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

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	**102012902086271**
Data Deposito	**24/09/2012**
Data Pubblicazione	**24/03/2014**

Classifiche IPC

Titolo

METODO ED IMPIANTO DI TRATTAMENTO DI REFLUI DI PROCESSO IN RAFFINERIE DI PETROLIO.

D E S C R I Z I O N E

dell'invenzione avente per titolo:

"Metodo ed impianto di trattamento di reflui di processo in raffinerie di petrolio"

della BERNARDINELLO ENGINEERING S.p.A. a Cadoneghe (Padova)

depositata il 24 settembre 2012 presso la Camera di Commercio dell'Industria, dell'Artigianato e dell'Agricoltura di Venezia.

La presente invenzione concerne un metodo ed un impianto di trattamento di reflui di processo in raffinerie di petrolio.

Nelle raffinerie di petrolio sono noti impianti di pretrattamento delle acque provenienti dalle lavorazioni e contenenti sostanze nocive e tossiche. Questi impianti di pretrattamento, che sono definiti SWS (Sour Water Stripper) consistono essenzialmente in sistemi di strippaggio a vapore. Le acque da questi provenienti vengono usualmente miscelate con le altre acque di scarico della raffineria e vengono avviate al trattamento dei reflui.

Queste acque provenienti dagli SWS, che in genere hanno una temperatura compresa tra 50 e 90°C, contengono numerose sostanze (in particolare fenoli, cianuri, ammine sostituite, ammoniaca, solfuri, ecc.) che sono tossiche per la carica batterica contenuta negli impianti di trattamento reflui e contengono inoltre sostanze (ad esempio il selenio) che non sono trattabili dagli stessi impianti e raggiungono pertanto i corpi idrici recettori.

E' anche noto di utilizzare le acque provenienti da SWS per trattamenti di desalinizzazione del grezzo che entra in raffineria: Si tratta peraltro di un'utilizzazione, al termine della quale comunque le acque vengono mescolate con le altre acque di scarico della raffineria e vengono avviate al trattamento dei reflui.

Un inconveniente dei noti metodi di trattamento delle acque provenienti da SWS consiste nella presenza in queste di inquinanti, che provocano perturbazioni all'impianto biologico, in quanto sono tossici per la massa batterica.

Un altro inconveniente consiste nella presenza nelle acque provenienti da SWS di parametri, che in certe condizioni (ad esempio per repentine

variazioni di concentrazione) possono precludere la funzionalità dell'impianto di trattamento reflui ed in particolare dell'impianto biologico.

Un altro inconveniente consiste in una notevole perdita di acqua di buona qualità che potrebbe essere facilmente recuperata.

Un altro inconveniente consiste nella presenza nell'acqua di scarico di inquinanti, che l'impianto di trattamento reflui ed in particolare l'impianto biologico non sono in grado di trattare od al più sono in grado di trattare in modo alquanto marginale.

Scopo dell'invenzione è di proporre un metodo di trattamento delle acque provenienti da SWS di una raffineria, in grado di eliminare tutti gli inconvenienti ora indicati.

In particolare, scopo dell'invenzione è di proporre un metodo di trattamento delle acque provenienti da SWS, in grado di separare dal refluo tutti gli inquinanti presenti e di recuperare acqua demineralizzata e calore.

Altro scopo dell'invenzione è di proporre un impianto per attuare il metodo.

Questi scopi ed altri che risulteranno dalla descrizione che segue sono raggiunti, secondo l'invenzione, con un metodo di trattamento di reflui di processo in raffinerie di petrolio secondo la rivendicazione 1.

Sempre secondo l'invenzione il metodo può essere attuato in un impianto secondo la rivendicazione 17.

La presente invenzione viene qui di seguito ulteriormente chiarita in una sua preferita forma di pratica realizzazione, riportata a scopo puramente esemplificativo e non limitativo con riferimento all'allegato disegno raffigurante uno schema a blocchi del metodo secondo l'invenzione.

Come si vede dal disegno, il metodo secondo l'invenzione è applicabile a reflui, provenienti da unità SWS di una raffineria di petrolio e comprende una serie di fasi essenziali, che a seconda dei casi possono essere integrate con fasi preferenziali destinate ad adattare il metodo stesso a differenti caratteristiche del refluo da trattare, a sua volta legato alla raffineria e più particolarmente alla tipologia di grezzi che questa tratta ed alle sue caratteristiche impiantistiche.

Il refluo da trattare 2, proveniente in pressione da SWS, in genere ad una temperatura compresa tra 50 e 90°C viene dapprima addizionato di un ossidante 4 (ipoclorito di sodio, ipoclorito di calcio, acqua ossigenata, permanganato di potassio, biossido di cloro, cloro gas, ozono e suoi derivati) per ossidare una parte delle sostanze organiche ed inorganiche contenute nel refluo stesso, con il duplice vantaggio di rimuovere certe sostanze inorganiche e di ridurre il COD dovuto alle sostanze organiche. Pur non essendo essenziale questa fase di addizione del refluo di un ossidante, essa appare comunque vantaggiosa per quanto sopra esposto.

Successivamente il refluo, eventualmente addizionato dell'ossidante, viene sottoposto a filtrazione meccanica in un filtro fisico 6 (a sabbia, autopulente), e poi viene raffreddato in uno scambiatore termico 8 con acqua demineralizzata, vantaggiosamente costituita, come meglio si vedrà in seguito, dalla stessa acqua demineralizzata ottenuta con il metodo secondo l'invenzione. In realtà la fase di raffreddamento non è essenziale, ma viene vantaggiosamente effettuata al duplice scopo di recuperare calore utilizzabile e di rendere compatibile la sua temperatura con la tecnologia adottata nelle fasi di trattamento a valle. In particolare, se nella successiva fase di degasazione o decarbonatazione vengono usate membrane di gas-permeabili,

la temperatura massima ammissibile per il refluo è consigliabile non superi i 45°C e preferibilmente i 35°C. Se invece nella fase di degasazione o decarbonatazione non si usano membrane di gas-permeabili ma stripper ad aria, il raffreddamento del refluo non appare necessario a questo fine. L'invenzione prevede anche, in forma alternativa, di ossidare il refluo dopo la fase di raffreddamento anziché prima della fase di filtrazione.

Successivamente il refluo viene stoccato in un serbatoio 10 od in un bacino di capacità tale da permettere il recupero di acqua parzialmente trattata dalla sezione a valle. Ciò in quanto alcune delle sezioni successive dell'impianto svolgono fasi, nelle quali vengono prodotte acque di qualità non sempre rispondenti alle specifiche. In questo caso il serbatoio consente di stoccare queste acque e di trattarle anziché scaricarle.

Il refluo ossidato e stoccato viene poi inviato ad una batteria di filtri 12 contenenti una sostanza adsorbente (carbone attivato, antracite, polimeri adsorbenti) in grado di rimuovere tracce di sostanze organiche di dimensioni elevate o che siano nocive alle tecnologie applicate nelle sezioni a valle.

A valle dell'adsorbente può essere vantaggiosamente dosata una sostanza riducente 14 (bisolfito di sodio, solfiti, anidride solforosa, ecc.) per neutralizzare l'eventuale ossidante residuo. Più particolarmente l'addizione della sostanza riducente è legata alla natura della sostanza adsorbente utilizzata: se si utilizza una sostanza adsorbente riducente (carbone attivato od antracite) non serve addizionare alcuna altra sostanza riducente, mentre se si utilizza una sostanza adsorbente non riducente (polimeri adsorbenti) la sostanza riducente dovrà necessariamente essere addizionata.

L'acqua di lavaggio dei filtri adsorbenti 12 viene poi inviata al serbatoio di stoccaggio 10 per essere successivamente riprocessata.

A valle di questa fase di pretrattamento è prevista una fase di demineralizzazione a scambio ionico. Essa viene svolta in un'unità di demineralizzazione 16, che comprende quattro successive sezioni e più particolarmente:

- una sezione cationica 18,
- una sezione degasante 20,
- una sezione anionica 22,
- una sezione di raffinazione (polishing) 24.

La sezione cationica 18 a sua volta comprende due unità cationiche 18',18" collegate in serie, le quali possono contenere, a seconda delle caratteristiche del refluo da trattare, due distinte resine oppure la stessa resina.

Nel caso le due unità cationiche 18',18" contengano due resine differenti, la prima unità 18' contiene resine cationiche deboli o forti macroporose o gelulari, mentre la seconda unità 18" contiene resine cationiche forti macroporose o gelulari. In ogni caso è prevista una rigenerazione delle resine, e questa avviene in senso inverso all'esercizio (controcorrente) e cioè dapprima nella seconda unità 18" e successivamente nella prima 18'.

Le due unità cationiche 18',18" possono essere fisicamente separate e collegate da tubazioni, o possono essere installate nella stessa colonna e la rigenerazione delle resine può essere effettuata indifferentemente con acido cloridrico, con acido solforico o con acido nitrico.

L'eluato ottenuto dalla rigenerazione delle resine viene separato in frazioni in base alla conducibilità residua e, in funzione delle caratteristiche specifiche, può essere avviato al recupero nel serbatoio 10 e

successivamente riprocessato, oppure allo smaltimento tal quale, oppure alla successiva concentrazione in un evaporatore/concentratore 26.

La sezione degasante 20 dell'unità di demineralizzazione a scambio ionico 16 ha lo scopo di rimuovere le sostanze volatili che potrebbero costituire carico ionico da trattare nelle successive fasi. In particolare la sezione degasante 20 può essere costituita da una colonna di stripping con aria oppure su membrane permeabili ai gas. In entrambi i casi l'aria strippata potrà essere post trattata, per ragioni di sicurezza, prima di essere emessa in atmosfera. Il post trattamento consiste preferibilmente in abbattimento mediante scrubber 28, utilizzante una sostanza alcalina, ad esempio idrato di sodio. Lo scrubber 28 può essere vantaggiosamente alimentato con una sostanza alcalina, ad esempio idrato di sodio vergine oppure ottenuto per rigenerazione dalla sezione anionica 22 dell'unità di demineralizzazione 16.

La sezione anionica 22 comprende due unità anioniche separate 22',22", che possono contenere due distinte resine oppure la stessa resina, in relazione alle caratteristiche del refluo da trattare.

Nel caso le due unità anioniche 22', 22" contengano due distinte resine, la prima unità 22' può contenere resine anioniche deboli o forti macroporose o gelulari, mentre la seconda unità 22" può contenere resine anioniche forti macroporose o gelulari. Anche in questo caso, come nel caso della sezione cationica 18, la rigenerazione delle resine avviene in senso inverso all'esercizio (controcorrente) e cioè dapprima nella seconda unità 22" e successivamente nella prima 22'. Inoltre le due unità 22',22" possono essere fisicamente separate e collegate da tubazioni oppure installate nella stessa colonna.

La rigenerazione può essere effettuata indipendentemente con idrato di sodio, con idrato di potassio o con ammoniaca.

L'eluato ottenuto dalla rigenerazione delle resine viene separato in frazioni in base alla conducibilità residua ed in funzione delle caratteristiche specifiche per essere avviato al recupero nel serbatoio 10 e successivamente riprocessato, oppure allo smaltimento tal quale, oppure alla successiva concentrazione nell'evaporatore/cristallizzatore 26.

La sezione di raffinazione 24 dell'unità di demineralizzazione a scambio ionico 12 ha la funzione di costituire una barriera finale nella filiera di trattamento, in grado di garantire che tutti i parametri rientrino nei limiti previsti. In particolare vengono controllati la conducibilità ed il contenuto di silice, di selenio, di arsenico e di vanadio.

Questa sezione di raffinazione 24 può essere costituita da un'unità a scambio ionico denominata a letto misto oppure da un'unità denominata selettiva o da un insieme delle due.

L'unità a letto misto è costituita da una miscela di resina di scambio ionico cationica, miscelata in adeguate proporzioni con resina di tipo anionico. Prima che venga effettuata la rigenerazione delle resine, esse vengono separate tra loro sfruttando le diverse densità e quindi fatte attraversare da soluzioni acide ed alcaline esattamente come previsto per le resine della sezione a monte.

L'unità selettiva viene utilizzata in particolare per la rimozione di selenio, di arsenico e di vanadio ed utilizza materiali in grado di fissare queste sostanze in modo selettivo mediante siti attivi presenti nei materiali stessi. In particolare può essere utilizzato il biossido di manganese attivato di origine

naturale (pirolusite) oppure uno dei materiali denominati GFH (Granulated Ferric Hydroxide) o GEH (nome commerciale).

Con un impianto sperimentale realizzato ed utilizzato in base ai principi della presente invenzione sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- produzione di acqua demineralizzata da reflui di SWS 92-97%.
  L'acqua demineralizzata può poi essere utilizzata per sottrarre calore al refluo che proviene dagli SWS,
- rimozione di ammoniaca e di Selenio >99%,
- segregazione e recupero eluati ammoniacali >98%,
- riduzione del carico organico (COD) >90%,
- basso costo dell'impianto e di esercizio.

Grazie all'invenzione possono essere raggiunti i seguenti obiettivi:

- recupero del calore residuo per riscaldamento dell'acqua demineralizzata prodotta o già stoccata in un serbatoio finale,
- separazione di alcune sostanze organiche (contenenti azoto o non) nell'unità di adsorbimento,
- separazione dei cationi dell'ammoniaca e delle ammine e loro segregazione in un concentrato acido,
- separazione degli anioni del selenio, del vanadio, dell'arsenico, di una parte del COD e dell'azoto organico e loro segregazione in un concentrato alcalino,
- concentrazione di una o più soluzioni fino ad ottenere un solido smaltibile secondo le norme di legge,
- produzione di acqua demineralizzata con caratteristiche compatibili con l'alimentazione di caldaie industriali.

La presente invenzione è stata illustrata in una sua preferita forma di pratica realizzazione ma si intende che varianti esecutive potranno ad essa in pratica apportarsi senza peraltro uscire dall'ambito di protezione del presente brevetto per invenzione industriale.

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Metodo di trattamento di reflui di processo in raffinerie di petrolio caratterizzato dal fatto di comprendere in sequenza le seguenti fasi:

- filtrazione meccanica del refluo proveniente da SWS,
- adsorbimento delle sostanze organiche presenti nel refluo e potenzialmente nocive per le tecnologie applicate nelle fasi successive,
- demineralizzazione a scambio ionico del refluo.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto di comprendere una fase di raffreddamento del refluo, successiva alla fase di filtrazione meccanica.

3. Metodo secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto di comprendere una fase di raffreddamento del refluo con acqua demineralizzata.

4. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di comprendere una fase di ossidazione del refluo.

5. Metodo secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la fase di ossidazione precede la fase di filtrazione meccanica.

6. Metodo secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la fase di ossidazione segue la fase di raffreddamento.

7. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la fase di adsorbimento delle sostanze organiche presenti nel refluo viene effettuata mediante una batteria di filtri (12) contenenti almeno una sostanza adsorbente.

8. Metodo secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che si sottopongono a lavaggio detti filtri (12) e si riprocessa poi detta acqua di lavaggio.

9. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la fase di demineralizzazione è preceduta da una fase di riduzione delle sostanze ossidanti eventualmente presenti nel refluo.

10. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che nella fase di demineralizzazione si rigenera il refluo, già sottoposto ad adsorbimento delle sostanze organiche, per passaggio attraverso almeno una sezione cationica (18), una successiva sezione degasante (20), almeno una sezione anionica (22) ed una sezione finale di raffinazione (24).

11. Metodo secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che si sottopone a rigenerazione le resine cationiche contenute nella sezione cationica e le resine anioniche contenute nella sezione anionica e si sottopone poi l'eluato ottenuto da detta rigenerazione a concentrazione prima dello smaltimento.

12. Metodo secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che si effettua la degasazione per strippaggio con aria.

13. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che si effettua la degasazione su membrane permeabili ai gas.

14. Metodo secondo la rivendicazione 12 o 13 caratterizzato dal fatto che si effettua un post trattamento di abbattimento dell'aria strippata mediante scrubber (28) con utilizzazione di una sostanza alcalina.

15. Metodo secondo la rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto che la sostanza alcalina utilizzata nello scrubber (28) è ottenuta per rigenerazione dalla sezione anionica (22) dell'unità di demineralizzazione.

16. Metodo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che al termine delle fasi di raffreddamento e/o di adsorbimento e/o di una o più delle fasi che nell'insieme danno luogo alla demineralizzazione del refluo, questo viene sottoposto a stoccaggio e successivamente viene riprocessato.

17. Impianto di trattamento di reflui di processo in raffinerie di petrolio caratterizzato dal fatto di comprendere:

- un filtro meccanico (6) del refluo proveniente da SWS,
- un'unità di adsorbimento (12) delle sostanze organiche presenti nel refluo,
- un'unità di demineralizzazione (16) a scambio ionico del refluo.

18. Impianto secondo la rivendicazione 17 caratterizzato dal fatto di comprendere, a valle di detto filtro meccanico (6), un'unità di raffreddamento (8) del refluo con acqua demineralizzata.

19. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di comprendere, a monte di detto filtro meccanico (6) o valle di detta unità di raffreddamento (8), mezzi di addizione di ossidante (4).

20. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che detta unità di adsorbimento comprende una batteria di filtri (12) contenenti una sostanza adsorbente.

21. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di comprendere mezzi per riprocessare nell'impianto stesso l'acqua di lavaggio di detti filtri (12).

22. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di comprendere, a monte di detta unità di demineralizzazione (16), un dosatore (14) di una sostanza riducente degli ossidanti presenti nel refluo.

23. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta unità di demineralizzazione (16) comprende almeno una sezione cationica (18), una sezione degasante (20), almeno una sezione anionica (22) ed una sezione di raffinazione (24).

24. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta sezione cationica (18) e/o anionica (22) comprende due unità cationiche (18',18") e/o anioniche (22', 22") collegate in serie e contenenti ciascuna una resina.

25. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che un'unità cationica (18') e/o anionica (22') contiene resine cationiche e/o anioniche deboli o forti macroporose o gelulari mentre l'altra unità cationica (18") e/o anionica (22") contiene resine cationiche e/o anioniche forti macroporose o gelulari.

26. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la sezione degasante (20) è costituita da una colonna di stripping con aria.

27. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la sezione degasante (20) è costituita su membrane permeabili ai gas.

28. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di comprendere, a valle di detta sezione degasante (20), uno scrubber (28) utilizzante una sostanza alcalina.

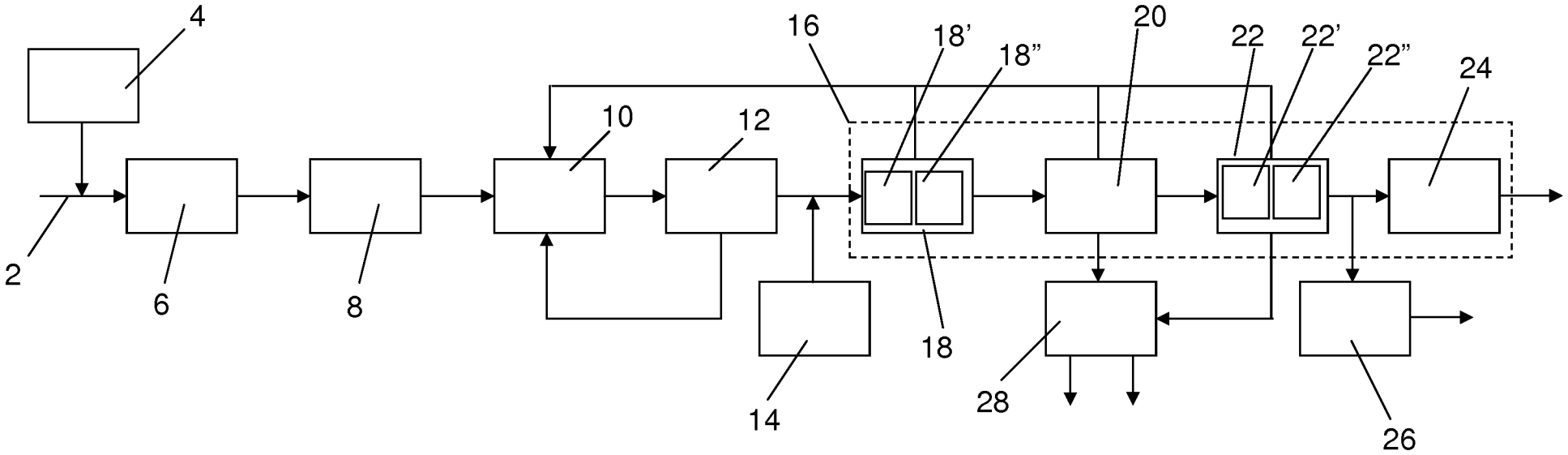
29. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che detta sezione di raffinazione (24) comprende almeno una tra un'unità costituita da una miscela di resina di scambio ionico

cationica con resina di tipo anionico, ed un'unità costituita da materiali aventi siti attivi in grado di fissare in modo selettivo le sostanze da rimuovere.

30. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di comprendere, a valle di detta sezione cationica (18) e/o anionica (22), un evaporatore/cristallizzatore (26).

31. Impianto secondo una o più delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di comprendere un serbatoio di stoccaggio (10) a valle di detta unità di raffreddamento (8) e/o di detta unità di adsorbimento (12) e/o di una delle sezioni (18, 20, 22, 24) dell'unità di demineralizzazione (16).

p.i. della BERNARDINELLO ENGINEERING S.p.A.

Dr. Ing. Paolo Piovesana

p.i. della BERNARDINELLO ENGINEERING S.p.A.
Dr. Ing. Paolo Piovesana