tempi di contatto permettono, inoltre, un consumo graduale dell'ossigeno durante il passaggio della miscela di reagenti da uno strato catalitico al successivo. Questa configurazione della sezione di reazione e, in particolare, la presenza di catalizzatori strutturati consentono di parzializzare la corrente ossidante sui vari strati di catalizzatore, modulando così l'innalzamento della temperatura nella miscela di reazione e favorendo

l'evaporazione dei composti idrocarburici alto-bol-
lenti piuttosto che la loro decomposizione termica.
Sul letto catalitico, alle suddette condizioni, la
miscela di reazione bi-fasica viene trasformata in
una miscela di prodotti di reazione i cui componenti
principali sono H_2 e CO ed i componenti minoritari
sono CO_2 , vapore e CH_4 . Questi accorgimenti
permettono al procedimento secondo la presente
invenzione di convertire cariche idrocarburiche
liquide anche contenenti alti quantitativi di
composti solforati e azotati in gas di sintesi con
ridotti consumi di ossigeno ed energetici.

Tra i letti catalitici strutturati utilizzabili
ai fini della presente invenzione è preferibile
utilizzare letti catalitici strutturati comprendenti
un supporto di tipo metallico, quali le reti
metalliche, le schiume metalliche, i monoliti a nido
d'ape metallici o altri monoliti ottenuti assemblando
fogli metallici corrugati.

Alcuni catalizzatori di questo genere sono già
utilizzati in processi industriali, quali i processi
di ossidazione dell'ammoniaca, di combustione
catalitica degli idrocarburi e, in particolare, i
processi di abbattimento del particolato nelle
emissioni dei motori a combustione interna,

l'abbattimento delle sostanze organiche volatili (VOC) prodotte in numerosi cicli di lavorazione industriale, di reazioni di water gas shift.

Leghe metalliche ampiamente utilizzate nei letti catalitici strutturati come supporto delle specie catalitiche attive sono le leghe ferritiche commercialmente definite "FeCralloy", che contengono ad esempio alluminio (0.5 - 12%), cromo (20%), ittrio (0,1 - 3%) e ferro o quelle che contengono alluminio (5,5%), cromo (22%), cobalto (0,5%) e ferro (vedi J. W. Geus, J. C. van Giezen, Catalysis Today, 1999, 47, 169-180). Queste leghe, passivate (ossidate superficialmente) con uno strato superficiale di ossido di alluminio e/o di altri sistemi ossidici (spesso vengono utilizzati quelli di Ce-Zr), possono subire ulteriori trattamenti di "washcoating" di diversa natura per migliorare l'ancoraggio delle specie catalitiche attive. Sui sistemi ossidici superficiali vengono inoltre generati i centri catalitici con diversi metodi noti all'esperto del ramo (per esempio per impregnazione con l'aggiunta di soluzioni di composti chimici). In particolare, le specie catalitiche che si sono dimostrate attive nel procedimento secondo la presente invenzione contengono i seguenti tipi di metalli di transizione:

Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ni, Fe, Co anche miscelati tra loro. Preferibilmente, l'attività catalitica viene ottenuta con l'utilizzo di sistemi di tipo bimetallico contenenti Rh-Ru, Rh-Ni, Rh-Fe, Rh-Co, Ru-Ni, Ru-Fe, Ru-Co, Ru-Au, Ru-Pt, Rh-Ir, Pt-Ir, Au-Ir e tri-metallico contenenti Rh-Ru-Ni, Ru-Au-Ni, Rh-Ru-Co, Rh-Ir-Ni, Rh-Au-Ir.

Un vantaggio importante offerto dai supporti di tipo metallico è la possibilità di variare la loro temperatura scaldandoli elettricamente. Il riscaldamento elettrico dei supporti metallici permette sia di avviare rapidamente le reazioni sia di variare la reattività dei singoli strati catalitici a parità di flusso e di composizione delle miscele dei reagenti. L'utilizzo di supporti metallici scaldati elettricamente permette, poi, di alimentare le miscele di reagenti a temperature relativamente basse, riducendo o evitando il rischio di reazioni di combustione substechiometrica nella sezione II di miscelazione e nebulizzazione.

Un ulteriore vantaggio dei supporti metallici che possono essere scaldati elettricamente è quello di poter rigenerare l'attività catalitica delle specie superficiali senza interrompere il processo di conversione. La rigenerazione del catalizzatore può

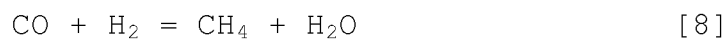
essere ottenuta scaldando elettricamente il supporto metallico ad una temperatura sufficiente per eliminare le sostanze che avvelenano il catalizzatore, promuovendone il desorbimento e la trasformazione chimica. Tali sostanze avvelenanti possono essere costituite da: i) composti solforati che sono instabili sulle superfici scaldate ad alta temperatura e/o ii) depositi carboniosi che si possono formare per decomposizione dei composti idrocarbureici in particolare quelli insaturi e/o alto-bollenti.

La sezione III può, inoltre, comprendere un letto catalitico finale, posto a valle dei precedenti, e di dimensioni più rilevanti rispetto a questi. Il letto catalitico finale viene attraversato dalla miscela dei prodotti di reazione comprendente H_2 e CO con tempi di contatto compresi tra 1 e 1000 ms, preferibilmente tra 10 e 100 ms. Quest'ultimo letto può essere costituito da un letto catalitico strutturato oppure da pellets di catalizzatore, quali ad esempio i pellets descritti in US 2005/0211604 A1. La funzione dell'ultimo letto catalitico è quella di completare i processi di ossidazione parziale e di migliorare la selettività verso la produzione di gas di sintesi mediante processi di SR, CO_2 Reforming e di WGS (eq. [1-3] della Tabella 1).

In una forma di realizzazione preferita del procedimento secondo la presente invenzione, l'ultimo letto catalitico può anche essere costituito da un sistema in grado di promuovere direttamente le reazioni di WGS.

Al termine della reazione di ossidazione parziale catalitica, all'uscita della sezione III, la miscela di prodotti di reazione contenente il gas di sintesi ha una temperatura massima di 1200°C, preferibilmente una temperatura massima di 1150°C.

Nella sezione IV il gas di sintesi proveniente dalla sezione III viene quindi convogliato velocemente verso una zona di scambio termico in cui subisce un processo di raffreddamento. Il raffreddamento deve essere rapido per evitare che si instaurino processi chimici indesiderati, quali la formazione di sostanze carboniose o di precursori di sostanze carboniose quali le molecole idrocarburiche insature, nella frazione idrocarburica non convertita. Anche il raffreddamento del gas di sintesi deve essere completato velocemente per evitare reazioni di metanazione [8] e reazioni di disproporzionamento del monossido di carbonio [9]:



Rispetto al processo di OP non catalitica il procedimento per produrre gas di sintesi e idrogeno attraverso l'ossidazione parziale catalitica di cariche idrocarburiche liquide qui descritto consente i seguenti vantaggi:

1) possibilità di controllare i picchi di temperatura all'interno dei reattori ($T_{\max}$ 1200°C, preferibilmente 1150°C, per il procedimento secondo presente invenzione contro i circa 2000°C dei processi di OP non catalitici);

2) possibilità di controllare cataliticamente la selettività delle reazioni verso i processi di ossidazione parziale (CO ed H_2), riducendo la formazione dei sottoprodotti (residui carboniosi e precursori insaturi dei residui carboniosi), inevitabili nei processi di combustione sub-stechiometrica in fase omogenea gassosa;

3) possibilità di ottenere temperature di uscita del gas di sintesi inferiori a 1200°C e preferibilmente inferiori a 1150°C

4) possibilità di variare sia la composizione sia il flusso della carica idrocarburica, nonché i flussi della corrente ossidante e del vapore.

Le possibilità incluse nei precedenti punti 1) e 3) consentono di ridurre fortemente le superfici di

scambio ed in alcuni casi di evitare l'utilizzo di forni di preriscaldamento dei reagenti con effetti rilevanti e favorevoli sui costi di investimento e sui consumi energetici. Queste superfici di scambio ed in particolare i forni di pre-riscaldamento costituiscono uno dei principali costi associati alla tecnologia di OP non catalitica.

Le possibilità incluse nei precedenti punti 2) e 3) consentono, invece, di ridurre i consumi di ossigeno e di semplificare i processi di trattamento del gas di sintesi prodotto (operazioni di raffreddamento, lavaggio, ecc.) che rappresentano le altre due principali voci di costo dei processi di OP non catalitica.

La possibilità inclusa nel precedente punto 4), infine, consente al sistema di conversione delle cariche idrocarburiche in gas di sintesi e quindi in idrogeno sia di variare la capacità produttiva dell' H_2 ($\pm$ 60-80%) sia di utilizzare diverse cariche idrocarburiche disponibili in raffineria senza richiedere rilevanti modifiche agli impianti esistenti.

Il procedimento secondo la presente invenzione, inoltre, consente di produrre gas di sintesi e quindi H_2 alternando l'utilizzo di gas naturale e di altre

correnti idrocarburiche gassose ad alcune cariche di raffineria, il cui sfruttamento oggi non è economicamente conveniente oppure è estremamente complesso dal punto di vista tecnico (es. LCO, HCO e DAO).

Il procedimento secondo la presente invenzione può essere vantaggiosamente impiegato per produrre gas di sintesi e quindi H_2 a partire dalle cariche idrocarburiche intermedie risultanti dalle lavorazioni del processo EST, le quali non possono essere normalmente utilizzate nei tradizionali processi di SR, OP non catalitico e ATR.

Esso consente anche di variare la produttività di H_2 per seguire le necessità delle operazioni di raffinazione, essendo in grado utilizzare i diversi flussi di carica ("streams") di raffineria disponibili, i quali subiscono una evoluzione temporale, in alcuni casi con caratteristiche cicliche durante l'anno.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per produrre gas di sintesi e idrogeno a partire da cariche idrocarburiche liquide, eventualmente anche miscelate con correnti idrocarburiche gassose, comprendente almeno le seguenti fasi operative:

1) nebulizzare/vaporizzare una corrente di una carica idrocarburica liquida costituita da uno o più dei seguenti idrocarburi:

- nafte,
- gasoli di varia natura, quali LCO, HCO e VGO,
- altri prodotti dei cicli di raffinazione e di up-grading del petrolio, quali i DAO,

- altri residui pesanti, ad una temperatura variabile da 50 a 500°C e ad una pressione compresa tra 2 e 50 atm, la nebulizzazione potendo avvenire anche con l'ausilio di un propellente gassoso, eventualmente addizionato di CO₂, scelto tra vapore e/o un idrocarburo gassoso e risultando nella formazione di una corrente idrocarburica liquida nebulizzata/vaporizzata;

2) miscelare la corrente idrocarburica liquida nebulizzata/vaporizzata proveniente dalla fase 1) con:

- a) una corrente ossidante, eventualmente

miscelata con vapore,

b) eventualmente, una corrente idrocarburica gassosa,

ad una temperatura variabile da 50 a 500°C e ad una pressione compresa tra 2 e 50 atm, con formazione di una miscela di reazione eventualmente bi-fasica liquido-gas;

3) fare fluire la miscela di reazione proveniente dalla fase 2) attraverso almeno un primo letto catalitico strutturato con formazione di una miscela di prodotti di reazione comprendenti H_2 e CO, detto letto catalitico strutturato comprendendo un catalizzatore di ossidazione parziale catalitica, disposto su uno o più strati, la miscela di reazione fluendo attraverso ciascuno strato con un tempo di contatto variabile da 0,01 a 100 ms, preferibilmente da 0,1 a 10 ms;

4) raffreddare la miscela di prodotti di reazione proveniente dalla fase 3).

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui la fase 1) è condotta ad una temperatura variabile da 100 a 400°C.

3. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni 1, 2 in cui la corrente ossidante è scelta tra una corrente di ossigeno, aria o aria arricchita

in ossigeno.

4. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 3 in cui la fase 2) è condotta ad una pressione superiore a 15 atm, preferibilmente superiore a 20 atm.

5. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 4 in cui il letto catalitico strutturato della fase 3) comprende inoltre:

- un supporto scelto fra rete metallica, schiuma metallica, monolite a nido d'ape metallico e/o monolite ottenuto assemblando fogli metallici corrugati,
- uno o più tipi di metalli di transizione scelti fra Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ni, Fe, Co e/o loro miscele.

6. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 5 comprendente inoltre la seguente fase operativa:

3a) fare fluire la miscela di prodotti di reazione comprendenti H_2 e CO proveniente dalla fase 3) attraverso un letto catalitico finale a riempimento differenziato, comprendente un catalizzatore in grado di promuovere il completamento delle reazioni di ossidazione parziale e le reazioni di steam reforming e/o CO_2 reforming con un tempo di contatto

variabile da 1 a 1500 ms, preferibilmente da 10 a 1000 ms, eventualmente seguito da un ulteriore catalizzatore in grado di promuovere e completare la reazione di water gas shift, ed inviare la miscela di prodotti di reazione risultante alla successiva fase 4).

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6 in cui il letto catalitico finale della fase 3a) è un letto catalitico strutturato o un letto catalitico comprendente un catalizzatore in forma di pellet.

8. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 7 in cui la corrente idrocarburica gassosa nella fase 2 è una corrente di un idrocarburo gassoso, eventualmente addizionato di CO₂, scelto fra metano, gas naturale, gas di raffineria, gas di spurgo dei processi di up-grading del petrolio, gas di petrolio liquefatto e/o loro miscele, preferibilmente scelto tra gas naturale, gas di raffineria, gas di spurgo dei processi di up-grading del petrolio e/o loro miscele.

9. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 8 in cui il propellente gassoso è un idrocarburo gassoso, eventualmente addizionato di CO₂, scelto fra gas naturale, gas di raffineria, gas di spurgo dei processi di up-grading del petrolio, gas di petrolio liquefatto e/o loro miscele,

preferibilmente gas naturale, gas di raffineria, gas di spurgo dei processi di up-grading del petrolio.

10. Apparecchiatura per realizzare il procedimento definito nella rivendicazione 1 comprendente almeno le seguenti sezioni:

I) una sezione di ingresso a cui sono alimentate correnti di reagenti liquide e gassose, detta sezione comprendendo un dispositivo per nebulizzare/vaporizzare le correnti liquide, detto dispositivo potendo, eventualmente, utilizzare vapore e/o una corrente idrocarburica gassosa come propellente;

II) una sezione di miscelazione comprendente una camera, di forma cilindrica o tronco-conica, per miscelare le correnti di reagenti in uscita dalla sezione I e formare una miscela di reazione eventualmente bi-fasica omogenea;

III) una sezione di reazione comprendente:

- uno o più letti catalitici strutturati comprendenti un catalizzatore di ossidazione parziale catalitica disposto su uno o più strati;

- dei mezzi di riscaldamento dei letti catalitici strutturati,

in cui la miscela di reazione in uscita dalla

fase II fluisce attraverso ciascuno strato del letto catalitico strutturato con un tempo di contatto variabile da 0,01 a 100 ms, preferibilmente da 0,1 a 10 ms, originando una miscela di prodotti di reazione;

IV) una sezione di raffreddamento dalla miscela di prodotti di reazione uscenti dalla sezione III).

11. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 10 in cui la sezione III comprende inoltre un letto catalitico finale differenziato in grado di promuovere il completamento delle reazioni di ossidazione parziale, le reazioni di steam reforming e/o CO₂ reforming e/o water gas shift.

12. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 11 in cui il letto catalitico finale è un letto catalitico strutturato oppure è un letto catalitico comprendente pellet di catalizzatore.

13. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 11 o 12 in cui il letto catalitico finale della sezione III è attraversato dalla miscela di prodotti in uscita dal primo letto catalitico, con un tempo di contatto variabile da 1 a 1500 ms, preferibilmente da 10 a 1000 ms.

14. Apparecchiatura secondo una qualunque delle

rivendicazioni da 10 a 13 in cui i letti catalitici strutturati comprendono inoltre un supporto scelto fra rete metallica, schiuma metallica, monolite a nido d'ape metallico e/o monolite ottenuto assemblando fogli metallici corrugati.

15. Apparecchiatura secondo una qualunque delle rivendicazioni da 10 a 14 in cui i letti catalitici strutturati che promuovono le reazioni di ossidazione parziale comprendono inoltre uno o più tipi di metalli di transizione scelti fra Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ni, Fe, Co e/o loro miscele.

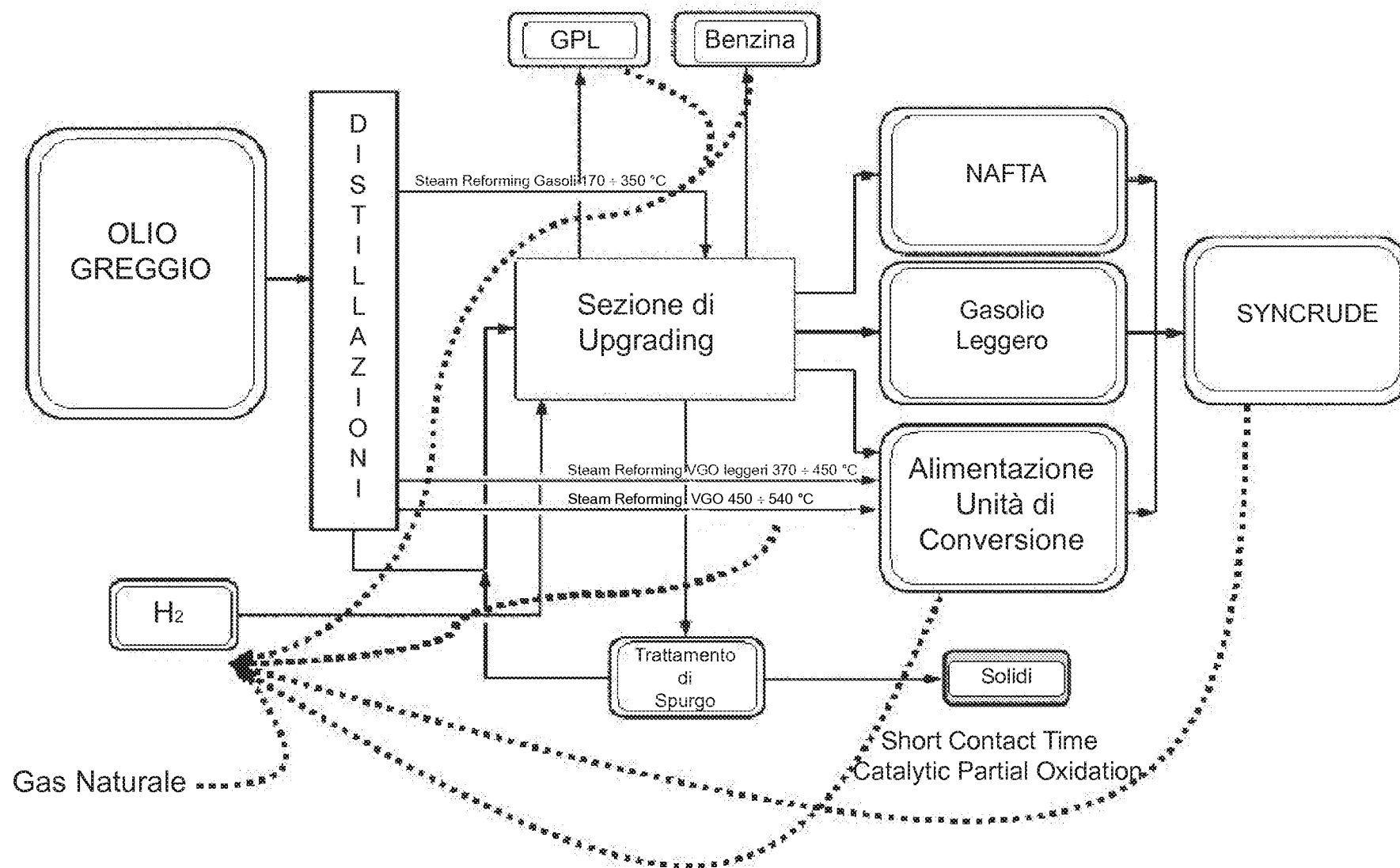
16. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 10 a 15 in cui i mezzi di riscaldamento dei catalizzatori strutturati della sezione III sono di tipo elettrico.

17. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 10 a 16 in cui le pareti della camera della sezione di miscelazione II sono rivestite con specie catalitiche attive in grado di catalizzare le reazioni di ossidazione parziale.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

DEG/LM

Fig. 1



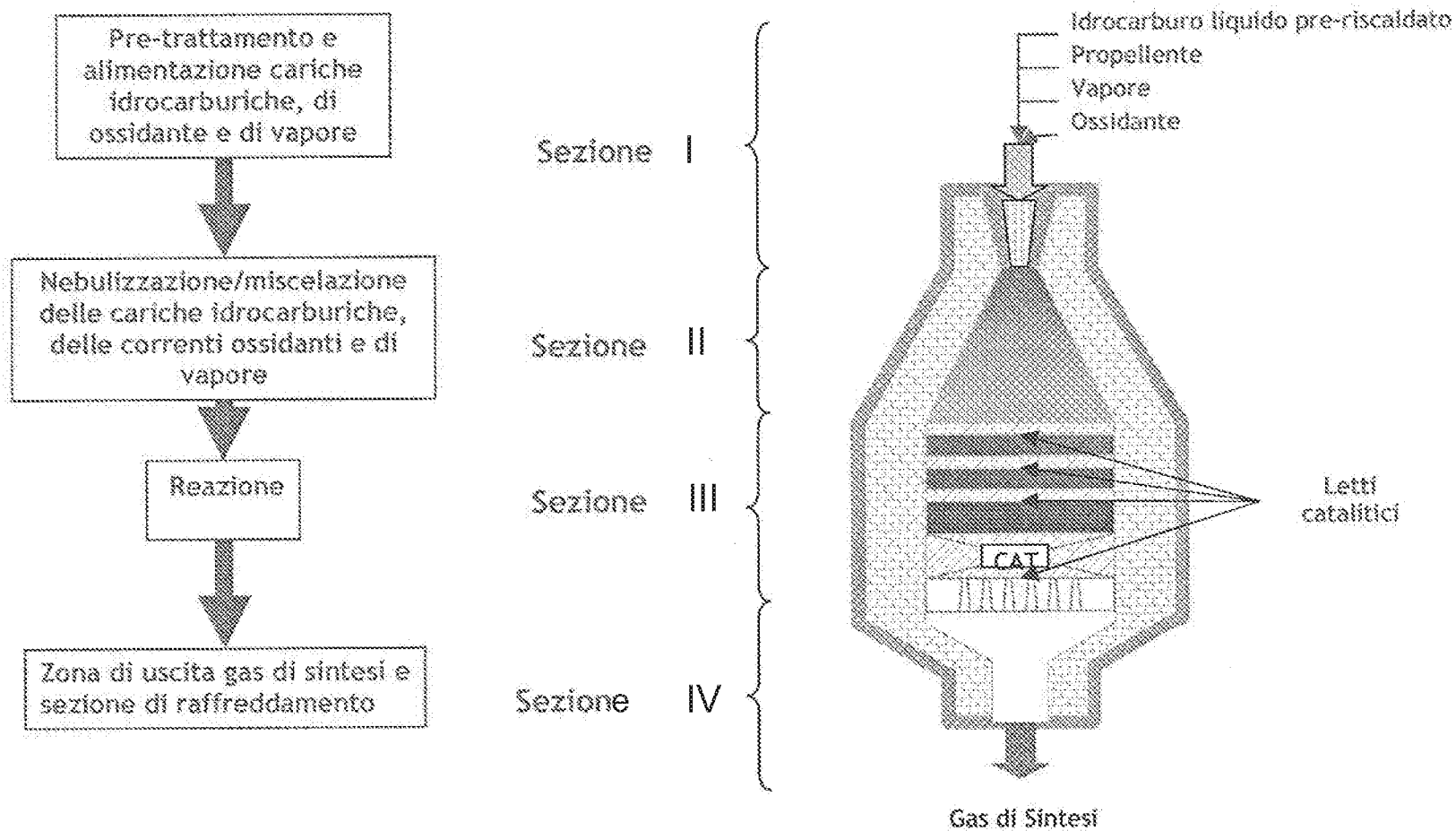


Fig. 2