

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 795**

51 Int. Cl.:

C07B 63/00 (2006.01)
C07C 2/62 (2006.01)
C07C 9/16 (2006.01)
C23G 1/06 (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01)
C23G 1/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011** **E 11729589 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015** **EP 2585230**

54 Título: **Limpieza de instalaciones de alquiler de HF**

30 Prioridad:

23.06.2010 DE 102010024781

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2015

73 Titular/es:

**CLEAN & SAVE - SYSTEME E. MOGGE BEIZ-
UND REINIGUNGSSERVICE FÜR
INDUSTRIEANLAGEN GMBH (100.0%)
Siemensring 98
47877 Willich, DE**

72 Inventor/es:

MONNINGER, ERICH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 538 795 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Limpieza de instalaciones de alquilación de HF

Es objetivo de la invención un procedimiento para la limpieza de instalaciones de alquilación de HF y partes de las mismas.

- 5 Del documento EP 0989 106 A1 y del estado de la técnica aquí citado se conoce fundamentalmente la producción de hidrocarburos en el sector del refinado de gasolinas mediante oligomerización de olefinas ligeras y saturación de olefinas pesadas resultantes. Después se refiere la alquilación de isobutano, propilenos, butenos y amilenos con uso de un catalizador de ácido fluorhídrico (HF) como alquilación de HF.

- 10 En las instalaciones de alquilación y partes de las mismas se genera con el tiempo residuos de lo más diverso, que contienen adicionalmente más o menos grandes cantidades de ácido fluorhídrico.

- 15 Según la magnitud y diseño constructivo de las instalaciones se encuentran, por ejemplo, de 60 a 120 toneladas de ácido fluorhídrico en el proceso de producción. Toda la instalación está construida normalmente de acero al C normal. Durante la operación se forma una capa de fluoruro de hierro sobre las superficies, que es arrastrada debido a distintos estados de operación, relaciones de corriente, turbulencias y similares y se deposita en zonas desfavorables para la corriente. De este modo esta deposición en encamisados de intercambiadores de calor es en parte tan fuerte que deriva en "acumulaciones de fluoruro de hierro" cerradas. Estas se pueden retirar o deshacer solo muy difícilmente en caso de reparación o de revisión.

Normalmente se vacía en caso de reparación o de revisión toda la instalación y se separan o bien se neutralizan los residuos de producción, como también los residuos de HF.

- 20 En el estado de la técnica se ha recomendado a este respecto por un operador de instalaciones inundar toda la instalación con amoníaco en forma de gas, para neutralizar el ácido fluorhídrico. Con esto se llega en todo caso al ácido fluorhídrico libre, pero no al ácido fluorhídrico contenido en las instalaciones ocluido en los depósitos de fluoruro de hierro. Esto representa con una apertura posterior de la instalación un gran riesgo para el personal de limpieza. Además permanecen todas las incrustaciones de modo que las instalaciones o partes de las mismas solo se reponen completamente con gran coste y con gran riesgo. A este respecto se deben llevar a cabo todos los trabajos de mantenimiento y de inspección con la correspondiente equipamiento protector individual del personal de limpieza. Todos los residuos deben tratarse como residuo especial y se gestionan de forma correspondientemente costosa.

- 30 En otro caso del estado de la técnica se propuso por parte de EnvTech, inc. en "Process Equipment Decontamination and Environmental Solutions" lavar las instalaciones con una mezcla alcalina de carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, gluconato de sodio, EDTA y aditivos de humectación. A este respecto se usa una solución acuosa diluida a una temperatura próxima al punto de ebullición del agua. Se describe aquí una limpieza y neutralización de una instalación de alquilación de HF en una etapa, en la que se usa un sistema tampón con formadores de complejos. En otro lugar se describe un procedimiento en tres etapas, en la que se usa un ácido para la separación de polímeros y depósitos. Tras la etapa de limpieza con ácido se requiere una etapa de lavado y una etapa de neutralización.

- 40 En este procedimiento de limpieza se puede transformar el fluoruro de hierro parcialmente en fluoruro de sodio, permaneciendo sin embargo en su volumen, de forma particular en el lugar y posición. Con esto los residuos en forma de lodos no se vuelven a desprender, se elimina la solución de limpieza citada previamente lo más rápidamente posible de las instalaciones. Si se considera que normalmente cada una de las instalaciones citadas previamente presenta una denominada cuenca de neutralización de modo que puede durar varias horas solo el vaciado de la instalación con un volumen, por ejemplo, de 600 a 1500 m³, esta cuenca de neutralización puede llegar, como es habitual en la práctica, aproximadamente a 50 m³. Además las instalaciones presentan constructivamente solo conductos de vaciado de restos muy delgados lo que dificulta un vaciado rápido.

- 45 El procedimiento citado previamente presenta adicionalmente otras desventajas y problemas, de forma particular en intercambiadores de calor, a los que se aporta por la parte del encamisado fluoruro de hierro. Este debe vaporizarse por la parte exterior del tubo para que tenga lugar el calentamiento. Pero mientras tanto puede generarse en zonas desfavorables con la solución de limpieza una mezcla de agua que contiene ácido fluorhídrico, que puede ser corrosiva con calentamiento de forma particular por encima de 100 °C y puede conducir a roturas de conductos. Para eliminar las incrustaciones propiamente se requiere hacer circular con elevados caudales el líquido de limpieza. En el procedimiento citado previamente se deben usar a tal fin las bombas propias de la instalación. Sin embargo estas no están proyectadas frecuentemente para ello y por otro lado a menudo son deterioradas por acoplamiento magnético de los abrasivos no disueltos y residuos de suciedad.

- 55 Por tanto los residuos permanecen prácticamente por completo, con lo que asoman los mismos problemas en los trabajos de revisión que se presentan con el procedimiento del amoníaco citado previamente. Sin embargo falta aquí la problemática con el gas amoníaco. Pero por otro lado se tiene que considerar el tratamiento de aguas muy problemático del EDTA usado. A esto corresponde como anteriormente una necesidad de limpieza mejorada de

instalaciones de alquilación de HF y partes de las mismas, en la que se superen las desventajas de procedimientos anteriormente citados.

En una primera forma de realización de la presente invención se consigue el objetivo citado previamente mediante un procedimiento para la limpieza de instalaciones de alquilación de HF y partes de las mismas de acero al C, en donde tras finalizar la reacción

5 (a) las instalaciones o partes de las mismas se ponen en contacto en una primera etapa con una solución acuosa de un ácido inorgánico y/o orgánico no oxidante,

(b) en una segunda etapa las instalaciones limpias y dado el caso neutralizadas o partes de las mismas se tratan con una solución acuosa de un agente complejante para iones de hierro,

10 (c) a continuación en una tercera etapa las instalaciones citadas previamente o partes de las mismas se neutralizan o sobreneutralizan con una solución acuosa de un hidróxido de potasio.

Con ayuda de la presente invención es posible desprender los residuos de fluoruro de hierro sin restos y sin riesgo para el material y personal.

15 En una primera etapa de limpieza se ponen en contacto por tanto las instalaciones o partes de las mismas con una solución acuosa de un ácido inorgánico y/o orgánico. Con especial preferencia es adecuado para tal fin ácido clorhídrico acuoso diluido, por ejemplo, en una concentración del 3 al 7 % en peso.

20 La solución acuosa del ácido inorgánico debería presentar de forma particular un inhibidor, usándose en el sentido de la presente invención dietil-tiourea. Su concentración es, por ejemplo, de 50 g/m³ de la solución de limpieza. Este inhibidor impide en gran medida un ataque del ácido de limpieza como también del ácido fluorhídrico que se libera durante la limpieza sobre la superficie de acero.

Dado el caso puede contener esta solución acuosa también diluyentes y/o tensioactivos. Como diluyentes se puede usar por ejemplo dietilenglicol. Como humectante/tensioactivo se puede usar por ejemplo un ácido alquilbencenosulfónico acuoso diluido, en donde la cantidad total de tensioactivo se usa en el orden de magnitud del 0,1 % en peso, referido a la solución de limpieza.

25 A diferencia del estado de la técnica se puede usar esta primera etapa de limpieza con una temperatura por encima del punto de congelación de la solución de limpieza, de modo que no se requiera un calentamiento. No obstante es posible evidentemente en el sentido de la presente invención también en esta primera etapa de limpieza trabajar a una temperatura elevada respecto al punto de congelación de la solución de limpieza.

30 Con ayuda de esta solución de limpieza ácida se desprenden químicamente los residuos que se encuentran en la instalación o las partes de la misma. Con uso de ácidos no tóxicos se forman por tanto a partir de los fluoruros de hierro las sales correspondientes, por ejemplo cloruro de hierro (II), con lo que se libera además la cantidad correspondiente de ácido fluorhídrico.

Por tanto se conduce la solución de limpieza de forma particular con bombas, válvulas, conductos externos por el sistema al circuito pertinente y se supervisa permanentemente con una serie de análisis.

35 A tal efecto se consideran, por ejemplo, la valoración de ácido frente a solución de medida de sosa cáustica; el ensayo de efectividad del inhibidor con lana de acero y la determinación de la concentración de hierro en la solución de limpieza, que puede realizarse fotométricamente o mediante valoración/filtración. Si con suficiente ácido libre ya no queda más hierro en solución, esta es la prueba de que se ha disuelto todo el fluoruro de hierro y la limpieza ha finalizado. La solución se vacía en la medida de lo posible con sobrepresión de nitrógeno y se neutraliza externamente, por ejemplo, con hidróxido de calcio/lechada de cal (no de acuerdo con la invención). El ácido fluorhídrico precipita a este respecto como fluoruro de calcio y puede eliminarse y deponerse sin riesgo o se puede usar como punto de partida para la producción de ácido fluorhídrico.

40 Tras el tratamiento de ácido citado previamente de la primera etapa de procedimiento la superficie de las instalaciones o partes de las mismas es activa externamente. En consecuencia puede realizarse un post-tratamiento de pasivación con un agente complejante para los iones de hierro. De este modo es posible lavar el sistema con un ácido fuertemente diluido, acuoso, orgánico, polivalente, pudiendo usarse aquí dado el caso del 0,1 al 5 % en peso de un ácido cítrico acuoso. De forma particular se debería lavar con esto en primer lugar la solución de limpieza que queda en los puntos de difícil acceso de la instalación. Preferiblemente en el sentido de la presente invención se hace circular esta solución ácida diluida, acuosa, orgánica en el transcurso de 4 a 6 horas en la instalación.

50 En una tercera etapa esencial necesaria de la presente invención se neutralizan o sobreneutralizan las instalaciones citadas previamente o partes de las mismas con una solución acuosa de un hidróxido de potasio. A modo de ejemplo es posible aquí sobreneutralizar con potasa diluida, acuosa hasta un valor del pH de 9 a 10 y a continuación pasivar de nuevo la superficie. A tal efecto se ofrece por ejemplo una solución diluida, acuosa de peróxido de hidrógeno, de forma particular del 0,1 al 0,5 % en peso en agua. A este respecto se forma un complejo de hierro en

la instalación o bien sobre las superficies de partes de la misma, que no deja lodo de neutralización alguno como con el uso de sosa cáustica.

5 Mientras se lleva a cabo normalmente la etapa de alcalinización con solución de amoníaco, el hidróxido de metal alcalino y/o alcalinotérreo usado de acuerdo con la invención en el presente caso en las instalaciones de aguas residuales no conduce a problemas debido al bajo o bien ausencia de contenido en nitrógeno.

10 En instalaciones que forman según la experiencia poco fluoruro de hierro, se puede usar en la primera etapa preferiblemente en lugar del ácido inorgánico no oxidativo también el ácido orgánico y por tanto se acorta la limpieza en su conjunto. A este respecto es posible, por ejemplo, aportar ácido cítrico inhibido, diluido, acuoso, por ejemplo, de una concentración del 3 al 5 % en peso a la instalación, sin que esta se rellene por completo. Sin embargo preferiblemente se aplica este ácido diluido, acuoso, orgánico en los volúmenes de la instalación, lo que conlleva la mayor parte de la carga de hierro y en correspondencia lo arrastra al exterior lo más rápido posible y sin circulación dentro de la instalación. En las etapas de trabajo posteriores se puede llevar a cabo la circulación de forma habitual.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la limpieza de instalaciones de alquilación de HF y partes de las mismas de acero al C, en donde tras finalizar la reacción
- 5 (a) las instalaciones o partes de las mismas se ponen en contacto en una primera etapa con una solución acuosa de un ácido inorgánico y/o orgánico no oxidante,
- (b) en una segunda etapa las instalaciones o partes de las mismas limpias y dado el caso neutralizadas se tratan con una solución acuosa de un agente complejante para iones de hierro,
- (c) a continuación en una tercera etapa las instalaciones o partes de las mismas citadas previamente se neutralizan o sobreneutralizan con una solución acuosa de un hidróxido de potasio.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa de un ácido inorgánico y/o orgánico contiene ácido cítrico o ácido clorhídrico.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la solución acuosa de un ácido inorgánico y/o orgánico contiene del 2 al 10 % en peso de ácido.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la solución acuosa contiene del 3 al 7 % en peso de ácido.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la solución acuosa de ácido clorhídrico contiene además inhibidor de decapado y/o tensioactivo.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución acuosa de hidróxido de potasio presenta un contenido en hidróxido de potasio del 20 al 50 % en peso.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la solución acuosa de hidróxido de potasio presenta un contenido en hidróxido de potasio del 30 al 35 % en peso.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se usa una solución acuosa diluida de un agente complejante que usa ácido cítrico y/o ácido tartárico.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se usa una solución acuosa diluida de un agente complejante con una concentración del agente complejante del 0,1 al 10 % en peso.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se usa una solución acuosa diluida de un agente complejante con una concentración del agente complejante del 0,1 al 5 % en peso.