



**Assinado
Digitalmente**

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0913445-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0913445-0

(22) Data do Depósito: 28/05/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 10/12/2009

(51) Classificação Internacional: C02F 1/42; C02F 1/04

(30) Prioridade Unionista: IT MI2008A001035 de 06/06/2008

(54) Título: PROCESSO PARA O TRATAMENTO DA CORRENTE AQUOSA PROVENIENTE DA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

(73) Titular: ENI S.P.A, Companhia Italiana. Endereço: Piazzale E. Mattei, 1, I-00144 Roma, ITÁLIA(IT)

(72) Inventor: ROBERTA MIGLIO; RENZO BIGNAZZI

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 28/05/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 30/10/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“PROCESSO PARA O TRATAMENTO DA CORRENTE AQUOSA PROVENIENTE DA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH”

A presente invenção diz respeito a um processo para o tratamento da água co-produzida na síntese de Fischer-Tropsch, por meio de resinas de troca iônica.

Mais especificamente, a invenção diz respeito a um processo para o tratamento da água co-produzida na reação de Fischer-Tropsch por meio da combinação de uma etapa de destilação/extração e uma etapa de troca de íon.

A tecnologia Fischer-Tropsch para a preparação de hidrocarbonetos a partir de misturas de gás com base em hidrogênio e monóxido de carbono, conhecido como gás de síntese, é bem conhecida na literatura científica. Uma recapitulação do resumo do trabalho principal na reação de Fischer-Tropsch é contido no Bureau of Mines Bulletin, 544 (1955) com o título de "Bibliography of the Fischer-Tropsch Synthesis and Related Processes" H.C. Anderson, J.L. Wiley and A. Newell.

O processo de produção dos hidrocarbonetos líquidos por meios da reação de Fischer-Tropsch geram uma quantidade de água, em peso, maior do que aquele dos hidrocarbonetos, devido a produção de um mol de água para cada mol de CO convertido em hidrocarbonetos.

Antes da purificação, a água de reação (água co-produzida) é submetida a separação preliminar. Normalmente passa através de um separador trifásico, de que um condensado orgânico é obtido, junto com uma fase de vapor e uma fase aquosa, ainda contendo compostos orgânicos, ambos dissolvidos e na suspensão e é preferivelmente tratado em um filtro de coalescência.

A água deste modo separada permanece contaminada pelos compostos de hidrocarboneto, tipicamente menos do que 1000 ppm e pelos compostos oxigenados, solúveis em água. A quantidade de contaminantes

depende do catalisador e das condições de reação, em particular a temperatura e pressão. No total, a quantidade de compostos oxigenados aumenta com um aumento na temperatura de reação, a classe dos ácidos orgânicos em uma maneira mais significativa. Os contaminantes oxigenados principais são

5 álcoois leves tal como metanol e etanol, indicativamente presente de 0,5 % em peso a 5 % em peso. Os álcoois mais pesados estão também presentes em quantidades inferiores (por exemplo, propanol, butanol, pentanol, etc.) e outros compostos oxigenados, tal como aldeídos (acetaldeído, propionaldeído, butiraldeído, etc.), cetonas (acetona, metiletilcetona, etc.) e ácidos (por

10 exemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido iso-butírico, ácido valérico, ácido hexanóico, ácido heptanóico, ácido octanóico, etc.), este último indicativamente presente nas concentrações inferiores do que 1,5 % em peso. A quantidade de compostos presentes dentro de cada grupo diminui com um aumento no peso molecular e compostos com

15 até 25 átomos de carbono podem ser observados. A água pode conter pequenas quantidades de compostos sulfurados e nitrogenados que derivam do estoque de alimentação usado, além dos traços de metais que partem do reator. Os metais também podem estar presentes na forma de sólidos recolocados em suspensão.

20 A corrente tal como não tem valor comercial e não pode ser disposta de um tal, os compostos oxigenados (ácidos), além disso, conferem as propriedades corrosivas, os hidrocarbonetos dão a tendência da formação de espumas (espumação).

Água *Meteoric* ou outras formas de água de serviço presentes

25 no local de produção, podem ser adicionadas a uma água co-produzida.

Uma instalação de tratamento de água é, portanto, necessária para a re-utilização de água dentro do processo de Fischer-Tropsch, por exemplo, como água de resfriamento na seção de síntese ou para o seu descarte externo ou para outros usos possíveis, como água de irrigação ou

água potável.

O tratamento ou combinação de tratamentos nas água co-produzidas são determinados pelas restrições impostas pela destinação final da água e pelos compostos orgânicos presentes neste.

5 Uma instalação de tratamento de água é normalmente do tipo biológico, que pode ser precedida por um tratamento, tipicamente extração/destilação, para a remoção dos compostos orgânicos mais voláteis. A água proveniente do tratamento biológico é normalmente submetida a um tratamento de acabamento adicional para a remoção dos produtos sólidos e, se
10 necessário, também os sais residuais do tratamento biológico. Um método deste tipo é descrito, por exemplo, em US 7,166,219, US 7,150,831, US 7,153,392 (SASOL) e WO 2005/113426 (STATOIL - PETROLEUM OIL & GAS CORP. SOUTH AFRICA).

 Em algumas fases do controle da instalação, a presença na
15 água co-produzida de metais e de sólidos em suspensão que derivam do catalisador, também é significativa e, portanto, deve ser controlado especificamente em relação ao uso final de uma água, como descrito, por exemplo, no WO 2006/108195 (STATOIL).

 Quando a água é tratada por meio de um processo biológico,
20 os compostos orgânicos contidos neste são degradados a CO_2 , H_2O ou CO_2 , CH_4 e H_2O e a dosagem dos "produtos químicos" requerida pelo processo biológico, tanto do tipo aeróbico quanto do tipo anaeróbico, leva à produção de um sedimento, que pode variar indicativamente de 0,05 kg a 0,5 kg por kg de COD biodegradado.

25 Os tratamentos biológicos são, normalmente, caros como um resultado de produtos químicos a serem usados (por exemplo, uréia, fosfatos, etc.), dos volumes grandes de tanques/reactores de tratamento, dos períodos das reações biológicas que são da ordem de horas e do ar a ser insuflado, quando tratamento aeróbico é usado. Um outro efeito perigoso de tratamento

biológico é que os compostos orgânicos presentes na água não podem ser elevados.

Os compostos orgânicos presentes na água co-produzida devem ser beneficiados, em vez de biodegradados, um tratamento físico-químico deve ser aplicado. No US 6,462,097 (IFP-ENI), por exemplo, um processo é descrito em que, após o tratamento com extração, uma etapa de adsorção em carbono ativado é considerado. Subsequentemente, a corrente proveniente da dita etapa de adsorção em carbonos ativados, rica em compostos orgânicos, podem ser alimentada ao reator de síntese. Sugestões similares também são mencionadas, por exemplo, no US 6,225,358 (SYNTROLEUM CORP), US 5,053,581, US 5,004,862 (EXXON), em que, potencialmente, os compostos orgânicos, por exemplo, álcoois C1 a C6 presentes na água co-produzida, são transformados em moléculas simples, tais como CO_x/B_2 (syngas) e depois beneficiadas.

Outros tipos de tratamento, de uma natureza físico-química, permite que uma ou mais correntes aquosas enriquecidas em compostos orgânicos sejam separadas, simultaneamente com a produção de água purificada ao grau requerido.

Uma corrente principalmente alcoólica com uma quantidade de compostos não ácidos (NAC) de 55 % em peso até um máximo de 85 % em peso, pode ser separada por destilação, por exemplo, como descrito em US 2004/0262199 (SASOL) e no pedido de patente italiano MI07A001209 (ENI). Esta corrente pode ser usada como combustível ou, alternativamente esta ainda pode ser processada para a recuperação de produtos valiosos.

A formação pode meio de tratamentos físico-químicos, de uma ou mais correntes enriquecidas em grupos diferentes de produtos orgânicos, junto com a produção de água purificada ao grau requerido, é descrito, por exemplo, no US 7,153,432 (SASOL) em que um processo de pelo menos duas etapas são propostas, a primeira, uma etapa de destilação, a segunda,

separação de membrana e, além disso, outras etapas auxiliares, quando necessário, para levar a água novamente ao grau requerido de pureza.

Foi observado que, por meio da combinação original de dois tipos de tratamentos físico-químicos, tais como destilação e troca iônica, a separação de uma corrente aquosa enriquecida em álcoois e uma corrente aquosa enriquecida em ácidos orgânicos, de uma água co-produzida na síntese de Fischer-Tropsch podem ser realizado de maneira simples e conveniente e, ao mesmo tempo, água purificada no grau desejado pode ser obtida.

A água purificada pode ser de uma qualidade adequada para a sua reutilização no mesmo processo ou adequada para o uso na agricultura ou ser descartada como água de superfície de acordo com as legislações em vigor.

De acordo com isto, um objetivo da presente invenção diz respeito a um processo para o tratamento da corrente aquosa proveniente da reação de Fischer-Tropsch que compreende:

- alimentar a corrente aquosa contendo os sub-produtos orgânicos da reação a uma coluna de destilação ou extração;
- separar a coluna de uma corrente aquosa enriquecida em álcoois tendo de 1 a 8 átomos de carbono e outros compostos voláteis possíveis;
- alimentar a corrente aquosa contendo os ácidos orgânicos proveniente da fundo da coluna de destilação a uma etapa de troca iônica em que a dita corrente aquosa é colocada em contato com um leito de resina de troca aniônica e a produção de duas correntes aquosas de saída;
- uma corrente aquosa (i) enriquecida em ácidos orgânicos tendo de 1 a 8 átomos de carbono;
- uma corrente aquosa purificada (ii) com um teor baixo de ácidos orgânicos.

A corrente aquosa (i) e a corrente aquosa (ii) podem conter, possivelmente, sais de ácidos orgânicos contidos neste. Se presentes, entretanto, estes sais estão em uma quantidade menor do que 5 % em peso com respeito à quantidade total dos ditos ácidos orgânicos.

5 Na prática, a água da reação, junto com outra água de processo possível, é submetida à destilação, após esfriamento possível.

A corrente aquosa contendo os ácidos orgânicos que deixam a fundo da coluna de destilação, é colocada em contato com resinas de troca aniônica, a fim de subtrair os ânions dos ácidos orgânicos desta corrente
10 aquosa e liberar íons de hidróxido, que é equivalente à remoção dos ácidos orgânicos presentes.

De acordo com o método de regeneração das resinas de troca aniônica, o processo da invenção também pode incluir etapa de eletrodialise a fim de separar da corrente aquosa (i) enriquecida em ácidos orgânicos que
15 derivam da etapa de troca de íon na forma de sais, uma corrente aquosa (iii) enriquecida em ácidos orgânicos e uma corrente aquosa básica (iv) contendo, por exemplo, NaOH que pode ser re-utilizado no tratamento de troca iônica para a regeneração das resinas.

A reação de Fischer-Tropsch podem ser realizada como
20 descrita na patente US 6.348.510.

De acordo com os requerimentos de purificação específicos (uso final), etapas adicionais preliminares, intermediárias e finais também podem estar incluídas, tal como filtração, por exemplo.

A corrente aquosa enriquecida em álcoois tem uma
25 concentração de álcool que varia, preferivelmente de 25 % em peso a 75 % em peso; a corrente aquosa (i) enriquecida em ácidos orgânicos tem uma concentração ácidos orgânicos que, preferivelmente variam de 3 % em peso a 10 % em peso; a corrente aquosa purificada (ii) com um teor baixo de ácidos orgânicos, tem uma concentração de ácidos orgânicos, preferivelmente,

menor do que 0,01 % em peso.

A corrente aquosa proveniente da reação de Fischer-Tropsch é preferivelmente primeiro submetida à destilação e uma corrente aquosa contendo os ácidos orgânicos que deixam a fundo da coluna de destilação é alimentado à etapa de troca iônica.

Alternativamente, a corrente aquosa proveniente da reação de Fischer-Tropsch pode ser a primeira alimentada à etapa de troca iônica e a destilação pode ser subsequentemente realizada em uma corrente aquosa purificada (ii) com um teor baixo de ácidos orgânicos que deixa a etapa de troca iônica.

Uma corrente aquosa a ser tratada deve conter cátions metálicos na solução e a regeneração da resina também pode ser realizada por meio de uma etapa de eletrodialise, é conveniente tratar a dita corrente aquosa em um leito de resina de troca catiônica ou um leito de resina de quelação, na forma ácida, antes de ser colocada em contato com um leito de resina de troca aniônica.

Entre as resinas de troca aniônica que podem ser vantajosamente usadas no processo da presente invenção, existem resinas básicas fortes em pelo menos um grupo funcional selecionado de grupos de amônio quaternários e as resinas básicas fracas tendo pelo menos um grupo funcional de amina. As Resinas básicas fracas são preferidas. Entre as várias resinas comerciais, as resinas tendo uma matriz de divinil benzeno-estireno ou uma matriz de divinil benzeno acrílica, com pelo menos um grupo funcional de amina, são preferidos.

A corrente aquosa contendo ácidos orgânicos que deixam a fundo da coluna é colocada em contato com o leito de resina, tipicamente por jateamento no leito de resina.

As resinas usadas estão preferivelmente na forma de hidróxido (OH), de modo que, em uma corrente aquosa tratada, nenhum ânion seja

liberado durante a troca com os ânions dos ácidos orgânicos (carboxílico). Se as resinas estiverem disponíveis em outras formas, estas serão preferivelmente convertidas na forma OH.

Não existem restrições particulares nas concentrações das soluções aquosas a serem usadas para converter as resinas em uma forma adequada. Normalmente, as soluções aquosas têm uma concentração de 1 % em peso a 10 % em peso, preferivelmente de 3 % em peso a 7 % em peso, por exemplo uma solução aquosa de NaOH com uma concentração de 4 % em peso a 6 % em peso, pode ser usada.

De acordo com a presente invenção, é preferível operar com uma configuração que inclui dois ou mais leitos de resina de troca iônica, situados em série e/ou em paralelo com respeito ao fluxo da corrente aquosa a ser tratada, a fim de sempre ter pelo menos um leito que opera na etapa de remoção dos ácidos orgânicos, preferivelmente dois em série e pelo menos um leito na fase de regeneração ou lavagem. Quando dois leitos em série estão presentes na fase de remoção, o primeiro leito é inserido como segundo no ciclo subsequente. Desta maneira, cada leito de resina é ciclicamente submetido a uma fase de remoção dos ácidos orgânicos (A) e a uma fase de regeneração (B), as duas fases mencionadas podem ser alternadas com as fases de lavagem com água deionizada.

A fase de remoção dos ácidos orgânicos (A) podem ser realizadas em um reator de leito fixo, a velocidade espacial BV/h (em que $BV/h = \text{volume de corrente líquida} / \text{volume de resina/h}$) em que uma corrente aquosa é colocada em contato com o leito de resina preferivelmente varia de 1 BV/h a 10 BV/h, mais preferivelmente de 1 BV/h a 5 BV/h, visto que não existe nenhuma limitação com respeito à pressão que deve, apenas ser suficiente para compensar a queda de carga do leito de resina. As temperaturas adequadas são preferivelmente menores do que 60 °C, mais preferivelmente menor do que 50 °C.

Não existem restrições com respeito às concentrações das correntes aquosas ácidas que podem ser tratadas, mesmo se, dentro do escopo da presente invenção, correntes aquosas ácidas tendo um teor e ácidos orgânicos menor do que 1,5 % em peso são preferidos, ainda mais preferivelmente de 0,05 % em peso a 0,30 % em peso. A presença de álcoois ou hidrocarbonetos em um nível total menor do que 5 % em peso não interfere significativamente com as remoções.

A quantidade de corrente aquosa ácida que pode ser purificada depende da capacidade de troca da resina usada e na concentração de ânions presentes na corrente aquosa ácida. Quando a remoção dos ácidos orgânicos da corrente aquosa que foi colocada em contato com a resina não é mais suficientemente eficaz, a resina deve ser regenerada.

Na base da capacidade de operação da resina usada, do volume BV da corrente aquosa tratada (onde BV = volume de corrente líquida/volume de resina), da curva de ruptura, como conhecido por especialistas no campo, a água purificada pode ser obtida tendo um teor baixo de ácidos orgânicos residuais, por exemplo, um teor de ácidos orgânicos menor do que 0,012 % em peso, adequado para irrigação ou uso industrial ou menor do que 0,001 % em peso, com uma condutividade menor do que 5 microS/cm, essencialmente livre de sais. Os traços residuais de álcoois, por exemplo, metanol e hidrocarbonetos presentes em uma corrente aquosa que deixa a fundo da coluna de destilação permanece inalterada ou são reduzidos adicionalmente após o contato com o leito de resina.

O processo pelo qual a fase de regeneração da resina (B) é realizado, é essencial para a produção de uma corrente enriquecida em ácidos orgânicos simultaneamente com uma corrente purificada ao grau requerido. A fase de regeneração da resina de troca aniônica situada em um leito fixo é, em geral, realizada em uma velocidade espacial de regeneração de solução aquosa de 0,5 BV/h a 20 BV/h, preferivelmente de 1 BV/h a 5 BV/h.

O leito de resina pode ser regenerado (fase B) pelo jateamento com uma solução aquosa de um ácido forte, por exemplo, uma solução aquosa de HCl em uma concentração variam de 1 % em peso a 10 % em peso, preferivelmente de 3 % em peso a 7 % em peso, em pelo menos uma
5 quantidade estequiométrica com respeito aos ânions dos ácidos orgânicos carregados nas resinas durante a fase de remoção dos ácidos orgânicos (A), produzindo uma corrente concentrada em ácidos orgânicos e um leito de resina na forma de cloreto. O leito de resina é jateado com água deionizada para remover o líquido de umectação da resina e então jateada com uma
10 solução aquosa básica, por exemplo, uma solução aquosa de NaOH em uma concentração de 1 % em peso a 10 % em peso, preferivelmente de 3 % em peso a 7 % em peso, em uma quantidade igual à capacidade da resina saturada com ácido, produzindo uma solução aquosa básica de NaCl essencialmente livre de ácidos orgânicos tendo, por exemplo, um COD menor do que 160
15 ppm. Se necessário, o leito de resina é jateado novamente com água deionizada, de modo que este seja adequado para a fase de remoção subsequente dos ácidos orgânicos (A).

Alternativamente, o leito de resina pode ser regenerado (fase B) pelo jateamento com uma solução aquosa básica, por exemplo, uma
20 solução aquosa de NaOH, tendo uma concentração de 1 % em peso a 10 % em peso, preferivelmente de 3 % em peso e 7 % em peso, produzindo uma corrente de ácidos orgânicos salificados.

A corrente mencionada acima dos ácidos orgânicos salificados tem, na passagem, uma concentração de peso tipicamente maior do que a
25 solução aquosa regenerada, que aumenta de acordo com a razão entre o peso molecular da base e o peso molecular médio dos ácidos orgânicos presentes na corrente e que são salificados.

A solução aquosa de regeneração é usada em uma quantidade a fim de ser normalmente igual ou para exceder a quantidade estequiométrica

necessária para a regeneração da resina. Os reagentes para a regeneração são preferivelmente selecionados de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

O jateamento com uma solução aquosa básica pode ser separado a partir da fase de remoção dos ácidos orgânicos (A) por uma fase de lavagem, por exemplo com água deionizada com água deionizada, a fim de evitar o contato entre a água ácida e a solução aquosa básica. Quando a fase de lavagem não é interposta entre a fase de remoção dos ácidos orgânicos e a regeneração da resina, várias reciclagens devem ser incluídas, por exemplo, para garantir que uma corrente aquosa é purificada ao grau requerido e no mesmo período de tempo, a base usada é completamente convertida ao sal. Após a regeneração, por exemplo, o primeiro volume (1 BV) ou fração de volume, de uma corrente aquosa é alimentada a um leito de resina contendo, como líquido umectante, uma solução aquosa contendo os ácidos orgânicos salificados e o excesso possível da base; o volume correspondente da corrente tendo o leito de resina não será purificado ao grau requerido, mas recurso pode ser feito a uma reutilização/reciclagem do dito volume na fase de regeneração, após a adição da base na quantidade requerida pela estequiometria.

A solução aquosa dos ácidos orgânicos salificados é submetido a um tratamento eletrodíálise em uma configuração bipolar, para obter uma corrente aquosa contendo ácidos orgânicos em uma concentração preferivelmente que varia de 5 % em peso a 9 % em peso e uma solução aquosa básica, por exemplo uma solução aquosa de NaOH em uma concentração preferivelmente que varia de 3 % em peso a 7 % em peso a ser circulado novamente como solução aquosa básica para a regeneração da resina, exceto para uma adição possível de uma base. A corrente aquosa mencionada acima contendo ácidos orgânicos ainda pode conter os resíduos dos ditos ácidos orgânicos salificados.

Os ditos ácidos orgânicos salificados, entretanto, se presente,

estão em uma quantidade menor do que 5 % em peso com relação a quantidade total dos ditos ácidos orgânicos.

A dimensão dos leitos e números de linhas, nas séries e/ou em paralelo e a possibilidade de reciclagem das correntes aquosas internas para a
5 preparação das correntes aquosas de regeneração, é principalmente efetuadas, como é conhecido no campo, na base da concentração dos ácidos orgânicos em uma corrente aquosa que deixam a fundo da coluna de destilação e da quantidade residual dos ácidos orgânicos a ser obtidos na corrente aquosa purificada.

10 A passagem nas resinas também podem preceder a destilação.

Uma etapa de purificação adicional em um leito de resina catiônica ou com agentes de quelação podem ser adicionados ao processo de purificação com resinas trocadoras aniônicas, de acordo com a necessidade para as operações que devem ser efetivas a jusante na corrente aquosa
15 purificada.

Alguns exemplos ilustrativos e não limitantes são fornecidos abaixo para um entendimento melhor de uma presente invenção e para sua forma de realização.

EXEMPLO 1

20 Após efetuar a reação Fischer-Tropsch como divulgado na Patente U.S. 6.348.510 (IFP-ENI) e com referência a Figura 1, a água que é separada pela decantação a partir da reação efluente (corrente 1) é alimentada a uma coluna de destilação (10). Uma corrente aquosa rica em álcoois (corrente 2) é separada a partir da parte superior da
25 coluna, cuja composição, obtida pela cromatografia de gás, é relacionada na Tabela 1.

A composição da água que é separada pela decantação a partir da reação efluente, obtida por meio da cromatografia de gás, é relacionada na Tabela 1 (corrente 1).

A corrente aquosa que leva a parte funda da coluna destilada (corrente 3), cuja composição, obtida por cromatografia de gás (para determinar a quantidade de álcoois) e por meio da cromatografia iônica (para determinar a quantidade de ácidos orgânicos) é relacionada na Tabela 1, é subsequentemente alimentada a um leito de resina de troca aniônica (20) do tipo AMBERLYST A24 de Rohm&Haas. Após o jateamento 12 BV da corrente aquosa que deixam a fundo da coluna de destilação, a 25 °C e um fluxo igual a 10 BV/h, o COD de uma corrente aquosa que conduz o leito de resina é fornecido a ser inferior do que 5 mg de O₂/l, com uma condutividade inferior do que 4 microS/cm. A resina foi jateada com um total de 50 BV de uma corrente aquosa que deixa a fundo da coluna de destilação. Durante o jateamento, as amostras de uma corrente que conduzem o leito de resina foram coletadas e uma análise dos ácidos orgânicos contidos neste foi efetuado por meio da cromatografia iônica. Os resultados são mostrados na Figura 2.

A resina foi então jateada com 4 BV da água deionizada, com 2 BV de uma solução aquosa de NaOH a 5,2 % em peso, com 10 BV de água deionizada (corrente 4) e finalmente jateada novamente com uma corrente aquosa que conduz a parte funda da coluna (corrente 3). A resina foi jateada com um total de 43 BV de uma corrente aquosa que deixam a fundo da coluna de destilação, a corrente aquosa foi totalmente coletada e uma análise dos ácidos orgânicos presentes foi efetuado por meio da cromatografia iônica (corrente 5): os resultados obtidos são relatados na Tabela 1.

A regeneração também foi repetida coletando-se totalmente a corrente (corrente 6) que deixa a resina após jateamento adicional de 2 BV de uma solução aquosa de NaOH a 5,2 % em peso e 1 BV de água de lavagem. Portanto, uma análise dos ácidos orgânicos salificados foi efetuada por meio da cromatografia iônica e os resultados obtidos são relacionados na Tabela 1.

EXEMPLO 2

Após efetuar a reação Fischer-Tropsch como divulgado pela Patente U.S. 6.348.510 (IFP-ENI) e com referência a Figura 3, a água que é separada pela decantação do efluente de reação (corrente 1) é alimentado a uma coluna de destilação (10).

A composição de uma água separada pela decantação a partir do efluente de reação, obtida pela cromatografia de gás, é relacionado na Tabela 2.

Uma corrente enriquecida em álcool (corrente 2), cuja composição, obtida por meio da cromatografia de gás, é relacionada na Tabela 2, é separada a partir da parte superior da coluna. 85 BV de uma corrente aquosa deixa a parte funda da coluna (corrente 3) cuja composição, obtida pela cromatografia de gás (para determinar a quantidade de álcoois) e por meio da cromatografia iônica (para determinar a quantidade de ácidos orgânicos), é relacionada na Tabela 2, são alimentados ao leito de resina como descrito no exemplo 1. a corrente conduz o leito de resina (corrente 5) foi totalmente coletado e uma análise dos ácidos orgânicos presentes foi efetuado por meio da cromatografia iônica. Os resultados obtidos são relacionados na Tabela 2.

1,3 BV de uma solução aquosa de HCl a 4,8 % em peso e 2 BV de água deionizada (corrente 4) foram então alimentados. Uma amostra foi coletada da corrente de partida correspondente (corrente 6) igual a 0,5 BV, em correspondência com o valor pH inferior ($\text{pH} = 0,4$) e uma análise dos ácidos orgânicos presentes foi efetuada por meio da cromatografia iônica: os resultados obtidos são relacionados na Tabela 2.

1,9 BV de uma solução aquosa de NaOH a 5,20 (corrente 7) foram subsequentemente alimentadas (excesso de 50 % com relação a capacidade de troca de uma resina). A corrente aquosa correspondente na passagem tem um $\text{pH} > 7$ (corrente 8).

Tabela 1

	Corrente 1	Corrente 3	Corrente 5	Corrente 6	Corrente 2
	Entrada da coluna	Corrente inferior da coluna	Corrente purificada	Corrente enriquecida nos ácidos salificados	Corrente enriquecido nos álcoois
Condutividade (micros/cm)	n.d.	305	n.d.	n.d.	n.d.
pH	n.d.	3,0	n.d.	n.d.	n.d.
Álcoois (% em peso)					
C ₁ H ₄ O ₁	2,3	0,004	0,001	n.d.	41,19
C ₂ H ₆ O ₁	0,77	0,001	n.d.	n.d.	13,56
C ₃ H ₈ O ₁	0,32	0,0008	n.d.	n.d.	5,73
C ₄ H ₁₀ O ₁	0,18	< 0,0005	n.d.	n.d.	3,20
C ₅ H ₁₂ O ₁	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	1,29
C ₆ H ₁₄ O ₁	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,35
Total	3,66	< 0,006	0,001	--	65,32
Ácidos (% em peso)					
C ₁ H ₂ O ₂	n.d.	0,023	0,0002	0,266	n.d.
C ₂ H ₄ O ₂	n.d.	0,133	0,0012	2,04	n.d.
C ₃ H ₆ O ₂	n.d.	0,059	0,0022	0,759	0,0084
C ₄ H ₈ O ₂ iso	n.d.	0,006	0,0003	0,101	n.d.
C ₄ H ₈ O ₂	n.d.	0,028	0,0013	0,541	0,006
C ₅ H ₁₀ O ₂	n.d.	0,021	0,0006	0,236	0,002
C ₆ H ₁₂ O ₂	n.d.	0,004	< 0,0002	0,060	0,001
Total	n.d.	0,274	< 0,006	4,0	0,017

n.d.: não determinado

Tabela 2

	Corrente 1	Corrente 3	Corrente 5	Corrente 6	Corrente 2
	Entrada da coluna	Corrente inferior da coluna	Corrente purificada	Corrente enriquecida nos ácidos salificados	Corrente enriquecido nos álcoois
Condutividade (micros/cm)	n.d.	355	n.d.	n.d.	n.d.
pH	n.d.	3,4	7	0,4	n.d.
Álcoois (% em peso)					
C ₁ H ₄ O ₁	2,46	0,002	0,002	n.d.	41,19
C ₂ H ₆ O ₁	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	13,56
C ₃ H ₈ O ₁	0,34	n.d.	n.d.	n.d.	5,73
C ₄ H ₁₀ O ₁	0,19	n.d.	n.d.	n.d.	3,20
C ₅ H ₁₂ O ₁	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	1,29
C ₆ H ₁₄ O ₁	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,35
Total	3,89	0,002	0,002	--	65,32
Ácidos (% em peso)					
C ₁ H ₂ O ₂	n.d.	0,018	0,0018	1,73	n.d.
C ₂ H ₄ O ₂	n.d.	0,070	0,0040	3,53	n.d.
C ₃ H ₆ O ₂	n.d.	0,013	0,0018	0,463	0,008
C ₄ H ₈ O ₂ iso	n.d.	0,009	n.d.	0,06	n.d.
C ₄ H ₈ O ₂	n.d.	0,003	n.d.	0,260	0,006
C ₅ H ₁₀ O ₂	n.d.	0,0005	n.d.	0,103	0,002
C ₆ H ₁₂ O ₂	n.d.	0,0001	n.d.	0,108	0,001
Total	n.d.	0,110	0,0076	6,157	0,017

n.d.: não determinado

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para o tratamento da corrente aquosa proveniente da reação de Fischer-Tropsch, caracterizado pelo fato de que compreende:

- alimentar a corrente aquosa contendo os sub-produtos orgânicos da reação a uma coluna de destilação ou extração;
- separar da coluna uma corrente aquosa enriquecida em álcoois tendo de 1 a 8 átomos de carbono e outros compostos voláteis possíveis;
- alimentar a corrente aquosa contendo os ácidos orgânicos que deixam a fundo da coluna de destilação a uma etapa de troca iônica em que a dita corrente aquosa é colocada em contato com um leito de resina de troca aniônica e a produção de duas correntes aquosas de saída:
- uma corrente aquosa (i) enriquecida em ácidos orgânicos tendo de 1 a 8 átomos de carbono;
- uma corrente aquosa purificada (ii) com um teor baixo de ácidos orgânicos.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de troca iônica compreende dois ou mais leitos de resina de troca iônica situados em série e/ou em paralelo, com respeito ao fluxo da corrente aquosa a ser tratada.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente aquosa enriquecida em álcoois tem uma concentração de álcool que varia de 25 % em peso a 75 % em peso; a corrente aquosa (i) enriquecida em ácidos orgânicos, tem uma concentração de ácidos orgânicos variam de 3 % em peso a 10 % em peso e a corrente aquosa purificada (ii) com um teor baixo de ácidos orgânicos, tem uma concentração de ácidos orgânicos menor do que 0,01 % em peso.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que a corrente aquosa proveniente da reação de Fischer-Tropsch é primeiro alimentada à etapa de troca iônica e a corrente aquosa purificada com um teor baixo de ácidos orgânicos (ii) que deixa a etapa de troca iônica é alimentada à coluna de destilação.

5 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente aquosa é tratada em um leito de resina de troca catiônica ou um leito de resina queladora, na forma de ácido, antes do contato com resinas de troca aniônica.

10 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as resinas de troca aniônica são resinas básicas fracas tendo pelo menos um grupo amina funcional.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as resinas de troca aniônica estão na forma de um hidróxido (OH).

15 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as resinas de troca aniônica são selecionadas de resinas com uma matriz de estireno-divinil benzeno ou uma matriz de acrílico-divinil benzeno, tendo pelo menos um grupo amina funcional.

20 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de troca iônica é realizada em um reator de leito fixo, em que a corrente aquosa é colocada em contato com o leito de resina, em uma velocidade espacial de 1 BV/h a 10 BV/h e em uma pressão suficiente para compensar a queda da carga do leito de resina em temperaturas menores do que 60 °C.

25 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de troca aniônica é regenerada pelo jateamento com uma solução aquosa de um ácido forte em pelo menos uma quantidade estequiométrica com respeito aos ânions dos ácidos orgânicos carregados na resina durante a fase de remoção dos ácidos orgânicos, com uma velocidade

espacial da solução aquosa regenerada de 0,5 BV/h a 20 BV/h, produzindo uma corrente enriquecida em ácidos orgânicos e um leito de resina na forma de um cloreto; a resina é subsequentemente jateada com água deionizada, depois com uma solução aquosa básica e novamente com água deionizada, se necessário.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o ácido forte é ácido clorídrico, a velocidade espacial da solução aquosa de regeneração varia de 1 BV/h a 5 BV/h e a solução aquosa básica é uma solução aquosa de NaOH.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a resina de troca catiônica é regenerada pelo jateamento com uma solução aquosa básica, em uma tal quantidade que é igual a ou excede a quantidade estequiométrica necessária para a regeneração da resina, interpondo-se uma fase de lavagem entre a fase de remoção dos ácidos orgânicos e a regeneração da resina, produzindo uma corrente de ácidos orgânicos salificados que é submetida a um tratamento de eletrodialise em uma configuração bipolar, para obter uma corrente aquosa de ácidos orgânicos e uma corrente aquosa básica a ser recirculada como solução aquosa básica para a regeneração da resina.

Fig. 1

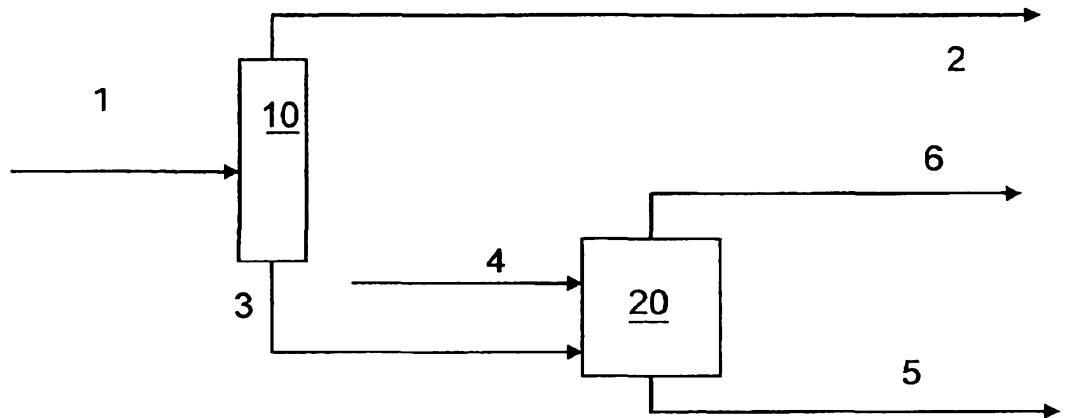


Fig. 2

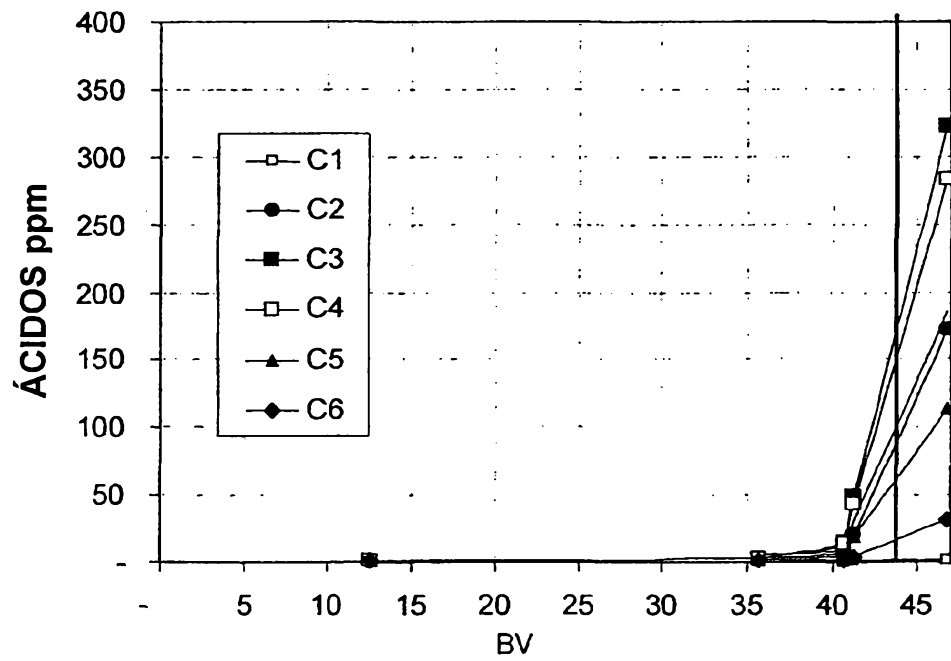


Fig. 3

