

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 834**

51 Int. Cl.:

C02F 1/02 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011 E 11008048 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2439175**

54 Título: **Procedimiento para la oxidación de una lejía residual bajo una presión elevada**

30 Prioridad:

07.10.2010 DE 102010047726

23.10.2010 DE 102010049445

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

29.09.2015

73 Titular/es:

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)

Klosterhofstrasse 1

80331 München, DE

72 Inventor/es:

RATHSACK, TIMO;

SCHMIGALLE, HOLGER y

ZANDER, HANS-JÖRG DR.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 546 834 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

Procedimiento para la oxidación de una lejía residual bajo una presión elevada

5 El invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento de una lejía residual consumida procedente de una instalación para la producción de hidrocarburos mediante disociación de un material empleado de partida que contiene hidrocarburos, teniendo el procedimiento por lo menos una etapa, en la que la lejía residual consumida es sometida a una oxidación con oxígeno bajo una temperatura elevada y una presión superior a la atmosférica, llevándose a cabo el procedimiento para la oxidación dentro de un reactor bajo una presión comprendida entre 60
10 bares y 200 bares, y siendo aumentada la presión de la lejía residual consumida, en dos escalones de presión separados, hasta la presión de la reacción de oxidación.

Unas olefinas, tales como el etileno o el propileno, se preparan mediante la disociación de un material empleado de partida que contiene hidrocarburos. Los hidrocarburos de cadenas más largas del material empleado de partida son transformados en unos hidrocarburos de cadenas más cortas, tales como el etileno y el propileno, por ejemplo mediante una disociación térmica (en inglés "Steam-Cracking", craqueo con vapor). El gas disociado que resulta por medio de la disociación se enfría, se comprime y en un subsiguiente lavado con una lejía se libera de componentes indeseados tales como el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno y unos mercaptanos, antes de que sea descompuesto en los hidrocarburos individuales tales como el etileno y el propileno.

15 La lejía residual consumida, que resulta en el lavado con una lejía, tiene que ser liberada de los componentes tóxicos, antes de su introducción en un tratamiento biológico de aguas residuales. Asimismo, el consumo químico de oxígeno de la lejía residual consumida tiene que ser reducido. Esto se consigue de acuerdo con el estado de la técnica mediante una reducción del contenido típico de sulfuro en la lejía residual consumida mediante una oxidación química en húmedo del sulfuro con oxígeno en la solución.
20

De acuerdo con el estado de la técnica, se conocen diversos procedimientos para la oxidación en húmedo de unas lejías residuales consumidas (véase p.ej. la referencia de C.B. Maugans, C. Alice "wet air oxidation: a review of commercial sub-critical hydrothermal treatment" [oxidación con aire en húmedo; una recopilación acerca del tratamiento hidrotérmico subcrítico] conferencia IT3⁰², 13-17/05/2002, Nueva Orleans, Luisiana, o en el documento de patente de los EE.UU. US5082571), que se basan en los siguientes procedimientos generales.
25

La lejía residual consumida se lleva a la deseada presión de reacción y se calienta en contracorriente con la lejía residual oxidada. La lejía residual consumida calentada se conduce a continuación, mediando la aportación de oxígeno, a un reactor de oxidación y se oxida. El oxígeno requerido para la reacción se añade en este caso o bien a partir del aire o en forma de oxígeno puro. Un calentamiento adicional de la lejía residual consumida se puede llevar a cabo mediante la introducción de vapor de agua caliente en el reactor de oxidación. Después de una típica duración de permanencia de aprox. 1 hora (que es dependiente de la temperatura escogida y de la presión escogida), la lejía residual oxidada se enfría con el correspondiente gas de escape a través de un intercambiador de calor mediando calentamiento de la lejía residual consumida. Después de un control de la presión, en un subsiguiente recipiente separador, el gas de escape se separa con respecto del líquido. La lejía residual oxidada líquida se puede conducir después de esto mediando un ajuste opcional del valor del pH (una neutralización) a un procedimiento para el tratamiento biológico de aguas residuales.
35

40 Un procedimiento alternativo se describe en el documento de patente alemana DE102006030855. De acuerdo con el procedimiento descrito en ese documento DE102006030855, la lejía residual oxidada se enfría detrás del reactor de oxidación mediante la refrigeración directa con una lejía residual oxidada fría procedente del recipiente separador. El ajuste de la temperatura de reacción en el reactor de oxidación se efectúa sin ningún calentamiento previo de la lejía residual consumida mediante la aportación de vapor caliente o de aire caliente.
45

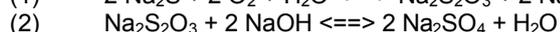
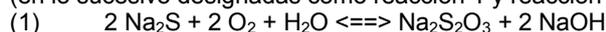
50 El documento US 4.350.599 divulga el tratamiento de una lejía residual con una oxidación en húmedo, en el que se forma dióxido de carbono, el cual es conducido de retorno, con el fin de neutralizar a la lejía residual.

55 En el artículo "Wet Air Oxidation of Refinery Spent Caustic" [Oxidación con aire en húmedo de una lejía cáustica agotada de refinería] de Claude E. Ellis, Environmental Progress, tomo 17, n° 1, 1998, páginas 28-30, se describe un procedimiento para la oxidación en húmedo, que tiene lugar a una temperatura de 120 °C a 320 °C y a una presión de 760 kPa a 210 kPa.

60 El presente invento se basa en la misión de desarrollar un procedimiento alternativo para el tratamiento de una lejía residual consumida procedente de una instalación destinada a la producción de hidrocarburos mediante disociación de un material empleado de partida que contiene hidrocarburos. En este caso, se debe de acortar lo más que sea posible la duración de permanencia en el reactor de oxidación, se deben de mejorar los valores de aguas residuales de la lejía residual oxidada y/o se debe de aumentar la rentabilidad del procedimiento.

El problema planteado por la misión se resuelve mediante las características distintivas de la reivindicación 1. Unas ventajosas formas de realización del invento se indican en las reivindicaciones subordinadas.

El procedimiento para la oxidación se lleva a cabo en un reactor bajo una presión situada entre 60 bares y 200 bares. Mediante la alta presión reinante en el reactor, especialmente dentro del mencionado intervalo de presiones, se mejora manifiestamente la reacción de oxidación de los compuestos sulfurados en la lejía residual consumida. La oxidación de los compuestos que contienen azufre en la lejía residual consumida se efectúa normalmente en dos etapas diferentes. En una reacción que transcurre más rápidamente, como primera etapa, a partir de los sulfuros de la lejía residual consumida se forman unos tiosulfatos. En otra etapa adicional, estos tiosulfatos se transforman en unos sulfatos más estables. La reacción de los sulfuros para dar los tiosulfatos transcurre en este caso de un modo manifiestamente más rápido que la transformación de los tiosulfatos en los sulfatos. Las dos reacciones esenciales (en lo sucesivo designadas como reacción 1 y reacción 2) son en detalle:



En el caso de la realización de la reacción de oxidación en un intervalo de presiones de, por ejemplo, 6 a 10 bares, y de un período de tiempo de permanencia de 6 a 8 horas en el reactor de oxidación a 110 °C hasta 140 °C, tal como en el estado de la técnica, en la lejía residual oxidada permanece en la mayoría de los casos un resto de 20 a 30 % de tiosulfatos. Por regla general, este resto de tiosulfatos puede ser tratado concomitantemente sin problemas por unos procedimientos biológicos de tratamiento de aguas residuales. Mediante la realización del procedimiento bajo una presión elevada, dentro del mencionado intervalo se acelera manifiestamente la evolución de la reacción 2 y la proporción de tiosulfatos en la lejía residual oxidada se reduce hasta unas pocas ppm (partes por millón). La calidad de las aguas residuales y, por consiguiente, el consumo químico de oxígeno de la lejía residual oxidada se mejoran manifiestamente. El subsiguiente tratamiento biológico de las aguas residuales se simplifica y se obtiene un agua residual de una calidad más alta. Adicionalmente, en el caso de la realización de la reacción de oxidación en el intervalo de presiones elevadas se oxidan unas adicionales impurezas de hidrocarburos en la lejía residual consumida. De esta manera disminuye aún más el consumo químico de oxígeno de la lejía residual oxidada.

Por lo tanto, también mediante una realización de la reacción de oxidación a la presión elevada situada en el mencionado intervalo, por medio de la reacción 2 acelerada se puede acortar manifiestamente el período de tiempo de permanencia de la lejía residual consumida en el reactor de oxidación, al mismo tiempo que se obtiene una calidad comparable de la lejía residual oxidada. De esta manera se aumenta la rentabilidad del procedimiento.

En el procedimiento, la presión de la lejía residual consumida presión se aumenta en dos escalones de presión separados hasta la presión de la reacción de oxidación. Conforme al invento, la lejía residual consumida se calienta entre los dos escalones de presión mediante un intercambio indirecto de calor con la lejía residual oxidada, siendo conducida la lejía residual consumida, después del primer escalón de presión y del intercambio de calor con la lejía residual oxidada, a un separador, en donde la fase gaseosa se separa con respecto de la lejía residual consumida.

Mediante el calentamiento conforme al invento de la lejía residual consumida entre los dos escalones de presión, y mediante el intercambio indirecto de calor con la lejía residual oxidada, se mejoran tanto los costes de inversión como también el balance energético del procedimiento. La lejía residual oxidada procedente del reactor de oxidación tiene que ser enfriada, mientras que la lejía residual consumida tiene que ser calentada a la temperatura de reacción antes de la entrada en el reactor de oxidación. De acuerdo con el invento se aprovecha por lo tanto la energía térmica de la lejía residual oxidada, con el fin de calentar a la lejía residual consumida mediante un intercambio indirecto de calor. Por lo demás, se minimizan ventajosamente los costes de inversión. La lejía residual consumida es agresiva. Por lo tanto, para el calentamiento de la lejía residual consumida frente a la lejía residual oxidada, el intercambiador de calor tiene que ser estructurado a base de un material muy noble. De acuerdo con el invento, el intercambiador de calor se posiciona entre los dos escalones de presión, por lo tanto él tiene que ser estructurado de un modo adaptado solamente a la presión del primer escalón de presión y no a la presión manifiestamente más alta del segundo escalón de presión. Por lo tanto, el intercambiador de calor puede ser estructurado con unos espesores de pared manifiestamente más pequeños, de tal manera que se ahorra material y se disminuyen los costes de inversión de la instalación. Tan sólo después del calentamiento hasta la temperatura de reacción, la presión de la lejía residual consumida se ajusta a la presión de la reacción de oxidación por medio del segundo escalón de presión.

Por lo demás, conforme al invento, la lejía residual consumida se conduce en este caso, después del primer escalón de presión y del intercambio de calor con la lejía residual oxidada, a un separador, en donde la fase gaseosa es separada con respecto de la lejía residual consumida. Mediante el posicionamiento de un separador detrás del intercambiador de calor, se puede minimizar la cantidad de la lejía residual consumida en el reactor de oxidación. En el caso del calentamiento en el intercambiador de calor, se aumenta manifiestamente la proporción de gases en la lejía residual consumida. Esta proporción de gases se puede separar en el separador de acuerdo con el invento con respecto de la fase líquida de la lejía residual consumida. La proporción de gases se compone en este caso en lo esencial de vapor de agua y se puede entregar directamente al medio ambiente sin otras etapas de procedimiento,

- por ejemplo a través de una antorcha de gas en condiciones ácidas, o se puede aprovechar en otra parte de la instalación como un vapor de proceso o un vehículo transmisor de calor. Mediante la separación entre los dos escalones de presión, se aumenta por consiguiente la concentración de la lejía residual. El volumen de la lejía residual se disminuye y por consiguiente también se disminuyen la cantidad de aguas residuales y el requerido volumen del reactor. El caudal volumétrico de la lejía residual consumida es más pequeño delante del reactor de oxidación. Adicionalmente, mediante el separador se garantiza que una fase líquida exenta de gases sea conducida como un material empleado de partida al segundo escalón de presión.
- De manera preferida, el procedimiento para la oxidación se lleva a cabo a una presión de 160 bares y a una temperatura de 280 grados °. En esta forma de realización del invento, la rentabilidad del procedimiento es ideal, mediante la combinación de los costes de inversión para el reactor de oxidación, de la más corta duración de permanencia de la lejía residual consumida en el reactor de oxidación y de la mejorada calidad de aguas residuales de la lejía residual oxidada.
- Ventajosamente, el reactor se calienta desde el exterior para realizar la oxidación de la lejía residual consumida mediante un intercambio indirecto de calor. En este caso se utiliza convenientemente un vapor de agua o un aceite como un medio de calentamiento. Tanto el calentamiento indirecto del reactor de oxidación como también los dos medios de calentamiento se pueden combinar con cualquier forma de realización descrita del invento.
- En el caso del calentamiento del reactor de oxidación mediante la aportación de un vapor de agua caliente, son limitadas la temperatura y sobre todo las condiciones de presión de la reacción de oxidación. En una instalación para la producción de etileno, el vapor de agua se presenta en la mayoría de los casos con una presión de aprox. 100 bares, puesto que esto constituye el límite del sistema de producción de vapor en la mayoría de las instalaciones. Por lo tanto, en el caso de un calentamiento del reactor de oxidación mediante la aportación directa de vapor de agua caliente, se limita a una presión de 100 bares, puesto que el vapor de agua caliente no puede ser inyectado en una lejía residual consumida o en un reactor de oxidación con una presión más alta. El calentamiento indirecto del reactor desde el exterior hace posible de esta manera la realización de unas presiones manifiestamente más altas.
- Adicionalmente, en el caso del calentamiento del reactor de oxidación mediante una inyección de vapor, resultan forzosamente unas pérdidas de vapor en el sistema de vapor global de la instalación. El vapor de agua inyectado permanece en forma de agua o en forma de una fase de vapor en la lejía residual oxidada, detrás del reactor de oxidación. El vapor de agua es conducido a una combustión (con una antorcha de lejías) en la subsiguiente separación de fases de la lejía residual oxidada con la fase gaseosa, mientras que la porción líquida es conducida con la lejía oxidada al sistema para el tratamiento biológico de las aguas residuales. De esta manera se substraen constantemente vapor desde el sistema / la instalación. Esto se evita mediante el calentamiento indirecto del reactor de oxidación. Adicionalmente, mediante la evitación de la inyección directa de vapor en el reactor de oxidación, no se aumenta sino que se minimiza la cantidad de las aguas residuales.
- Se ha acreditado asimismo como ventajoso el hecho de aportar adicionalmente oxígeno a la lejía residual consumida ya delante del reactor propiamente dicho. Mediante la aportación adicional de oxígeno delante del reactor de oxidación propiamente dicho, por lo menos una parte de los sulfuros es oxidada ya con anterioridad. La reacción 1 mediando formación del tiosulfato transcurre también ya a una pequeña presión y a una baja temperatura. El producto de reacción procedente de la reacción 1, que se ha formado ya delante del reactor de oxidación, puede reaccionar ulteriormente por consiguiente en el reactor de oxidación directamente de acuerdo con la reacción 2. Puesto que una parte de la reacción tiene lugar, en esta forma de realización del invento, ya delante del reactor de oxidación propiamente dicho, en esta forma de realización del invento tiene que inyectarse también una cantidad más pequeña de aire en el reactor de oxidación o respectivamente en la lejía consumida bajo una presión alta, con lo cual se minimizan los costes de funcionamiento en comparación con el estado de la técnica.
- De manera preferida, a la lejía residual consumida se le aporta de manera adicional oxígeno directamente después del primer escalón de presión. En esta forma de realización del invento, el oxígeno está en contacto con la lejía residual consumida durante un prolongado período de tiempo y se calienta adicionalmente en la siguiente etapa de intercambio de calor en común con la lejía residual consumida. En esta forma de realización del invento, el oxígeno en exceso se puede descargar a la atmósfera, asimismo a través del separador, después de la etapa de intercambio de calor.
- Asimismo, es ventajosa la aportación de oxígeno a través de una columna de burbujas delante del reactor de oxidación. La columna de burbujas se puede posicionar en este caso ventajosamente antes del primer escalón o antes del segundo escalón de presión. En el caso de la utilización de una columna de burbujas, en esta forma de realización del invento la lejía residual consumida se conduce a la columna de burbujas. En la columna de burbujas se aporta desde abajo oxígeno, el cual burbujea de esta manera a través de la lejía residual consumida en la columna de burbujas. En este caso, la columna de burbujas no está completamente llena con la lejía residual consumida, de tal manera que el recinto situado por encima de la superficie del líquido actúa como un recinto de separación para la fase gaseosa, la cual es retirada a través de la cabeza de la columna de burbujas. La columna de

burbujas se puede posicionar en este caso ventajosamente antes o después del primer escalón de presión. En el caso del posicionamiento después del primer escalón de presión y después del intercambiador de calor, en unas formas de realización especiales del invento, la columna de burbujas puede reemplazar al separador antes del segundo escalón de presión.

5 Además se ha acreditado como conveniente conducir el oxígeno al reactor de oxidación en contracorriente con respecto a la lejía residual consumida. La reacción de los sulfuros para dar los tiosulfatos transcurre de un modo manifiestamente más rápido que la reacción de los tiosulfatos para dar los sulfatos. En esta forma de realización del invento, por consiguiente, junto al extremo del reactor de oxidación se consigue más alta la concentración de
10 oxígeno. De esta manera se asegura que todos los tiosulfatos que han quedado en la lejía residual oxidada puedan reaccionar para dar los sulfatos.

El presente invento es adecuado en particular para el tratamiento de una lejía residual consumida, tal como la que resulta en el lavado de gases en condiciones ácidas de una instalación de producción de etileno y que contiene
15 predominantemente unas impurezas sulfuradas.

En lo sucesivo se debe de ilustrar el invento más detalladamente con ayuda del Ejemplo de realización que se representa en la Figura.

20 Allí,

la Figura 1 muestra una forma de realización del invento.

De acuerdo con la forma de realización del invento que se representa en la Figura, en un primer escalón de presión
25 1 se aumenta la presión de la lejía residual consumida L. En el subsiguiente intercambiador de calor 2 se calienta la lejía residual consumida mediante un intercambio indirecto de calor con la lejía residual oxidada 7. La lejía residual oxidada 7 se enfría en este caso. El intercambiador de calor 2 está estructurado en este caso como un intercambiador de calor en contracorriente. La lejía residual consumida calentada es conducida desde el intercambiador de calor 2 a un separador 3. En el separador 3 la fase acuosa evaporada se retira desde la lejía
30 residual consumida, y o bien se descarga a la atmósfera como una fase gaseosa 12 o se utiliza como un vapor de proceso o como un vehículo transmisor del calor en la instalación. La fase líquida 13 de la lejía residual consumida se ajusta a la presión de reacción deseada en un segundo escalón de presión 4, y se conduce en común con el aire comprimido 6 al reactor de oxidación 5. En el reactor de oxidación 5 la lejía residual consumida es oxidada. En el reactor de oxidación 5 transcurren en este caso tanto la reacción 1 como también la reacción 2. La lejía residual oxidada 7 no contiene por lo tanto ni sulfuros ni tiosulfatos. El reactor de oxidación 5 es calentado en este caso desde el exterior mediante un intercambio indirecto de calor con un vapor a alta presión 8. El vapor a alta presión 8 condensado se retira por el fondo del reactor como un material condensado 9 y se devuelve al sistema de materiales condensados. La lejía residual oxidada 7 se enfría en dos etapas, por un lado en contracorriente en el intercambiador de calor 2, en intercambio de calor con la lejía residual L consumida, y por otro lado en el
40 intercambiador de calor 10 en contracorriente con el agua de refrigeración. La lejía residual oxidada 7 se puede conducir después del enfriamiento mediante una neutralización opcional (no representada) mediando una separación de la fase gaseosa (no representada) directamente a un procedimiento 11 para el tratamiento biológico de aguas residuales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de una lejía residual consumida (L) procedente de una instalación para la producción de hidrocarburos mediante disociación de un material empleado de partida que contiene hidrocarburos, teniendo el procedimiento por lo menos una etapa, en la que la lejía residual consumida (L) se somete a una oxidación con oxígeno bajo una temperatura elevada y una presión superior a la atmosférica, llevándose a cabo el procedimiento para la oxidación en un reactor (5) bajo una presión situada entre 60 bares y 200 bares, y aumentándose la presión de la lejía residual consumida, en dos escalones de presión (1, 4) separados, hasta la presión de la reacción de oxidación, **caracterizado por que** la lejía residual consumida (L) es calentada entre los dos escalones de presión (1, 4) mediante un intercambio indirecto de calor (2) con la lejía residual oxidada (7) y siendo conducida la lejía residual (L) consumida, después del primer escalón de presión (1) y del intercambio de calor (2) con la lejía residual oxidada (7), a un separador (3), en el que la fase gaseosa (12) es separada con respecto de la lejía residual consumida (13).
- 10
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el procedimiento para la oxidación se lleva a cabo a una presión de 160 bares y a una temperatura de 280 °C.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizado por que a la lejía residual consumida se le aporta adicionalmente oxígeno (6) ya delante del reactor propiamente dicho.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que a la lejía residual consumida se le aporta adicionalmente oxígeno directamente después del primer escalón de presión.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que el oxígeno se aporta a la lejía residual consumida a través de una columna de burbujas.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que el oxígeno se conduce al reactor de oxidación (5) en contracorriente con respecto a la lejía residual consumida.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que la lejía residual consumida (L) resulta en el lavado de gases en condiciones ácidas de una instalación de producción de etileno, y ella contiene predominantemente unas impurezas sulfuradas.

Figura 1

