

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 021844

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2015.09.30

(21) Номер заявки
201291316

(22) Дата подачи заявки
2011.06.21

(51) Int. Cl. *B08B 3/08* (2006.01)
C10G 50/00 (2006.01)
C07C 2/62 (2006.01)
C07C 9/16 (2006.01)
C23C 22/06 (2006.01)
C23C 22/50 (2006.01)

(54) ЧИСТКА УСТАНОВОК HF-АЛКИЛИРОВАНИЯ

(31) 10 2010 024 781.2

(32) 2010.06.23

(33) DE

(43) 2013.04.30

(86) PCT/EP2011/060342

(87) WO 2011/161103 2011.12.29

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КЛИН ЭНД СЕЙВ - ЗЮСТЕМЕ
Э. МОГГЕ БАЙЦ- УНД
РАЙНИГУНГСЕРВИС ФЮР
ИНДУСТРИАНЛАГЕН ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
Моннингер Эрих (DE)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) EnvTech, Inc.: "Process Equipment Decontamination & Environmental Solutions", 2002, pages 1-17, XP55018676, Retrieved from the Internet: URL:<http://envtech.com/downloads/general-info/EnvTech-CB.pdf> [retrieved on 2012-02-07], pages 4-6 pages 12, 13

JAMES F. HIMES ET AL.: "Chapter 9 Gasoline components; 9.1 Motor fuel alkylation", 1 January 2006 (2006-01-01), HANDBOOK OF PETROLEUM PROCESSING, SPRINGER, PAGE(S), 355-416, XP009156319, page 355, pages 360-361, page 364, paragraph 2

DOBIS J.D. ET AL.: "The Top Ten Corrosion Issues Affecting HF Alkylation Units", CORROSION 2007 CONFERENCE & EXPO, vol. Paper 07570, 2007, pages 1-19, XP009156313, abstract page 2, paragraphs 3, 4
DD-A7-282814

(57) Изобретение относится к способу очистки установок HF-алкилирования и их деталей.

021844 B1

021844 B1

021844

B1

Изобретение относится к способу очистки установок HF-алкилирования и ее деталей.

Из документа EP 0989106 A1 и приведенного там уровня техники в принципе известно получение углеводородов бензинового ряда путем олигомеризации легких олефинов и насыщения получаемых более тяжелых олефинов. В соответствии с этим алкилирование изобутана, пропиленов, бутенов и амиленов с применением катализатора на основе фтористоводородной кислоты (HF) называется фтористоводородным (HF-) алкилированием.

На установках алкилирования и их частях со временем отлагаются различные остатки, которые, помимо прочего, содержат более или менее значительное количество фтористо-водородной кислоты.

В зависимости от размера и конструкции установки в производственном процессе находится, например, от 60 до 120 т фтористо-водородной кислоты. Обычно установка целиком сделана из нормальной углеродистой стали. При работе на поверхностях образуется слой фторида железа, который в зависимости от разных режимов работы, гидравлических условий, турбулентности и т.д. смывается и откладывается в плохо обтекаемых зонах. Так, эти отложения на поверхностях кожуха теплообменника иногда настолько сильные, что они срываются в сплошные комки фторида железа. В таком случае их очень трудно удалить или фрагментировать при ремонте или обследовании.

Обычно при ремонте или обследовании всю установку опорожняют и производственные отходы, а также остатки HF удаляют или нейтрализуют.

В уровне техники для этого производителями установок предлагается заполнять всю установку газообразным аммиаком, чтобы нейтрализовать фтористо-водородную кислоту. При этом во всех случаях получают свободную фтористоводородную кислоту, а не кислоту, содержащуюся в отложениях фторида железа. Она при позднейшем открытии установки представляет большую опасность для рабочих, занятых чисткой. Кроме того, все отложения остаются, так что установки или детали установки можно полностью разобрать лишь с большим трудом и с высоким риском. При этом все текущие ремонтные и инспекционные работы должны проводиться с соответствующими средствами личной защиты персонала, занятого чисткой. Все отходы должны обрабатываться как спецотходы и утилизироваться с соответствующими требующими больших затрат издержками.

В другом случае уровня техники предлагалось промывать установки щелочной смесью, состоящей из карбоната натрия, бикарбоната натрия, глюконата натрия, EDTA и добавок смачивающих агентов. При этом используется разбавленный водный раствор с температурой, близкой к точке кипения воды. В таком способе чистки фторидов железа может частично превращаться во фторид натрия, но, тем не менее, он остается в своем объеме, в частности, на месте. Чтобы отмученные остатки не осаждались снова, вышеуказанный чистящий раствор нужно как можно быстрее удалять из установки. Если принять во внимание, что обычно каждая из вышеуказанных установок имеет так называемый нейтрализатор, то только опорожнение установки при объеме, например, 600-1500 м³ может занимать несколько часов, если этот нейтрализатор, как обычно на практике, может вмещать всего примерно 50 м³. Кроме того, установки, что обусловлено конструкцией, имеют лишь очень тонкие линии слива отходов, что затрудняет быстрое опорожнение.

Кроме того, вышеуказанный способ имеет и другие недостатки и проблемы, в частности, в теплообменниках, которые, например, со стороны кожуха покрываются фторидом железа. Для нагревания пар должен подводиться в них в межтрубное пространство. Между тем на неблагоприятных местах из-за чистящего раствора может возникнуть загрязнение содержащей фтористо-водородную кислоту водой, которая при нагреве, в частности выше 100°C, может быть очень коррозионной и может привести к трещинам в трубе. Чтобы более или менее размягчить отложения, требуется проводить циркуляцию чистящей жидкости с большими объемными расходами. В вышеуказанном способе для этого нужно применять собственные насосы установки. Однако они часто на это не рассчитаны, а с другой стороны, так как они часто имеют привод через магнитную муфту, они портятся из-за нерастворенных абразивов и остатков загрязнений.

Поэтому остатки практически полностью сохраняются, из-за чего при обследовании выявляются те же проблемы, которые имеются в вышеуказанном аммиачном способе. Правда, здесь отсутствует вред от газообразного аммиака. Однако по сравнению с этим нужно учитывать очень проблематичную очистку сточных вод от использованного EDTA. Соответственно, по-прежнему имеется потребность в улучшенной чистке установок HF-алкилирования и их деталей, при которой предотвращаются недостатки вышеуказанных способов.

В первой форме осуществления настоящего изобретения вышеуказанная задача решена способом чистки установок HF-алкилирования и их деталей, при котором по окончании реакции:

- (a) установки или их детали на первом стадии приводят в контакт с водным раствором неорганической и/или органической кислоты,
- (b) на второй стадии очищенные и при необходимости нейтрализованные установки или их детали обрабатывают водным раствором комплексообразователя, связывающего ионы железа,
- (c) затем на третьей стадии вышеуказанные установки или их детали нейтрализуют или избыточно нейтрализуют водным раствором гидроксида щелочного и/или щелочно-земельного металла.

С помощью настоящего изобретения можно полностью растворить остатки фторида железа и осу-

ществить это без риска для материала и персонала.

Поэтому на первой стадии чистки установки или их детали приводят в контакт с водным раствором неорганической и/или органической кислоты. Особенно предпочтительно подходит для этого разбавленный водный раствор соляной кислоты, например, в концентрации от 3 до 7 вес.%.

Водный раствор неорганической кислоты должен, в частности, содержать ингибитор, причем согласно настоящему изобретению применяется диэтилтиомочевина. Ее концентрация составляет, например, 50 г на м³ чистящего раствора. Этот ингибитор всемерно препятствует разъеданию поверхности стали чистящей кислотой, а также выделяющейся при чистке фтористоводородной кислотой.

При необходимости этот водный раствор может также содержать агент растворения и/или ПАВы. В качестве агента растворения может применяться, например, диэтиленгликоль. В качестве смачивателя/ПАВа можно использовать, например, разбавленный водный раствор алкилбензолсульфоновой кислоты, причем ПАВ используется в полном содержании, составляющем по порядку величины 0,1 вес.% в расчете на чистящий раствор.

В отличие от уровня техники, эту первую стадию чистки можно проводить при температуре выше точки замерзания чистящего раствора, так что нагрева не требуется. Тем не менее, согласно настоящему изобретению можно, разумеется, на этом первом стадии чистки работать и при температуре выше температуры замерзания чистящего раствора.

С помощью этого кислого чистящего раствора имеющиеся в установке или ее частях остатки химически растворяются. Поэтому при использовании неокисляющих кислот из фторидов железа образуются соответствующие соли, например хлорид железа(II), вследствие чего снова выделяется соответствующее количество фтористоводородной кислоты.

Таким образом, чистящий раствор, в частности, с помощью внешних насосов, вентилях, рукавов проводят через систему по принципу принудительной циркуляции и постоянно контролируют через ряд анализов.

Сюда относятся, например, титрование кислоты по отношению к стандартному раствору едкого натра; испытание механизма действия ингибитора тонкой стальной стружкой и определение концентрации железа в чистящем растворе, которое может осуществляться фотометрией или титрованием/фильтрацией. Если при достаточном предложении свободной кислоты железо больше не переходит в раствор, это является доказательством, что весь фторид железа растворился, и чистка закончилась. Тогда раствор спускают, по возможности при избыточном давлении азота, и нейтрализуют вне установки, например, гидроксидом кальция/известковым молоком. При этом фтористо-водородная кислота выпадает в виде фторида кальция и может без опасности отжиматься и помещаться в хранилище или снова применяться как исходный материал для получения фтористо-водородной кислоты.

После вышеуказанной кислотной обработки на первом технологическом стадии поверхность установок или их деталей является в высшей степени активной. В соответствии с этим можно провести пассивирующую дополнительную обработку комплексообразователем, связывающим ионы железа. Так, можно промыть систему сильно разбавленным водным раствором органической многоосновной кислоты, причем здесь в известных случаях можно использовать от 0,1 до 5 вес.% водного раствора лимонной кислоты. В частности, тем самым сначала должен вымываться чистящий раствор, еще оставшийся в низких местах установки. Согласно настоящему изобретению, этот разбавленный водный раствор органической кислоты предпочтительно циркулирует в установке в продолжении 4-6 ч.

На необходимом важном третьем стадии настоящего изобретения вышеуказанные установки или их детали нейтрализуют или избыточно нейтрализуют водным раствором гидроксида щелочного и/или щелочно-земельного металла. Например, здесь можно перещелачивать разбавленным водным раствором калийного щелока до значения pH 9-10 и затем снова пассивировать поверхность. Для этого годится, например, разбавленный водный раствор перекиси водорода, в частности, концентрацией в воде от 0,1 до 5 вес.%. При этом в установке или на поверхностях ее деталей образуется комплекс железа, который не оставляет после нейтрализации никакого шлама, как при применении раствора едкого натра.

Тогда как обычно стадия подщелачивания проводится с раствором аммиака, применяемый согласно изобретению гидроксид щелочного и/или щелочно-земельного металла в настоящем случае не приводит ни к каким проблемам в установках очистки сточных вод благодаря низкому содержанию азота или вообще отсутствию азота.

В установках, которые согласно опыту образуют мало фторидов железа, на первом стадии предпочтительно можно вместо неорганической неокисляющей кислоты использовать также органическую кислоту и тем самым сократить чистку в целом. При этом можно, например, вводить в установку разбавленный водный раствор ингибированной лимонной кислоты, например, в концентрации 3-5 вес.%, но не заполнять установку полностью. Однако предпочтительно вводить этот разбавленный водный раствор органической кислоты в объем установки, который имеет самую большую нагрузку железом и в соответствии с этим выводится как можно быстрее и без циркуляции внутри установки. На следующих за этим рабочих стадиях циркуляцию можно проводить как обычно.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки установки HF-алкилирования и ее деталей, изготовленных из углеродистой стали, где по окончании реакции:

(а) установки или их детали на первой стадии приводят в контакт с водным раствором неокисляющихся неорганических и/или органических кислот,

(b) на второй стадии очищенные и при необходимости нейтрализованные установки или их детали обрабатывают водным раствором комплексообразователя, связывающего ионы железа,

(с) затем на третьей стадии вышеуказанные установки или их детали нейтрализуют или избыточно нейтрализуют водным раствором гидроксида калия.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что водный раствор неорганической и/или органической кислоты содержит лимонную кислоту или хлористый водород.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что водный раствор неорганической и/или органической кислоты содержит от 2 до 10 вес.% кислоты.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что водный раствор содержит от 3 до 7 вес.% кислоты.

5. Способ по п.2, отличающийся тем, что водный раствор хлористого водорода содержит дополнительно ингибитор травления и/или ПАВ.

6. Способ по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что водный раствор гидроксида калия имеет содержание гидроксида калия от 20 до 50 вес.%.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что водный раствор гидроксида калия имеет содержание гидроксида калия от 30 до 35 вес.%.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что используют разбавленный водный раствор комплексообразователя, который содержит лимонную кислоту и/или винную кислоту.

9. Способ по одному из пп.1-8, отличающийся тем, что используют разбавленный водный раствор комплексообразователя с концентрацией комплексообразователя от 0,1 до 10 вес.%.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что используют разбавленный водный раствор комплексообразователя с концентрацией комплексообразователя от 0,1 до 5 вес.%.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
