

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 982**

51 Int. Cl.:

C10K 1/16 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2008** **E 08784561 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016** **EP 2162511**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de hidrocarburos aromáticos de gas de coquería mediante absorción**

30 Prioridad:

29.06.2007 DE 102007030367

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

23.06.2016

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(100.0%)**

**ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**THIELERT, HOLGER;
WOZNY, GÜNTER y
RICHTER, DIETHMAR**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 574 982 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 eliminación de hidrocarburos aromáticos de gas de coquería mediante absorción

La invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de hidrocarburos aromáticos de gas de coquería. El gas de coquería se pone en contacto en un lavador de gases con un líquido de lavado y se separan por absorción hidrocarburos aromáticos del gas de coquería. El líquido de lavado enriquecido en hidrocarburos aromáticos se calienta a continuación y se separan los hidrocarburos aromáticos del líquido de lavado mediante destilación con vapor de agua. Después de un enfriamiento se alimenta el líquido de lavado de nuevo al lavador de gases.

En la coquización de carbón se liberan hidrocarburos aromáticos como componentes del gas de coquería que se genera. Para poder introducir los hidrocarburos aromáticos a un uso posterior y no emitirlos al entorno, éstos se lavan en el procesamiento del gas de coquería en la mayoría de los casos después de la separación de alquitrán y amoníaco del gas de coquería. Como líquido de lavado se usa en la práctica un aceite de lavado basado en una fracción de aceite de alquitrán, que se produce con el procesamiento de hulla. En correspondencia a los principales hidrocarburos aromáticos contenidos benceno, tolueno, xileno, esta etapa de procedimiento se designa por lo general también lavado BTX o lavado de benceno. Los hidrocarburos aromáticos citados se designan en general también benceno en bruto, alcanzando normalmente la proporción de benceno en bruto en función del carbón usado en el proceso de coquización y de la realización del proceso entre 20 y 40 gramos por metro cúbico normal (Nm³). El benceno en bruto presenta normalmente entre el 55 y el 75 % de benceno, 13 y el 19 % de tolueno y entre el 5 y el 10 % de xilenos. Adicionalmente, el gas de coquería contiene también hidrocarburos aromáticos policíclicos como especialmente naftaleno, que pueden recogerse del aceite de lavado. Además, el gas de coquería contiene impurezas, especialmente H₂S, HCN, NH₃, así como compuestos de azufre orgánicos. Una composición típica de un gas de coquería presenta, por ejemplo:

54 al 62 % en volumen de H₂
 23 al 28 % en volumen de CH₄
 6,2 al 8 % en volumen de CO
 H₂S aproximadamente 7 g/Nm³
 HCN aproximadamente 1,5 g/Nm³
 NH₃ aproximadamente 7 g/Nm³
 S_{ORG} aproximadamente 0,5 g/Nm³
 BTX hasta 40 g/Nm³
 Naftaleno hasta 2 g/Nm³

Los procedimientos para el lavado BTX se usan esencialmente de forma invariable desde hace décadas y se describen, por ejemplo, en el libro especializado de O. Grosskinsky, "Handbuch des Kokereiwesens", tomo 2, edición 1958, páginas 137 y siguientes. El lavado BTX se realiza en uno o varios lavadores dispuestos en serie, debiendo garantizarse un estrecho contacto para la absorción de los hidrocarburos aromáticos por el aceite de lavado entre el gas de coquería y el aceite de lavado como líquido de lavado. Puede conseguirse un estrecho contacto, por una parte, mediante una pulverización fina del aceite de lavado y, por otra parte, mediante finas películas de aceite. Es especialmente ventajosa la combinación de un dispositivo de rociado, por una parte, y de bandejas, cuerpos de relleno o deflectores similares, por otra parte, extendiéndose las gotas de aceite que llegan del dispositivo de rociado en una película de aceite con la mayor superficie posible. La solubilidad del benceno, tolueno y xileno depende especialmente de la presión de vapor de los distintos componentes, por este motivo el aceite de lavado se alimenta al lavador a temperaturas comparativamente bajas, preferiblemente aproximadamente a temperatura ambiente. Por otra parte, el aceite de lavado debe presentar también una fluidez suficiente y baja viscosidad, con lo que puede pulverizarse bien y puede formar una gran superficie. El aceite de lavado enriquecido con hidrocarburos aromáticos, que se acumula en el fondo del lavador, se extrae, separándose el benceno en bruto a continuación del aceite de lavado por destilación a temperatura elevada con vapor de agua. El aceite de lavado se introduce luego después del enfriamiento de nuevo al lavador. Para conseguir un amplio lavado del benceno en bruto con un caudal lo mayor posible en gas de coquería, el aceite de lavado se añade en exceso al lavador. Para poder realizar el lavado BTX con las cantidades requeridas de gas de coquería en las coquerías modernas se requieren grandes cantidades de aceite de lavado.

Como líquido de lavado se ha usado también de forma experimental gasóleo fósil. A este respecto se comprobó no obstante que en la destilación con vapor de agua a las temperaturas que se dan aquí en el aceite de lavado se generan residuos pegajosos de consistencia gomosa y precipitan. Los residuos resultan de reacciones de copolimerización, en las que las impurezas contenidas en el gas de coquería, especialmente HCN y H₂S, participan como formadores de complejos. Para la separación de las precipitaciones pegajosas de tipo gomoso deben preverse decantadores en el circuito del líquido de lavado. Además es necesario dejar salir una corriente parcial relativamente grande del líquido de lavado del circuito y reemplazarla con líquido de lavado fresco cuando se usa gasóleo fósil como líquido de lavado. Deben eliminarse los residuos retirados del decantador, el gasóleo fósil que sale del circuito. Las medidas descritas son costosas y encarecen el proceso. Las reacciones de complejos dependen de la temperatura. A las elevadas temperaturas de más de 120° C que son necesarias para poder llevar a cabo económicamente la regeneración del líquido de lavado por destilación con vapor, la cantidad depositada de residuos pegajosos es tan elevada que el proceso ya no puede seguir adelante.

E. Ya. Kuz'mina y col., Koks i Khimiya, 12, páginas 27-29, 1987, da a conocer un nuevo líquido de lavado fósil para la eliminación de benceno en bruto de gas de coquería.

5 Con estos antecedentes la invención se basa en el objetivo de mejorar la absorción de hidrocarburos aromáticos del gas de coquería en el marco de un lavado BTX. Especialmente el líquido de lavado utilizado deberá ser fácilmente manipulable y poder regenerarse sin problema mediante destilación con vapor de agua a temperaturas elevadas.

Partiendo de un procedimiento con las características descritas al comienzo, el objetivo según la invención se consigue por el hecho de que se use biodiésel como líquido de lavado. El término "biodiésel" se refiere en el marco de la invención a un combustible orgánico que, en a diferencia del gasóleo fósil, no se obtiene de petróleo fósil, sino mediante la transesterificación de aceites vegetales.

10 El componente principal del biodiésel son los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). El biodiésel está disponible en grandes cantidades a coste competitivo. En comparación con los aceites y combustibles fósiles, el biodiésel se caracteriza porque casi no contiene azufre y solo una pequeña proporción de otras sustancias dañinas. Se ha comprobado sorprendentemente que el biodiésel puede regenerarse sin problema después de la absorción de hidrocarburos aromáticos a altas temperaturas, especialmente a temperaturas por encima de 150° C, mediante
15 destilación con vapor de agua sobrecalentado y que a diferencia del uso de gasóleos fósiles no produce precipitaciones de sustancias pegajosas de tipo gomoso.

Además, el biodiésel es en gran parte biodegradable y presenta un equilibrio de CO₂ mejorado. El biodiésel también puede transportarse y almacenar sin problema debido a su menor peligro para el entorno, reduciéndose también el
20 gasto de eliminación de desechos con un cambio del biodiésel como líquido de lavado para los lavados BTX en comparación con el aceite de lavado de alquitrán de hulla conocido.

La composición y las propiedades químicas y físicas del biodiésel se describen, por ejemplo, en las normas DIN EN 14214 (noviembre de 2003) y ASTM D 6751 - 07A. Las normas citadas se refieren al uso de biodiésel como combustible. Partiendo de estos antecedentes, pueden usarse para uso como líquido de lavado para la absorción de hidrocarburos aromáticos, además de los tipos normalizados de biodiésel, variantes de biodiésel que pueden
25 desviarse en una cierta medida de las normas citadas.

El biodiésel se caracteriza especialmente a las bajas temperaturas pretendidas para la realización del lavado BTX por una capacidad de absorción muy buena en relación con benceno, tolueno y xilenos. El gas de coquería se pone en contacto en un lavador de gases con el biodiésel, absorbiéndose los hidrocarburos aromáticos del gas de coquería en el biodiésel. El biodiésel se añade apropiadamente en la parte superior del lavador y se hace fluir por el
30 lavador en contracorriente al gas de coquería. El biodiésel enriquecido con los hidrocarburos aromáticos se recoge en una zona inferior del lavador. El biodiésel se añade al lavador en el marco de la invención normalmente con una temperatura entre 10° C y 50° C, preferiblemente entre 20° C y 40° C, con especial preferencia aproximadamente 30° C. El lixiviado del benceno en bruto con el líquido de lavado es un proceso físico en el que la distribución de la cantidad de sustancia de los componentes BTX tiene lugar sobre la fase gaseosa y líquida y de este modo resulta su
35 absorción desde un estado de equilibrio. Para la ecuación de equilibrio de fases es válida simplificada:

$$y_i \cdot \varphi_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_{0i}^{LV}$$

A este respecto, y_i y x_i representan las fracciones molares del componente i considerado en la fase gaseosa así como en la líquida y p la presión del sistema. En el caso de la presión de vapor p_{0i}^{LV} se trata de una propiedad de
40 sustancia del componente i considerado, que depende de la temperatura. Para poder describir desviaciones del comportamiento ideal se usan el coeficiente de fugacidad (φ_i en la fase gaseosa, que normalmente solo se desvía mínimamente de 1, así como el coeficiente de actividad γ_i en la fase líquida. En el caso de los coeficientes de actividad γ_i se trata de una magnitud que describe decisivamente el comportamiento de las distintas moléculas entre ellas y por tanto es una función de la composición en el líquido así como también de la temperatura. Para garantizar una absorción lo más efectiva posible se desean valores de γ_i en la proximidad de 1 o por debajo de 1, ya que esto
45 se corresponde con un incremento de la capacidad de absorción en comparación con el comportamiento ideal. Sorprendentemente se observan para biodiésel como líquido de lavado, especialmente a bajas temperaturas de aproximadamente 30° C, coeficientes de actividad menores que para el aceite de lavado basado en aceite de alquitrán convencional y, por tanto, una capacidad de absorción claramente mejor. Por tanto, en comparación con el lavado BTX convencional usando aceite de lavado fósil basado en una fracción de aceite de alquitrán, puede reducirse la cantidad de líquido de lavado que se requiere en el circuito de líquido de lavado y disminuirse los costes de operación. Además, debido a la mayor capacidad de absorción también puede lavarse benceno en bruto del gas de coquería en una proporción mayor.

Además del equilibrio de fases, para la absorción de hidrocarburos aromáticos del gas de coquería mediante un líquido de lavado también son de gran importancia la densidad, la capacidad calorífica específica y la viscosidad del
55 líquido de lavado. De este modo, el biodiésel presenta una capacidad calorífica mayor que el aceite de lavado fósil conocido. Como el calentamiento del líquido de lavado en el lavador conduce a una reducción de la capacidad de absorción, resultan de esto ventajas respecto al biodiésel. Mientras que la densidad del biodiésel es normalmente

inferior a la densidad del aceite de lavado, los valores de viscosidad prácticamente coinciden.

Para la regeneración, el biodiésel enriquecido con los hidrocarburos aromáticos se calienta hasta una temperatura entre 100° C y 250° C. El intervalo de temperaturas especificado se encuentra por encima de los puntos de ebullición del benceno, tolueno y xilenos, de modo que éstos se desprenden del líquido de lavado. Se ha demostrado como especialmente efectiva una separación del benceno en bruto con vapor de agua. En el intervalo de temperatura especificado no se observó ni una evaporación digna de citar ni una descomposición del biodiésel. A temperaturas ya por encima de 300° C se produce una descomposición térmica y una ebullición del biodiésel normalmente en función de la composición exacta.

Preferiblemente se destila el biodiésel para la separación de los hidrocarburos aromáticos absorbidos con vapor de agua sobrecalentado, que presenta una temperatura de más de 150° C. Es especialmente preferida una temperatura de destilación de aproximadamente 180° C o más. Sorprendentemente no se observarían tampoco con altas temperaturas de destilación precipitaciones de sustancias que se atribuyen a reacciones de copolimerización con efecto conjunto de la impureza contenida en el gas de coquería. En el ensayo se calentó el biodiésel a una temperatura de 200° C y se enriqueció con benceno en bruto BTX, es decir, benceno, tolueno y xileno en correspondencia a la composición contenida en el gas de coquería, así como con H₂S, que favorece la formación de precipitaciones por reacciones de copolimerización en gasóleo fósil. Mientras que en un ensayo comparativo con gasóleo fósil se formaban partículas en forma de esfera que sedimentan en el fondo del recipiente, apenas se observaron precipitaciones usando biodiésel.

El biodiésel se obtiene de aceites vegetales. Sustancias de partida típicas son, según cada una de las zonas geográficas, por ejemplo, aceite de colza, de palma, de girasol y de soja, a partir de los que se forman los ésteres metílicos correspondientes. En el marco de la invención es especialmente adecuado el éster metílico de aceite de colza (RME), que puede producirse en grandes cantidades en regiones con un clima templado y está comercialmente disponible.

La invención se expone a continuación mediante un ejemplo ilustrativo. Para la comparación de biodiésel y un aceite de lavado convencional como líquido de lavado en un lavado de BTX se compararon las propiedades del aceite de lavado de alquitrán de hulla y éster metílico de aceite de colza (RME). La Tabla 1 muestra, además los coeficientes de activación γ para los componentes BTX, la capacidad calorífica c_p en J/gK (Julios por grado Kelvin) y la densidad en kg/l (kilogramo por litro) para aceite de lavado y RME, respectivamente a 30° C.

Tabla 1

	Aceite de lavado	RME
γ benceno (30°C)	1,7	0,6
γ tolueno (30°C)	2,7	0,7
γ m-xileno (30°C)	4,6	2,4
c_p [J/gk]	1,7	2,2
ρ [kg/l]	1,07	0,88

Para benceno, tolueno y xileno se observa para RME un coeficiente de actividad inferior que para el aceite de lavado y, por tanto, una mejor capacidad de absorción a 30° C. Con un aumento de la temperatura se aproximan los valores de los coeficientes de actividad a un valor de 1, presentando RME en todo momento una capacidad de absorción mejor que el aceite de lavado convencional. Además, el RME presenta de forma ventajosa una mayor capacidad calorífica y una densidad más baja que el aceite de lavado de alquitrán de hulla. Aunque el RME fresco presenta una viscosidad más baja que el aceite de lavado, los valores de las viscosidades se aproximan con un uso cíclico del líquido de lavado y una separación reiterada de los hidrocarburos aromáticos disueltos mediante calentamiento. El éster metílico de aceite de colza también presenta una resistencia a la temperatura suficiente. Las mayores temperaturas se consiguen en el circuito para el lavado BTX en la separación de los hidrocarburos aromáticos mediante vapor de agua caliente. En la introducción del vapor con una temperatura de 235° C no tiene lugar descomposición alguna del biodiésel. Además, también son despreciablemente bajas las pérdidas por una evaporación en comparación con el aceite de lavado. Con un uso más prolongado de RME únicamente se observa un cierto aclaramiento del biodiésel, que se atribuye a la desaparición de una pequeña proporción de componentes fácilmente volátiles. No se observa floculación o una formación de lodos, de modo que el biodiésel es adecuado para un uso a largo plazo para la absorción de hidrocarburos aromáticos de gas de coquería.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de hidrocarburos aromáticos de gas de coquería, en el que se pone en contacto el gas de coquería en un lavador de gases con un líquido de lavado y se separan por absorción hidrocarburos aromáticos del gas de coquería,
- 5 en el que a continuación se calienta el líquido de lavado enriquecido con hidrocarburos aromáticos y se separan los hidrocarburos aromáticos del líquido de lavado por destilación con vapor de agua y en el que el líquido de lavado después de un enfriamiento se introduce de nuevo al lavador de gases, **caracterizado porque** como líquido de lavado se usa biodiésel que se obtiene mediante transesterificación de aceites vegetales.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el biodiésel está constituido esencialmente por éster metílico de aceite de colza (RME).
- 10 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el biodiésel se añade en la parte superior del lavador de gases y recorre el lavador de gases en contracorriente al gas de coquería y porque el biodiésel enriquecido con hidrocarburos aromáticos se extrae en una zona inferior del lavador de gases.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el biodiésel se alimenta al lavador de gases con una temperatura de entre 10 °C y 50 °C.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el biodiésel se introduce al lavador de gases con una temperatura de entre 20 °C y 40 °C.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el biodiésel se calienta para la separación de los hidrocarburos aromáticos absorbidos a una temperatura de entre 100 °C y 250 °C.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el biodiésel se destila para la separación de los hidrocarburos aromáticos absorbidos con vapor de agua sobrecalentado que presenta una temperatura de más de 150 °C.