

349300

P.-36.250

C-5481-0 (CIP)

Memoria descriptiva

19 5 DIC. 1967



para solicitar 1^{er}. Certificado de Adición por -- 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: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 339.646, solicitada el 22 de Abril de 1967 por: "Un procedimiento para la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático alcoholado " (Clase Internacional G07c)



La presente es una solicitud de Certificado de Adición a la solicitud española 339.646, presentada el 22 de Abril de 1967.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para deshidrogenar etilbenceno a estireno, y se refiere particularmente al uso de acero inoxidable que contiene níquel, como material de construcción para el aparato empleado para perfeccionar el procedimiento.

10 La deshidrogenación de etilbenceno a estireno es un procedimiento bien conocido al que se ha dedicado considerable atención en la técnica. Hoy día, existen numerosas instalaciones comerciales en las que se produce estireno, ya sea por el procedimiento llamado de baja
15 conversión, o por el método de alta conversión desarrollado más recientemente. En el primer, y hasta ahora usual, procedimiento, el etilbenceno, preferiblemente vaporizado es mezclado con vapor de agua en las proporciones adecuadas, y la mezcla se pone en contacto con un catalizador
20 usual de deshidrogenación, a base de generalmente hierro, durante un breve período de tiempo, a de 500 a 700°C. Después se enfría inmediatamente la mezcla de reacción y se recupera el estireno, usualmente por destilación de la mezcla de reacción. Esta operación está ilustrada en la
25 Patente de los Estados Unidos de América núm. 2.831.907 de F.D. Mayfield y otros.

Se ha venido reconociendo desde hace mucho que esta reacción de deshidrogenación es muy endotérmica, y que la reacción está acompañada por una considerable caída
30 de la temperatura a lo largo del reactor. Por tanto,



W 5 D

la conversión de etilbenceno en estireno por el procedimiento de baja conversión se ha limitado usualmente a aproximadamente 38%, para grandes eficacias. Se han hecho antes de ahora diversos intentos para aumentar la conversión a estireno cuando se deshidrogena etilbenceno. Algunos de ellos se han dirigido al cambio de la composición catalítica, mientras que otros intentos se han dirigido a las etapas y condiciones del procedimiento.

Básicamente, los investigadores de la técnica anterior en esta área han reconocido que la limitación de la conversión a estireno en este procedimiento es debida a la naturaleza endotérmica de la reacción de deshidrogenación. Para aumentar la conversión se ha de suministrar calor a la mezcla de reacción, desde alguna fuente exterior, o bien, como alternativa, el efluente del reactor de una zona de reacción ha de ser calentado de nuevo y deshidrogenado de nuevo en una zona de reacción subsiguiente. Ello ha desarrollado el procedimiento llamado de alta conversión, ilustrado en varias Patentes, tales como de la los Estados Unidos de América núm. 2.851.502, de H.H. Bowman y otros, de los Estados Unidos de América núm. 3.118.006, de G.H. Lovett y otros, y en la solicitud española pendiente de los mismos solicitantes de la presente, núm. 339.646, presentada el 22 de Abril de 1967.

En la Patente de Bowman y otros, el etilbenceno es deshidrogenado en una primera zona de reacción, y el efluente del reactor es calentado de nuevo en un horno, antes de una nueva deshidrogenación en una zona de reacción subsiguiente. En la Patente de Lovett y otros, la reacción de deshidrogenación se efectúa en una pluralidad

15 U



de zonas de reacción, añadiéndose vapor de agua directamente al efluente de cada zona de reacción, antes de una nueva deshidrogenación en una zona de reacción subsiguiente.

5 Otra variación del procedimiento de alta conversión implica la deshidrogenación del etilbenceno a estireno en un solo reactor, con adición dividida de vapor de agua al reactor. En este procedimiento se introduce vapor de agua por diversos puntos a lo largo del reactor, para
10 proporcionar el calor necesario para hacer mínima la caída de temperatura en el reactor.

En la solicitud española pendiente de los mismos solicitantes de la presente, núm. 339.646, la deshidrogenación de etilbenceno a estireno se efectúa en una pluralidad de zonas de reacción con calentamiento entre las
15 etapas. El etilbenceno vaporizado es introducido en una primera zona de reacción que contiene un catalizador usual de deshidrogenación, junto con toda la cantidad de vapor de agua usada en el procedimiento. El vapor de agua que
20 puede haber sido recalentado por separado, se emplea para elevar la temperatura del efluente de la primera zona de reacción, por intercambio indirecto de calor, en un cambiador de calor preferiblemente del tipo de caja y tubos, y el propio vapor de agua que se usa para elevar la
25 temperatura del efluente del reactor es mezclado con la alimentación de etilbenceno a la primera zona de reacción.

El procedimiento de alta conversión produce generalmente una conversión de etilbenceno a estireno de aproximadamente 60 a 65%. Esto, desde luego, representa un
30



marcado aumento de la capacidad de producción.

En todos los procedimientos anteriores, aunque se haya deseado baja o alta conversión, los investigadores de la técnica anterior en este campo han evitado uniformemente el uso del acero inoxidable que contenga mucho níquel, como material de construcción para los aparatos contenedores empleados en ellos. Se ha venido creyendo hasta ahora que el acero inoxidable que contiene mucho níquel es perjudicial y va en detrimento cuando está en contacto con hidrocarburos a las temperaturas empleadas en tales procedimientos, debido a excesivo craqueo y a formación de carbono. Una referencia de primera fila en este campo es una monografía de la American Chemical Society, titulada "Stirene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives", (Estireno, sus polímeros, copolímeros y derivados) por R.H. Boundry y R.F. Boyer (Reinhold Publishing Corporation, ed. 1952), la cual, en la página 37, expone específicamente el efecto perjudicial del níquel sobre la deshidrogenación del etilbenceno a estireno, a temperatura elevada, debido a la formación de carbono.

Una Patente reciente, relativa a "Reacciones a alta temperatura", es decir, la de Estados Unidos de América, núm. 3.262.983, de R.J. Ladd y otros, vuelve a afirmar la conclusión a que se llegó en el artículo anterior. Expone específicamente que la presencia de níquel en aceros, en más de aproximadamente 1,5%, tiende a catalizar la formación de carbono en reacciones a alta temperatura, tales como la deshidrogenación del etilbenceno a estireno. Por tanto, pese a sus excelentes propiedades metalúrgicas, los aceros inoxidables que contienen níquel



han sido rechazados categóricamente como material de construcción en procedimientos que implican estos tipos de reacciones.

Contrariamente a las ideas que prevalecen en
5 los investigadores de la técnica anterior en este campo, se ha descubierto que los materiales de acero inoxidable del tipo llamado 18/8 son eminentemente adecuados como materiales de construcción para el aparato empleado en la deshidrogenación del etilbenceno a estireno. Son superiores a las otras aleaciones que no contienen níquel, ya que pueden soportar los cambios de temperatura que se encuentran en los reactores y en el calentador entre etapas, sin experimentar deformación metalúrgica. Las aleaciones que no contienen níquel, o incluso aquellas que
10 contienen una pequeña cantidad de níquel, tienen a experimentar cambios metalúrgicos y deformaciones resultantes de los cambios de temperatura en el reactor o cambiador de calor. Por ejemplo, cuando tales aleaciones son empleadas como material de construcción para el calentador entre
15 etapas, en el procedimiento descrito en la solicitud española pendiente, de los mismos solicitantes que la presente, núm. 339.646, el gradiente de temperatura en el calentador entre etapas puede causar una importante fragilización de la aleación, haciéndola por tanto inadecuada para
20 este fin. Tales dificultades no se encuentran cuando se emplea como material de construcción acero inoxidable que contiene níquel (tipo 18/8).

El uso de acero inoxidable que contiene níquel también es ventajoso en el diseño y fabricación de los
30 reactores empleados en los anteriores procedimientos. Las



5 aleaciones que no contienen níquel, o incluso aquellas que contienen poca cantidad de níquel, presentan también importantes problemas de fragilización durante la puesta en marcha o la parada del reactor, debido a los cambios de temperatura dentro del reactor. Como sucede en el calentador entre etapas, el uso de acero inoxidable tipo 18/8 como material de construcción del reactor evita estas dificultades. Además, el uso de acero inoxidable tipo 18/8 permite diseñar y fabricar reactores mayores, con las correspondientes capacidades aumentadas. Ello es debido a las excelentes características de soldadura y maleabilidad perfeccionada de este material, en comparación con las aleaciones que no contienen níquel.

15 Por acero inoxidable tipo 18/8 se quiere decir las aleaciones de acero inoxidable que tienen las siguientes composiciones. Todos los tantos por ciento son en peso, salvo que se indique otra cosa.

20	Cromo	18,00 - 20,00 %
	Níquel	8,00 - 12,00 %
	Silicio	No más de Aprox. 1%
	Hierro	El resto.

25 Aunque, en general, todas las aleaciones de acero inoxidable comprendidas en la anterior descripción son adecuadas como materiales de construcción para los fines de la invención, hay de todas formas unas aleaciones específicas de acero inoxidable que son muy preferidas para estos procedimientos. Uno de tales materiales es el acero inoxidable del tipo llamado 304, que tiene la si-



guiente composición:

	Carbono	0,08% máx.
	Manganeso	2,00% máx.
	Silicio	1,00% máx.
5	Cromo	18,00 - 20,00%
	Níquel	8,00 - 12,00%
	Hierro	El resto

Otro de tales materiales es el llamado acero inoxidable del tipo 347, que tiene la siguiente composición:

10	Carbono	0,10 máx.
	Cobalto	10% del contenido de carbono
	Cromo	17,- 20,00%
	Níquel	8,- 12,00%
	Hierro	El resto

15 El uso de acero inoxidable tipo 18/8 como material de construcción en los anteriores procedimientos es particularmente bien adecuado a temperaturas mayores de 500°C. La deshidrogenación del etilbenceno a estireno se efectúa generalmente a una temperatura de aproximadamente 20 500 a 700°C. Esta temperatura se refiere a la temperatura de la mezcla de etilbenceno y vapor de agua en la zona de reacción, y su elección está dentro del conocimiento de los operarios expertos.

25 Las dimensiones del reactor, y su geometría, no son estrechamente críticas en la invención. Se pueden emplear una o más zonas de reacción con calentamiento directo o indirecto, para compensar la caída de la temperatura

15 DIC.



en cada zona de reacción.

El catalizador que se puede emplear en este procedimiento es cualquiera de los catalizadores de deshidrogenación bien conocidos, tal como óxido férrico - carbonato potásico - óxido de cromo - óxido de magnesio - óxido ferroso- carbonato potásico - alúmina-sílice-níquel, o cualquier otro de los catalizadores de deshidrogenación adecuados que se han venido empleando hasta ahora con tal fin.

Se debe mencionar que la presente invención es aplicable a procedimientos que comprenden la deshidrogenación de hidrocarburos aromáticos alcohilados, y sus derivados clorados, tales como, por ejemplo, isopropilbenceno, dietilbenceno, etilclorobenceno, etc. para producir hidrocarburos aromáticos vinil-sustituídos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 16 de Junio de 1967, con el número 646.480 parcial, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de 1^{er}. Certificado de Adición en España, son los siguientes:



1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal núm. 339.646, solicitada el 22 de Abril de 1967 por "Un procedimiento para la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático alcoholado, en presencia de vapor de agua, a temperatura de aproximadamente 500 a 700°C, caracterizadas porque dichas mejoras comprenden efectuar dicho procedimiento en un aparato construido con acero inoxidable tipo 18/8.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, donde dicho hidrocarburo aromático alcoholado es etilbenceno.

3.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal núm. 339.646, solicitada el 22 de Abril de 1967 por "Un procedimiento para la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático alcoholado, en presencia de vapor de agua, en una sola zona de reacción, a temperatura de aproximadamente 500 a 700°C, caracterizadas porque dichas mejoras comprenden usar acero inoxidable tipo 18/8 como material de construcción de dicha zona de reacción.

4.- Mejoras según la reivindicación 3, donde dicho hidrocarburo aromático alcoholado es etilbenceno.

5.- Mejoras según la reivindicación 1, donde dicho acero inoxidable es del tipo 304.

6.- Mejoras según la reivindicación 2, donde dicho acero inoxidable es del tipo 347.

7.- Mejoras según la reivindicación 3, donde dicho material de construcción es acero inoxidable tipo 304.

8.- Mejoras según la reivindicación 4, donde dicho material de construcción es acero inoxidable tipo 347.

9.- Mejoras introducidas en el objeto de la Pa-



15

tente principal núm. 339.646, solicitada el 22 de Abril de 1967 por "Un procedimiento para la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático alcoholado, en presencia de vapor de agua, que comprende hacer pasar una mezcla
5 de dicho hidrocarburo y vapor de agua a través de una pluralidad de zonas de reacción de deshidrogenación catalítica en serie, a temperatura de aproximadamente 580 a aproximadamente 650°C, calentando de nuevo el efluente de cada zona de reacción antes de su introducción en la
10 zona de reacción subsiguiente, caracterizadas porque dichas mejoras comprenden efectuar dicho procedimiento en un aparato construido con acero inoxidable tipo 18/8.

10.- Mejoras según la reivindicación 9, donde dicho hidrocarburo aromático alcoholado es etilbenceno.

15 11.- Mejoras según la reivindicación 9, donde dicho acero inoxidable es del tipo 304.

12.- Mejoras según la reivindicación 9, donde dicho acero inoxidable es del tipo 347.

20 13.- Mejoras según la reivindicación 10, donde dicho acero inoxidable es del tipo 304.

14.- Mejoras según la reivindicación 10, donde dicho acero inoxidable es del tipo 347.

15 .-"Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal núm. 339.646, solicitada el 22 de Abril
25 de 1967, por: "Un procedimiento para la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático alcoholado"

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.



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

Madrid, 15 DIC. 14.

P.A.

Arta

14.12.67

- 12 -

JJV.