

P.- 35.044

C - 5481-0



3396 46

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE UN HIDROCARBURO AROMATICO ALCOHILADO"

16.5.67.



El presente invento se refiere a un método me-
jorado para la deshidrogenación de hidrocarburos aromáti-
cos alcoholados, y se refiere particularmente a la deshi-
drogenación de etilbenceno a estireno con la cual se aumen-
5 ta marcadamente la conversión a estireno. Este invento con-
cierne más particularmente a la utilización de aleaciones
especiales con alto contenido de níquel en calidad de ma-
terial de construcción para el equipo empleado en la rea-
lización del procedimiento de este invento.

10 La deshidrogenación de etilbenceno a estireno
es un procedimiento bien conocido, al que la técnica ha
dedicado considerable atención. El método convencional ha
consistido hasta ahora en evaporar el etilbenceno y mez-
clarlo con vapor de agua en la proporción apropiada y des-
15 pués hacer pasar a la mezcla a través de un lecho de cata-
lizador dispuesto en un reactor en el cual tiene lugar la
deshidrogenación a estireno. Se ha observado desde hace
largo tiempo también que esta reacción de deshidrogena-
ción es muy endotérmica, y por lo tanto la reacción está
20 acompañada por un considerable descenso de la temperatura
del reactor que limita la conversión de etilbenceno a es-
tireno por este procedimiento.

Hasta ahora se han propuesto diversas solucio-
nes en un intento de aumentar el grado de conversión a es-
25 tireno cuando se deshidrogena etil benceno. Algunas de es-
tas soluciones se han dirigido a cambiar la composición
del catalizador en los reactores convencionales de una
única etapa. Sin embargo, a pesar de los recientes avances
en cuanto al catalizador, la conversión a estireno en el
30 reactor adiabático de una única etapa ha estado limitada a

16.5.67.

339646



aproximadamente 38% con altos rendimientos. Otros métodos propuestos consideran la adición de vapor de agua recalentado a la alimentación de etil benceno evaporado antes de penetrar en el reactor, o aumentar la cantidad de vapor de agua que se utiliza. Sin embargo, es desventajosa la utilización de vapor de agua recalentado ya que da como resultado el craqueo de la alimentación hidrocarbonada a productos indeseables. El hecho de aumentar la cantidad de vapor de agua diluye, por otra parte, la mezcla de reacción, y por lo tanto limita la capacidad del sistema.

Recientemente, la técnica ha recurrido a la utilización de reactores de múltiples etapas con calentamiento entre etapas, en un esfuerzo para compensar la disminución de temperatura que resulta de la naturaleza endotérmica de la reacción. Así, se añade energía térmica al fluido saliente del primer reactor antes de su introducción en la siguiente cámara de reacción. Hasta ahora, esta energía térmica había sido añadida al fluido saliente del primer reactor haciendo pasar el fluido saliente a través de un horno o por inyección de vapor de agua directamente en la corriente de fluido saliente, antes de penetrar en la siguiente etapa de reacción. La utilización de un horno tiene la evidente desventaja de exponer a los hidrocarburos a la llama directa, lo cual crea peligros de explosión o fuego que resultan del fallo total o parcial de los tubos a las temperaturas y presiones de trabajo que se emplean. La inyección de vapor de agua directamente en el fluido saliente del reactor es indeseable, al menos desde dos puntos de vista. En primer lugar, la adición de vapor de agua recalentado de esta manera podría

30
16.5.67.



dar como resultado el craqueo de parte de la corriente hi
drocarbonada a productos secundarios indeseables. En se-
gundo lugar, y como más importante, está el hecho de que
la inyección de vapor de agua de esta manera limita la
5 cantidad de vapor de agua que se debe mezclar con la ali-
mentación antes de penetrar en la primera etapa de reacción,
o si se añade suficiente vapor de agua a la primera etapa
de reacción, entonces estarán disponibles cantidades limi
tadas de vapor de agua para el calentamiento entre etapas.
10 Generalmente, la economía del procedimiento limita la can
tidad total de vapor de agua, que se debe utilizar en es-
te procedimiento, a aproximadamente 20 moles de vapor de
agua por mol de etilbenceno alimentado al sistema. Si se
utiliza en la primera etapa de reacción una pequeña canti
15 dad de vapor de agua, la actividad del catalizador resul-
tará grandemente reducida. Por otra parte, si la cantidad
necesaria de vapor de agua es mezclada con el etilbenceno
que se ha de alimentar al fluido saliente del primer reac-
tor (usualmente 14-15 moles), entonces estaría disponible
20 muy poca cantidad de vapor de agua para ser inyectado en
el fluido saliente del primer reactor, fallando de esta
manera en el logro del grado deseado de calentamiento.
También se puede apreciar que esta limitación es más pro-
nunciada cuando se emplean más de dos etapas de reacción.
25 Por lo tanto, un objeto de este invento es
crear un nuevo método de deshidrogenación de etilbenceno
a estireno con el cual se evitan las precedentes desventa-
jas. También es un objeto de este invento aumentar el gra
do de conversión a estireno hasta una cantidad tan alta
30 como aproximadamente 55 a 60%, comparada con los grados

30
16.5.67.



de conversión de aproximadamente 38% que se han logrado hasta ahora en reactores de una única etapa, con los mismos rendimientos.

5 De acuerdo con este invento, la deshidrogenación de etilbenceno a estireno se efectúa en una pluralidad de zonas de reacción con calentamiento entre etapas. El etilbenceno evaporado es introducido en la primera zona de reacción que contiene un catalizador de deshidrogenación junto con toda la cantidad de vapor de agua que se utiliza en el procedimiento. El vapor de agua, que puede haber sido recalentado separadamente, es empleado para elevar la temperatura del fluido saliente de la primera zona de reacción por intercambio indirecto de calor con el mismo. El intercambio indirecto de calor entre el vapor de agua y el fluido saliente del reactor se logra en un cambiador de calor preferiblemente del diseño de envolvente y tubos y el mismo vapor de agua recalentado, que se utiliza para elevar la temperatura del fluido saliente del reactor después de dejar el cambiador de calor, 10 es mezclado con la alimentación de etilbenceno a la primera zona de reacción. Así, la temperatura del fluido saliente de la primera zona de reacción puede ser elevada hasta la temperatura de la alimentación a la primera zona de reacción o incluso a una superior. No es necesario separar el vapor de agua ni hay ningún peligro de explosión, 15 que está asociado en otros casos con el paso de hidrocarburos directamente a través de calentadores y hornos de fuego directo.

30 Además, se ha descubierto de acuerdo con este invento que se pueden emplear satisfactoriamente aleaciones.
16.5.67.



nes de acero inoxidable con alto contenido de níquel, en
calidad de material de construcción para el equipo emplea
do en el procedimiento de este invento, y particularmente
para el cambiador de calor que se emplea para el calenta-
5 miento indirecto del fluido saliente del reactor. Hasta
ahora, se había creído que las aleaciones con alto conté-
nido de níquel eran perjudiciales y desventajosas para
procedimientos de este tipo, debido a los excesivos cra-
queo y formación de carbono. Por lo tanto, a pesar de sus
10 superiores propiedades metalúrgicas, las aleaciones con
alto contenido de níquel han sido rechazadas categórica-
mente como material de construcción en procedimientos de
este tipo. Sin embargo, de acuerdo con este invento, se
ha descubierto que los materiales de acero inoxidable de-
15 nominados de tipo 18/8 son extremadamente apropiados como
materiales de construcción para el cambiador de calor,
las tuberías de conexión entre reactores e incluso el
reactor empleado en el procedimiento de este invento. Por
acero inoxidable del tipo 18/8 se entienden aleaciones de
20 acero inoxidable que contienen 18 a 20% en peso de cromo,
8 a 12% en peso de níquel y no más de 1% en peso de sili-
cio en el acero inoxidable. Contrariamente a los parece-
res predominantes de los investigadores de la técnica an-
terior en este campo, estas aleaciones de acero inoxidab-
25 ble con alto contenido de níquel han resultado ser mate-
riales de construcción extremadamente satisfactorios. Son
superiores a otras aleaciones que no contienen níquel en
el hecho de que resisten cambios de temperatura en el cam-
biador entre etapas sin sufrir ninguna deformación meta-
lúrgica. Las aleaciones que no contienen níquel, o inclu-
30

16.5.67.



so aleaciones con bajo contenido de níquel, tienden a sufrir cambios y deformaciones metalúrgicos que resultan de los sustanciales descensos de temperatura dentro del cambiador de calor o incluso dentro del reactor. Por ejemplo, cuando dichas aleaciones se emplean como materiales de construcción para el presente cambiador entre etapas, los cambios de temperatura que resultan del enfriamiento del cambiador entre etapas (que usualmente está entre 750 y 800°C), da como resultado una grave fragilización de la aleación, haciéndola por lo tanto inapropiada para este fin. No se encuentran dichas dificultades cuando se utilizan aleaciones de acero inoxidable con alto contenido de níquel, en calidad de material de construcción.

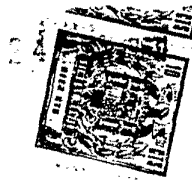
Aunque generalmente todas las aleaciones de acero inoxidable de la precedente descripción y composición son apropiadas para los fines de este invento, no obstante hay aleaciones específicas de acero inoxidable que son muy preferidas para esta aplicación. Uno de dichos materiales es el acero inoxidable denominado de tipo 304, que es una aleación con alto contenido de níquel que tiene la siguiente composición: Carbono: 0,08% como máximo; manganeso: 2,00% como máximo; silicio: 1,00% como máximo; cromo: 18,00-20,00%; níquel: 8,00-12,00%; hierro, el resto.

Otro de dichos materiales es el acero inoxidable denominado de tipo 347, que tiene la siguiente composición: cromo 17,00-20,00%; níquel: 8,00-12,00%; carbono 0,10% como máximo; cobalto, 10 veces el contenido de carbono; hierro, el resto.

Todos los porcentajes de las composiciones antes descritas son sobre una base de peso.

16.5.67.

339646



El presente invento es comprendido más claramente haciendo referencia al dibujo anejo que es un diagrama esquemático de flujo de una realización ilustrativa del nuevo procedimiento. En el dibujo, el vapor de agua que puede haber sido recalentado previamente, es introducido por el conducto 1 en el cambiador de calor 3 en el lado de envolvente del mismo. Después de intercambio de calor con el fluido saliente de la primera zona de reacción, dicho vapor de agua abandona el cambiador de calor por el conducto 5 y es mezclado con la alimentación de etilbenceno que fluye a través del conducto 7. La mezcla de etilbenceno y vapor de agua es introducida entonces por el conducto 9 en la zona de reacción catalítica 11. El fluido saliente de la zona de reacción 11 es introducido por el conducto 13 en el cambiador de calor 3 y abandona dicho cambiador de calor por el conducto 15 y penetra en la zona de reacción 17. La mezcla de producto final abandona la zona de reacción 17 por el conducto 19 y es introducida en un sistema de separación de producto (no mostrado) con el fin de separar estireno de mezcla con otros productos de reacción.

De esta manera, la deshidrogenación de etilbenceno a estireno se efectúa parcialmente en cada zona de reacción y el fluido saliente de la primera zona de reacción es calentado de esta manera por vapor de agua para elevar la temperatura del fluido saliente de la primera zona de reacción hasta el nivel deseado. Aunque el dibujo ilustra la utilización de dos reactores para realizar el nuevo procedimiento, es evidente, desde luego, el hecho de que se puede emplear una pluralidad de zonas de reac-

30
16.5.67.



ción y se pueden prever calentamientos entre etapas. Además, el cambiador entre etapas no está limitado al cambiador de calor del tipo de envolvente y tubos mostrados en los dibujos. Otros tipos de cambiadores de calor, tales como los tipos de cambiadores de calor de cabezal flotante, de codo de retorno y de tubo de aletas, son igualmente eficaces, siempre que el intercambio de calor se realice por mecanismo indirecto.

La temperatura de entrada de la mezcla de etilbenceno y vapor de agua en la primera zona de reacción oscila entre aproximadamente 580°C y aproximadamente 650°C y la temperatura del fluido saliente de la primera zona de reacción oscila entre aproximadamente 580°C y aproximadamente 610°C. Las temperaturas de entrada y de salida de la mezcla de hidrocarburos y vapor de agua en las siguientes zonas de reacción son aproximadamente iguales a las de la primera zona de reacción. La cantidad de vapor de agua que se emplea en este procedimiento varía dependiendo del hidrocarburo aromático alcoholado que se alimenta en el reactor. En la deshidrogenación de etilbenceno a estireno, la cantidad de vapor de agua varía entre aproximadamente 12 y aproximadamente 20 moles de vapor de agua por mol de etilbenceno alimentado a la primera zona de reacción, preferiblemente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 18 moles de vapor de agua por mol de etilbenceno. Se ha de observar que una característica importante de este procedimiento consiste en que el mismo vapor de agua recalentado, que se utiliza para elevar la temperatura del fluido saliente de la primera zona de reacción, es inyectado y mezclado con la alimentación de etilbenceno.

16.5.67.



La temperatura del vapor de agua que penetra en el cambiador de calor no es estrechamente crítica, y puede ser seleccionada para realizar el grado deseado de elevación de temperatura del fluido saliente de la primera zona de reacción. La cantidad del vapor de agua que penetra en el cambiador de calor puede ser aproximadamente la misma que la cantidad del vapor de agua inyectado en el etilbenceno alimentado a la primera zona de reacción.

El fluido saliente de la primera zona de reacción, que contiene estireno, etilbenceno y vapor de agua, puede ser recalentado hasta la temperatura de la mezcla de etilbenceno y vapor de agua que penetra en la primera zona de reacción, o hasta una temperatura más alta o más baja.

Las dimensiones del reactor y su forma geométrica no son estrechamente críticas en este invento. Se pueden emplear una pluralidad de zonas de reacción para llevar a cabo el nuevo procedimiento pero, desde luego, es evidente que el número de las zonas de reacción está limitado por la economía del procedimiento. Es preferible emplear dos zonas de reacción para lograr el grado de conversión deseado de etilbenceno a estireno por el nuevo procedimiento.

El catalizador que se debe emplear en el procedimiento de este invento es cualquier catalizador de deshidrogenación bien conocido, tal como óxido férrico y óxido de potasio, óxido de magnesio-óxido ferroso y carbonato de potasio, alúmina-sílice y níquel, o cualquier otro catalizador que se ha utilizado hasta ahora para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno.

30
16.5.67.



24 V

El nuevo procedimiento de este invento puede abarcar la deshidrogenación de hidrocarburos aromáticos alcohilados distintos del estireno, tales como, por ejemplo, isopropilbenceno, dietilbenceno, etilbenceno, etc. para producir hidrocarburos aromáticos sustituidos por vinilo.

Un ejemplo de producción de estireno a partir de etilbenceno de acuerdo con el procedimiento de este invento está descrito en conexión con los dibujos anejos. Este ejemplo sirve simplemente para ilustrar las condiciones empleadas en una realización ilustrativa de este invento.

Ejemplo

Se mezclaron 47,3 kg por hora de etilbenceno evaporado a 540°C con 145,8 kg por hora de vapor de agua a una temperatura de 652°C, y la mezcla fue introducida en el primer reactor a una temperatura de 620°C. El etilbenceno es deshidrogenado parcialmente a estireno por contacto con un lecho fijo de catalizador que está dispuesto en el primer reactor. El catalizador, que era un catalizador de deshidrogenación convencional a base de hierro, tenía un tamaño medio de 3 mm y tenía la siguiente composición: 50% de Fe₂O₃, 25% de K₂CO₃, 3% de Cr₂O₃, siendo el resto un aglomerante (cemento Portland).

El fluido saliente del primer reactor fue retirado a una temperatura de 584°C y fue introducido en el lado de tubo del cambiador de calor, a través del cual se hicieron fluir por el lado de envolvente 145,8 kg por hora de vapor de agua a una temperatura de entrada de 681°C. El fluido saliente del primer reactor fue recalentado de esta manera hasta 604°C y fue introducido en un segundo

30
16.5.67.

339646



reactor que contenía el mismo catalizador que el primer reactor. Más cantidad de etilbenceno fue deshidrogenada en el segundo reactor y el fluido saliente del segundo reactor fue retirado a una temperatura de 580°C. Este fluido saliente fue sometido entonces a un sistema de separación de producto desde el cual se separó estireno.

La conversión a estireno fue de 50%. Se entiende por conversión la proporción (multiplicada por 100) de los moles de etilbenceno convertidos a los moles de etilbenceno alimentados en el primer reactor. Los moles de etilbenceno convertidos son iguales a los moles de etilbenceno alimentados en el primer reactor menos los moles de etilbenceno separados en los productos de reacción final. El rendimiento se refiere a la proporción (multiplicada por 100) de moles de estireno en el producto a los moles de etilbenceno convertidos. Generalmente, se pueden obtener mayores conversiones a estireno con pequeño sacrificio del rendimiento.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático alcoholado en presencia de

24
16.5.67.



vapor de agua, que comprende hacer pasar una mezcla de dicho hidrocarburo y vapor de agua a través de una pluralidad de zonas de reacción de deshidrogenación catalítica en serie, en que el fluido saliente de una zona de reacción es introducido en la siguiente zona de reacción y en que la temperatura de dicha mezcla de hidrocarburo y vapor de agua oscila entre aproximadamente 580°C y aproximadamente 650°C, caracterizado por la mejora que comprende recalentar el fluido saliente de cada zona de reacción por intercambio indirecto de calor con vapor de agua en un cambiador de calor construido de acero inoxidable con alto contenido de níquel, y utilizar dicho vapor de agua procedente de dicha etapa de intercambio de calor para mezclarlo con dicha alimentación hidrocarbonada.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la deshidrogenación de dicho hidrocarburo aromático alcoholado se efectúa en dos zonas de reacción.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que dicho hidrocarburo aromático alcoholado es etilbenceno.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en que la deshidrogenación se efectúa en dos zonas de reacción.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en que se mezclan entre aproximadamente 12 y aproximadamente 20 moles de vapor de agua con cada mol de etilbenceno alimentado a la primera zona de reacción.

6.- Un procedimiento para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno que comprende hacer pasar una mezcla de etilbenceno y vapor de agua a una temperatura en



24

5 tre aproximadamente 600°C y aproximadamente 650°C, a través de dos zonas de reacción de deshidrogenación catalítica en serie, recalentar el fluido saliente de la primera zona de reacción por intercambio indirecto de calor con vapor de agua en un cambiador de calor, siendo introducido dicho vapor de agua en dicho cambiador de calor a una temperatura que oscila entre aproximadamente 640°C y aproximadamente 700°C y en una proporción entre aproximadamente 12 y 20 moles por mol de etilbenceno alimentado a la

10 primera zona de reacción e introducir el fluido saliente de la primera zona de reacción en la siguiente zona de reacción, caracterizado por la mejora de llevar a cabo el intercambio indirecto de calor entre vapor de agua y el fluido saliente de la primera zona de reacción en un cambiador de calor construido de acero inoxidable con alto

15 contenido de níquel.

7.- Un procedimiento para la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático alcoholado.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

24 MAY 1967

Madrid,

P. A.

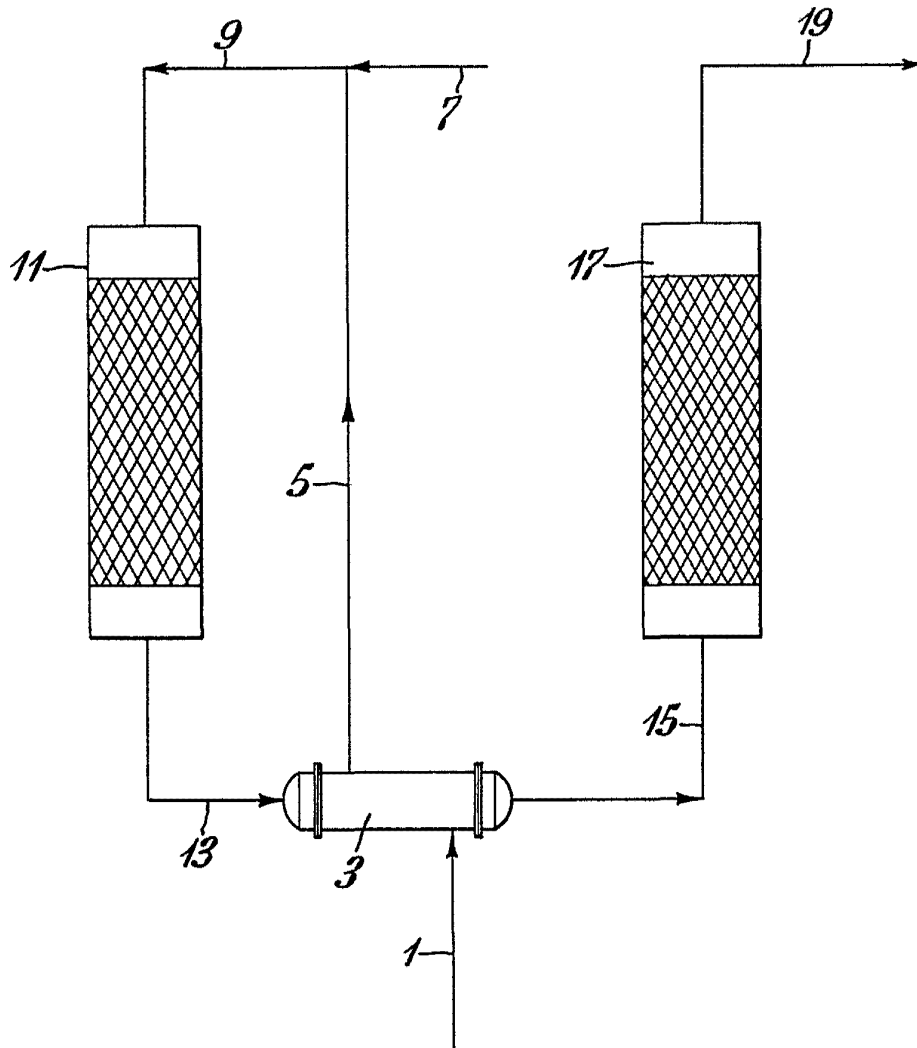
Alberto de Eizabur
Por

339646

G.D.S.
16.5.67.



339646



Arce