



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900142966
Data Deposito	05/10/1990
Data Pubblicazione	05/04/1992

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	10	G		

Titolo

PROCEDIMENTO PER IL TRATTAMENTO DI TORBIDE DI RAFFINERIA
--

ENIRICERCHE S.p.A.

MILANO

* * *

5 OTT. 1990

2164 5A/90

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento per il trattamento di una torbida di raffineria, atto a ridurre il contenuto di acqua e specialmente di olio, e rendere il fango residuo scarsamente soggetto a fenomeni di eluizione dell'olio così da facilitarne lo smaltimento.

Nelle operazioni di raffineria, come distillazione del greggio, cracking catalitico, reforming, alchilazione e simili, vengono generate correnti acquose di scarico, che vengono usualmente sottoposte a trattamenti primari (decantazione e chiariflocculazione), e a trattamenti secondari (biologico a fanghi attivi). Le correnti di scarico così trattate sono le torbide di raffineria, cioè miscele di olio e di solidi dispersi in matrici acquose, il tutto stabilizzato dagli agenti tensioattivi presenti naturalmente nel greggio. I solidi sono generalmente di natura inorganica, come sabbia ed argilla e di natura organica, come asfalteni, coke, colonie microbiche derivanti dal trattamento di reflui con fanghi attivati, ecc. Una quota parte dell'acqua e degli oli presenti nella torbida viene generalmente separata con procedimenti meccanici

(filtrazione/centrifugazione). I residui di queste operazioni sono dei fanghi ricchi di acqua e con notevoli quantità di oli.

Questi fanghi possono essere sottoposti a trattamenti ossidativi e di incenerimento, oppure interrati in apposite discariche più o meno lontane dalla raffineria. In ogni caso lo smaltimento comporta un certo numero di problemi. Così i trattamenti di incenerimento possono dar luogo a fenomeni di polluzione atmosferica ed in ogni caso richiedono l'adozione di apparecchiature complesse e di difficile conduzione. Inoltre nel caso dello smaltimento in discarica, esiste il problema derivante dalla massa dei fanghi da trasportare, tenuto conto del fatto che il fango è composto principalmente da acqua. Altri problemi derivano dal contenuto d'olio nel fango da interrare e dalla attitudine dell'olio ad essere eluito dal fango, ciò che determina il tipo di discarica utilizzabile, tenuto conto dei problemi di inquinamento e dei regolamenti esistenti in materia.

Nella domanda di brevetto Europa pubblicazione N. 314.223 è descritto un procedimento nel quale un fango viene sottoposto ad estrazione con anidride carbonica, in condizione supercritiche, per separare una frazione liquida (acqua e idrocarburi) da un residuo smaltibile direttamente in discarica.

E' stato ora trovato, secondo la presente invenzione, che una modifica del pH della torbida originaria, mediante contatto con anidride carbonica gassosa, rende possibili dei sostanziali miglioramenti nella preventiva separazione di olio ed acqua dalla torbida stessa. E' stato inoltre trovato che il fango originato in questo trattamento può essere sottoposto ad estrazione con anidride carbonica, in condizioni supercritiche, per ridurre ulteriormente il contenuto di acqua ed olio. Su una tale base risulta possibile migliorare in modo notevole il recupero di olio da una torbida e scaricare fango residuo di volume ridotto e con scarsa attitudine alla eluizione dell'olio.

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda un procedimento per il trattamento di una torbida costituita essenzialmente da una emulsione del tipo olio in acqua contenente in sospensione solidi organici ed inorganici, caratterizzato dal fatto che:

- (a) si pone a contatto detta torbida con anidride carbonica per portarne il pH ad un valore acido e si provoca la separazione di una prima fase acquosa e di una prima fase oleosa da un fango;
- (b) si sottopone il fango da (a) ad estrazione con anidride carbonica, in condizioni supercritiche, per separare una seconda fase acquosa ed una seconda fase

oleosa da un fango residuo;

(c) si recuperano le fasi acquose ed oleose e si scarica il fango residuo da (b).

Le torbide che vengono trattate secondo il procedimento della presente invenzione, sono essenzialmente costituite da una emulsione del tipo olio in acqua, con un contenuto d'acqua normalmente superiore a 50% in peso, che contiene in sospensione solidi di natura organica ed inorganica. Tipicamente queste torbide hanno un pH neutro o circa neutro e contengono 3-12% in peso di olio, 88-96% in peso di acqua e 1-3% in peso di solido.

Secondo la presente invenzione, nello stadio (a) del procedimento, la torbida viene posta a contatto con anidride carbonica gassosa per portarne il pH ad un valore acido e tipicamente nell'intervallo da circa 4,4 a circa 6,5. Nella forma preferita di attuazione la torbida viene saturata con anidride carbonica alla temperatura e pressione ambiente, così da abbassare il pH a valori dell'ordine di 6,2-6,4. E' tuttavia possibile ottenere valori inferiori del pH operando sotto pressione di anidride carbonica, ad esempio fino a circa 25 bar. Questo trattamento con anidride carbonica consente di destabilizzare l'emulsione, rendendo più agevole la separazione dalla torbida di una prima fase

oleosa, di una prima fase acquosa e di un fango. Questa separazione può essere convenientemente effettuata tramite centrifugazione.

Secondo il procedimento della presente invenzione il fango originato nello stadio (a) viene sottoposto ad estrazione con anidride carbonica, in condizioni supercritiche, per provocare la separazione di una ulteriore quantità di olio e di acqua. Con condizioni supercritiche si intende che si opera a temperature superiori al valore critico (31°C) e a pressioni pari o superiori al valore critico (73,8 bar) dell'anidride carbonica. Normalmente la pressione viene scelta in funzione della temperatura di lavoro, in modo tale che la densità dell'anidride carbonica supercritica sia tale da fornire un valore del parametro di solubilità (misura dell'affinità del solvente nei confronti di un generico composto apolare) prossimo a quello dell'olio da estrarre. In particolare l'intervallo di temperature nel quale si opera varia da 32° a 120°C e preferibilmente da 35 a 90°C e le corrispondenti pressioni possono variare da 73,8 bar a 500 bar e preferibilmente da 100 a 350 bar. In pratica il fango proveniente da (a) viene caricato in un estrattore e attraverso il fango, viene fatta fluire anidride carbonica in condizioni supercritiche. In questo modo l'anidride carbonica

estrae acqua ed olio dal fango e la corrente di uscita dall'estrattore viene inviata ad un separatore, operante in condizioni diverse da quelle supercritiche, nel quale si libera l'anidride carbonica e si separano l'acqua e l'olio in forma liquida. Nel separatore si verifica smiscelazione spontanea con separazione di una fase acquosa e di una fase oleosa che vengono recuperate.

Mediante il procedimento della presente invenzione risulta possibile realizzare disoleazioni della torbida tipicamente dell'ordine di 70% rispetto al peso dell'olio, con riduzioni del peso di oltre il 70% della torbida iniziale. E' rimarchevole il fatto che il procedimento secondo la presente invenzione non introduce sostanze chimiche estranee, in quanto l'anidride carbonica può essere recuperata in modo sostanzialmente completo dagli effluenti del trattamento stesso.

La figura 1 delle tavole di disegno riporta uno schema a blocchi relativo al trattamento delle torbide secondo la presente invenzione. La figura 2 riporta uno schema a blocchi relativo al trattamento delle torbide secondo una realizzazione tipica della tecnica nota.

Negli esempi sperimentali che seguono viene utilizzata una torbida avente un pH di 6,96 e contenente 87,9% in peso di acqua, 8,8% in peso di olio e 3,3% in

peso di solidi. Il contenuto d'acqua viene determinato tramite analisi Marcusson ed il valore viene confermato tramite analisi calorimetrica effettuata al DSC (Differential Scanning Calorimeter) condotto con un gradiente della temperatura di 1°C/ minuto da -100 a 500 gradi C. Il picco di fusione a 0°C consente di valutare il contenuto d'acqua.

La determinazione dell'acqua, degli idrocarburi basso e medio bollenti e dei solidi organici viene inoltre effettuata tramite analisi termogravimetrica sotto azoto a temperature da 26 a 800°C, con un gradiente della temperatura di 3°C/minuto e riscaldando successivamente in aria fino a 900°C, con un gradiente di 50°C/minuto.

Esempio 1.

Un campione di torbida, avente le caratteristiche riportate nella descrizione, viene sottoposto a centrifugazione in una centrifuga di laboratorio azionata 2.500-3.000 giri/minuto per 5 minuti, così da separare una fase acquosa, una fase oleosa ed un fango. La prova viene eseguita sulla torbida tal quale avente pH 6,96 (prova 1); sulla torbida saturata con anidride carbonica alla pressione atmosferica con pH 6,3 (prova 2); e sulla torbida alla quale è stato aggiunto acido solforico concentrato fino a portare il pH a 4,0 (prova 3).

Le prove vengono effettuate alla temperatura ambiente (20-25°C). Le prove 2 e 3 sono di confronto. Nella tabella I viene riportata la distribuzione, in percento in peso, delle fasi acquosa, oleosa e del fango nelle tre prove di centrifugazione. Nella tabella II viene riportata la composizione del fango, in percento in peso, separato nelle tre prove ed il rapporto olio/solido nel fango. Nella tabella III vengono riportati i valori della riduzione del peso della torbida e della disoleazione, espressi in percento in peso, ottenuti nelle tre prove. Rispetto alla centrifugazione condotta al pH naturale (prova 1), nelle prove 2 e 3 si realizza una riduzione in peso e una disoleazione della torbida molto più accentuate, ed il fango prodotto ha un rapporto olio/solido sensibilmente più basso.

Tabella I

(Ripartizione della torbida dopo centrifugazione)

Prova	1	2	3
-----	----	----	----
fase acquosa	51,5	58,2	53,3
fase oleosa	11,3	14,0	18,2
fase fango	37,2	27,8	28,5

Tabella II

(Composizione del fango)

Prova	1	2	3
-------	---	---	---

-----	----	----	----
olio	16	11,9	12
acqua	79	77,5	76
solido	6	10,6	12
rapporto olio/fango	2,7	1,1	1,0

Tabella III

(Riduzione in peso e disoleazione della torbida)

Prova	Riduzione peso	Disoleazione
-----	-----	-----
1	62,8	32,4
2	72,2	62,4
3	71,5	61,1

Esempio 2.

Facendo riferimento alla figura 1 delle tavole di disegno, 100 parti in peso della torbida avente le caratteristiche riportate nella descrizione vengono caricati nel recipiente (A) tramite la linea (1) e la torbida viene saturata con anidride carbonica, alimentata tramite la linea (2). Nel recipiente (A) si opera alla temperatura ambiente (20-25°C) ed alla pressione di 1 kg/cm², ottenendo una torbida con pH 6,3, che viene alimentata alla centrifuga (B) tramite la linea (3). La torbida viene centrifugata per circa 5 minuti a 2.500-3.000 giri/minuto e si recuperano 58,2 parti in peso di una prima fase acquosa (linea (4)), 14,0 parti

in peso di una prima fase oleosa (linea (5)) e 27,8 parti in peso di un primo fango (linea (6)), così costituito: 3,3 parti di olio, 21,5 parti di acqua e 3,0 parti di solido. Il fango viene sottoposto ad estrazione nell'estrattore (C) con anidride carbonica alimentata tramite la linea (7). In particolare nell'estrattore (C) si opera in condizioni supercritiche, con una temperatura di 40°C e con una pressione di 150 bar, alimentando, in un tempo di 2 ore, 36,6 parti in peso di anidride carbonica per parte in peso di carica. Alla fine di questo trattamento dall'estrattore (C) vengono separate una seconda fase oleosa ed una seconda fase acquosa, per un totale di 5,2 parti, che vengono asportate dall'anidride carbonica scaricata nella linea (8) e 22,6 parti in peso di un secondo fango (linea (9)). Questo secondo fango contiene 2,6 parti di olio, 17,0 parti di acqua e 3,0 parti di solidi.

Pertanto la disoleazione totale della torbida è pari a 70,4% in peso rispetto al peso dell'olio inizialmente presente e la riduzione in peso della torbida è pari a 77,4% rispetto al peso iniziale.

Sul secondo fango vengono eseguite le prove normalizzate di eluizione con acqua e acido acetico (pH circa 5), secondo il Saggio di Cessione con Acido

Acetico 0,5M, Quaderni Istituto Ricerche sulle Acque 64, Vol.3, Metodi Analitici per i Fanghi, gennaio 1985. Il valore degli idrocarburi totali eluiti risulta pari a 1,2 ppm (9,0 ppm base secca).

Esempio 3 (confronto).

A scopo di confronto, viene eseguita una prova di trattamento della torbida operando secondo la tecnica nota. Più in particolare facendo riferimento alla figura 2 delle tavole di disegno, 100 parti in peso di una torbida contenente 94,4% in peso di acqua, 3,3% in peso di olio e 2,1% in peso di solidi, vengono alimentati, tramite la linea (10) al dispositivo filtrante (D). Dal filtro vengono scaricate 85 parti in peso di acqua (linea (11)) e 15 parti in peso (linea (12)) di una torbida concentrata che viene alimentata all'estrattore (E) unitamente ad anidride carbonica (linea (13)). Nell'estrattore (E) si opera in condizioni supercritiche, ad una temperatura di 40°C e con una pressione di 150 bar, alimentando, in un tempo di 2 ore, 34,3 parti in peso di anidride carbonica per parte in peso di carica. Alla fine di questo trattamento dall'estrattore (E) vengono separate una fase oleosa ed una fase acquosa, in quantità totale di 3,5 parti, che vengono scaricate con l'anidride carbonica (linea (14)), ed un fango (linea (15)) contenente 1,4 parti di

olio, 8,3 parti di acqua e 1,8 parti di solidi.

Pertanto la disoleazione della torbida è pari a 57,6% in peso rispetto al peso dell'olio inizialmente presente e la riduzione in peso della torbida è pari a 88,5% rispetto al peso iniziale.

Sul fango vengono eseguite le prove normalizzate di eluizione riportate nell'esempio 2 e si determina un valore degli idrocarburi totali eluiti pari a 1,2 ppm (7,7 ppm base secca).

* * *

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per: il trattamento di una torbida costituita essenzialmente da una emulsione del tipo olio in acqua contenente in sospensione solidi organici ed inorganici, caratterizzato dal fatto che:

- (a) si pone a contatto detta torbida con anidride carbonica per portarne il pH ad un valore acido e si provoca la separazione di una prima fase acquosa e di una prima fase oleosa da un fango;

- (b) si sottopone il fango da (a) ad estrazione con anidride carbonica, in condizioni supercritiche, per separare una seconda fase acquosa ed una seconda fase oleosa da un fango residuo;

(c) si recuperano le fasi acquose ed oleose e si scarica il fango residuo da (b).

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la torbida è una emulsione del tipo olio in acqua, con un contenuto d'acqua superiore a 50% in peso ed è preferibilmente una torbida con pH neutro o circa neutro contenente 3-12% in peso di olio, 88-96% in peso di acqua e 1-3% in peso di solido.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (a) il pH della torbida viene portato ad un valore da circa 4,4 a circa 6,5.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto pH viene portato ad un valore di 6,2-6,4 mediante saturazione con anidride carbonica alla temperatura e pressione ambiente.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la separazione delle fasi acquosa e oleosa dal fango, nello stadio (a), viene effettuata tramite centrifugazione.

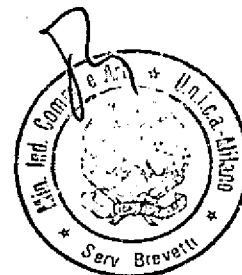
6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (b) si opera ad una temperatura da 32° a 120°C e preferibilmente da 35 a 90°C e ad una pressione da 73,8 a 500 bar e preferibilmente da 100 a 350 bar.

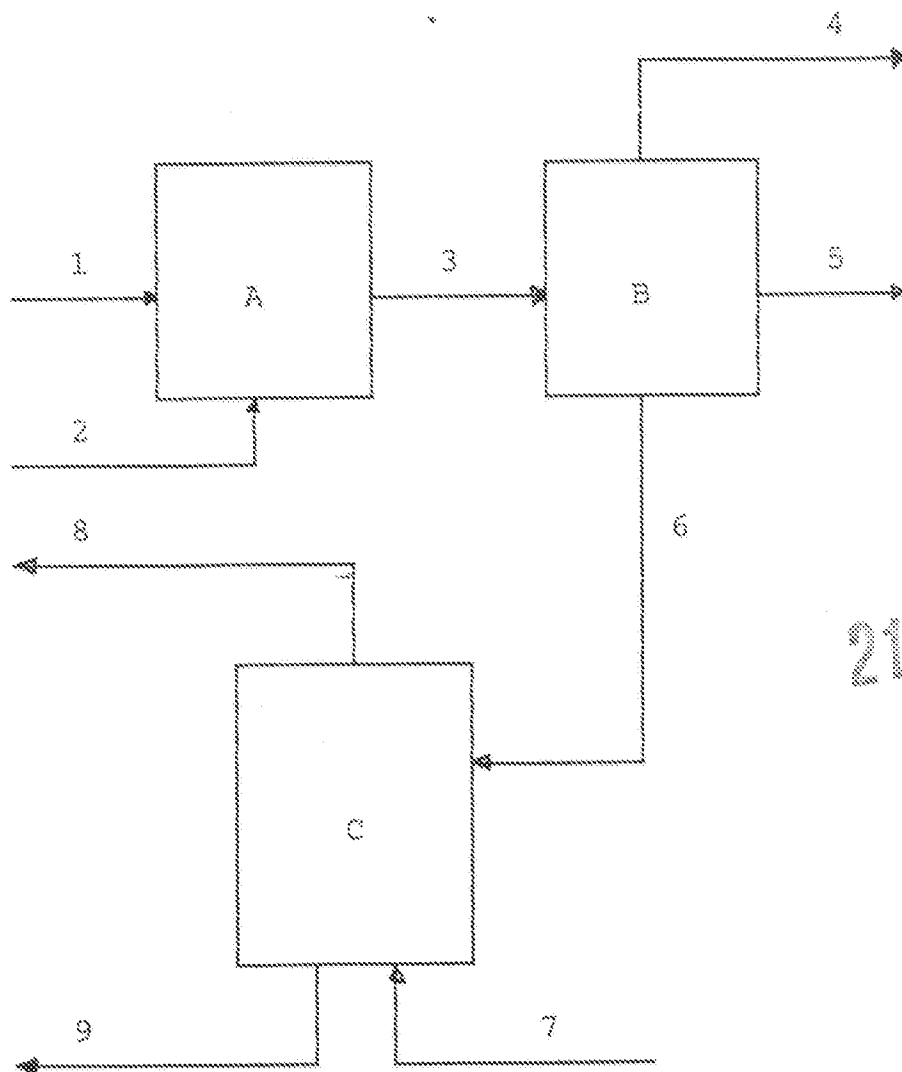
* * *

Il mandatario Dr. Carlo CIONI



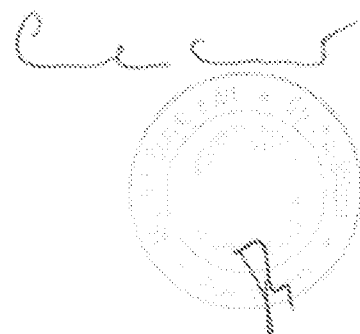
- 5 OTT. 1990





2164 5A/90

FIGURA 1



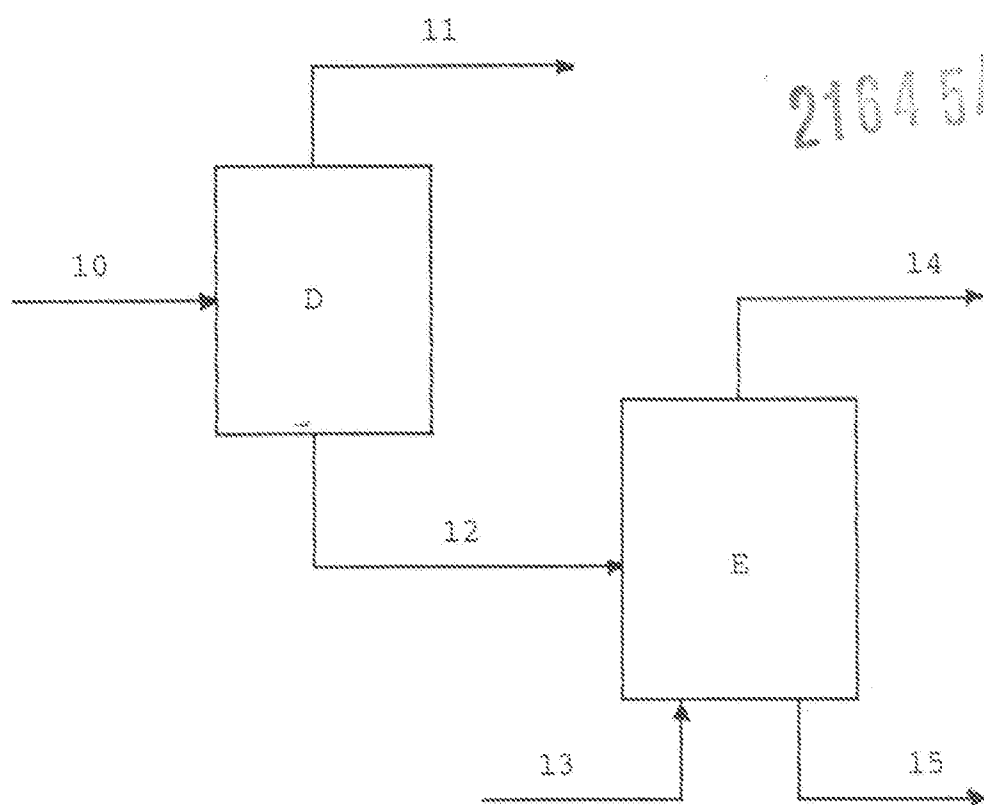


FIGURA 2

Handwritten signature

