

441,685

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ZAKŁADY AZOTOWE IM. F. DZIERŻYŃSKIEGO

entidad polaca, domiciliada en Tarnow, Po
lonia, relativa a:

"METODO DE PREVENCIÓN DE ACCIDENTES Y/O
EFECTOS DE ACCIDENTES EN SISTEMAS DE REAC
CIÓN"

* * * * *

Inventores: Stanisław Ciborowski, Zbigniew
Szczypiński, Kazimierz Balcerzak,
Andrzej Jaworski, Andrzej Kaszma,
Andrzej Krzysztoforski, Stanisław
Kurowski, Jan Rędzi y Józef Szparaki

Prioridad: Solicitud de patente en Polonia nº
P-174 794 de fecha 12 octubre 1974.

**POOR
QUALITY**

IND. 001 COI B // COI C

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Los procesos de oxidación de hidrocarburos en fase líquida bajo presión con gases que contienen oxígeno se hallan muy extendidos en la práctica industrial. Pueden mencionarse aquí, entre tales procesos, la oxidación de ciclohexano para formar ciclohexanol y ciclohexanona, la oxidación de cumeno para formar hidroperóxido de cumeno con vistas a obtener fenol, la oxidación de p-xileno para formar ácido tereftálico, etc. - - - - -
- 5.
10. Todos estos procesos se realizan a gran escala industrial en líneas de tratamiento que tienen una capacidad de producción de docenas de millares de toneladas/año. En los sistemas de reacción de las grandes líneas de tratamiento existen muchos centenares de toneladas de sustancias inflamables y explosivas. Esto plantea muchos peligros, dos de los cuales son de particular importancia: El primero de ellos, expuesto después en un ejemplo de un proceso de oxidación de ciclohexano, se origina de la posibilidad de un súbito escape de grandes cantidades de vapores volátiles, en el caso de que tengan lugar grandes fugas. - - - - -
- 15.
- 20.

El proceso de oxidación de ciclohexano tiene lugar a una temperatura superior que el punto de ebullición

- del ciclohexano a presión atmosférica. Usualmente tiene lugar a una temperatura de 150-160°C a una presión del orden de 8 atmósferas, mientras que el punto de ebullición del ciclohexano a presión atmosférica asciende a 80°C. Así, a la aparición de cualquier fuga en el sistema de reacción a presión y de una pérdida de presión debida a la misma, el ciclohexano líquido que se halla dentro del sistema, sobrecalentado con relación a la presión atmosférica, es sometido a una intensa evaporación adiabática. - - - - -
- 5.
10. Resulta de los cálculos de equilibrio para las condiciones mencionadas anteriormente que, en el caso de una caída de presión en el sistema de reacción de 8 atmósferas a la presión atmosférica, el equilibrio térmico se restablecerá sólo después de la evaporación de aproximadamente 50% del ciclohexano. En este estado, la temperatura del ciclohexano restante bajará a unos 80°C, es decir al punto de ebullición a presión atmosférica. - - - - -
- 15.
20. Teniendo en cuenta que en el sistema de reacción de la instalación de oxidación de ciclohexano con una capacidad de por ejemplo 25.000 toneladas de ciclohexanol y ciclohexanona por año se proveen aproximadamente 70 toneladas de ciclohexano, puede ser de temer, en un caso límite, que si tiene lugar una gran fuga (por ejemplo, por ruptura de una tubería de gran diámetro) y faltan medios de precaución, el escape del aparato será de aproximadamente 35 toneladas de vapores de ciclohexano. - - - - -
- 25.

Se dan, a continuación, en la tabla, las cantidades de ciclohexano en vapor que pueden escapar del aparato a través de una fuga por orificios de varios diámetros, suponiendo una velocidad crítica de salida a tres presiones diferentes y sus correspondientes temperaturas (con el escape de vapores del aparato bajarán la presión y la temperatura del mismo). - - - - -

Diámetro del orificio (mm)	Régimen de salida de los vapores de ciclohexano toneladas/minuto		
	p = 8 atm T = 155°C	p = 5 atm T = 152°C	p = 2 atm T = 121°C
25	0,074	0,050	0,027
50	0,292	0,200	0,103
100	1,170	0,800	0,415
250	7,27	5,00	2,58
500	29,2	20,0	10,4

Es evidente que puede escapar muy rápidamente del aparato una considerable cantidad de vapores de ciclohexano. La niebla resultante de vapores inflamables tiene una enorme fuerza explosiva y en presencia de una fuente de ignición puede ser la causa de una explosión catastrófica. - -

Tal catástrofe, precisamente en una instalación de oxidación de ciclohexano, se ha descrito en "European Chemical News", (7.06.74). - - - - -

El otro tipo de peligro que acompaña el trabajo

de procesos de oxidación de hidrocarburos en fase líquida con gases que contienen oxígeno está relacionado con las propiedades explosivas de los hidroperóxidos orgánicos que se originan en estos procesos (como productos intermedios o finales). - - - - -

5. Los peligros relacionados con la descomposición explosiva de los hidroperóxidos pueden ilustrarse en un ejemplo del proceso de oxidación de cumeno. En este proceso el cumeno se oxida para formar hidroperóxido de cumeno por lo que, en el producto bruto de oxidación, se alcanza una concentración de este compuesto superior en general a 20%.

10. El proceso se realiza usualmente a una temperatura de 105-115°C, puesto que a una temperatura algo mayor el hidroperóxido de cumeno se descompone de una forma altamente exotérmica. El sobrecalentamiento del sistema de reacción origina un aumento de la velocidad de descomposición del hidroperóxido de cumeno y una descomposición más rápida implica un nuevo aumento de temperatura. - - - - -

15. El sistema de reacción es en general refrigerado con agua de refrigeración por medio de intercambiadores de calor previstos directamente en el líquido a oxidar o situados en el exterior y alimentados con bombas. Estos intercambiadores de calor pueden disipar una cantidad determinada de calor pero, en cambio, a partir de cierta temperatura característica de un sistema dado de reacción, no son suficientes para detener su aumento, lo que conduce a una des-

composición explosiva y catastrófica del hidroperóxido de cumeno. - - - - -

5. Aunque los sistemas de reacción para la oxidación de cumeno están diseñados de forma que durante el funcionamiento normal del proceso se prevé la posibilidad de absorción de calor, puede surgir una perturbación del proceso que provoque la necesidad de absorber rápidamente grandes cantidades de calor lo que no puede realizarse por medio de intercambiadores de calor con membrana (diáfragma). - - - -

10. Como ejemplo de tal perturbación puede mencionarse una penetración en el sistema de reacción de cantidades, incluso muy pequeñas, de sustancias que pueden catalizar la descomposición del hidroperóxido de cumeno. En tal caso la temperatura del sistema de reacción aumenta rápidamente evadiéndose así del control, lo que puede implicar los resultados descritos anteriormente. - - - - -

15.

20. En el estado actual de la técnica de ingeniería se desconocen medios para impedir los anteriores peligros en procesos industriales de oxidación de hidrocarburos en fase líquida bajo presión. - - - - -

25. Debido a las dificultades de naturaleza técnica, sólo se emplean soluciones parciales que sólo pueden reducir las perturbaciones o accidentes. En los procesos de oxidación de ciclohexano, en que el peligro está relacionado con el escape del sistema de reacción de vapores que forman

5. con el aire una mezcla explosiva, una de las precauciones de seguridad es seccionar la instalación. En el caso de que se den fugas, un sistema de válvulas de cierre rápido, que se controlan automáticamente o manualmente, divide el sistema en algunas porciones, limitando así la cantidad de vapores que pueden escapar a la atmósfera. Esta solución no elimina totalmente el peligro si bien reduce su magnitud. - - - - -

10. Otros medios de precaución consisten en la construcción de un sistema de depósitos de escape en donde, en caso de una fuga del sistema de reacción, puede evacuarse este sistema. Este sistema tiene, sin embargo, serias desventajas. Ante todo, la velocidad de vaciado, que puede ser un factor decisivo en el control de los efectos de una perturbación o accidente, está limitada por la capacidad de circulación de las tuberías de escape en particular; debido a la reducción de presión en tales tuberías tiene lugar una evaporación de ciclohexano que aumenta enormemente su volumen. En segundo lugar, los depósitos de escape deben haberse provisto de condensadores de reflujo de mayor superficie, utilizados para la condensación de los vapores formados debido a la evaporación adiabática, lo que implica altos costos dado que, debido a la formación de compuestos orgánicos en los procesos de oxidación, entre otros de ácidos, tanto los tanques como los condensadores de reflujo deben fabricarse a base de materiales a prueba de corrosión. - - - - -

15.

20.

25.

Dado que en la mayor parte de los casos el siste-

ma de oxidación a presión está conectado con el sistema de distribución, exento de presión, de los productos de oxidación, puede tener lugar una expansión de emergencia del contenido del sistema de presión en el sistema exento de presión, provocando una caída de presión y de temperatura en el sistema de presión. - - - - -

5. Este método es más económico con respecto a los costes de inversión que el método de expansión en depósitos especiales de escape, como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, la desventaja en este método es, en general, una limitación considerable de la velocidad de expansión, que se origina del volumen, de la superficie de refrigeración y de las propiedades técnicas similares del sistema de distribución, exento de presión. - - - - -

10. Se han conocido también métodos de expansión de los sistemas de presión a través de "antorchas"; sin embargo, la introducción de una llama en la instalación implica un nuevo peligro. Además, existe en este caso una barrera cuantitativa que limita la velocidad de intervención, que se origina de la capacidad de flujo de la antorcha y de la necesidad de garantizar una combustión sin perturbaciones.-

15. Es así evidente que todos los métodos para prevenir los efectos de fugas en el sistema de reacción a presión tienen desventajas comunes que limitan considerablemente su eficacia. El defecto básico es un largo período de trabajo que, según el carácter y el tamaño de la instala-

25.

ción, asciendo desde algunos minutos a muchas docenas de minutos. Con perturbaciones de mayor importancia, que se originan de la existencia de grandes fugas o de sobrecalentamientos considerables, estos métodos pueden ser todos ineficaces. - - - - -

5.

Con respecto a los procesos de la oxidación de cumeno, en que el peligro está relacionado con la posibilidad de una vigorosa descomposición de hidroperóxidos con desarrollo de mayores cantidades de calor, ni se aplica ni se conoce medio eficaz alguno de control del aumento de la temperatura en emergencia. El único método prácticamente empleado es la construcción de superficies de refrigeración con membranas, cuya eficacia es, sin embargo, limitada. - -

10.

El método según la invención presenta una solución de los problemas descritos, que permite una prevención muy rápida y eficaz del escape de vapores de hidrocarburos a través de fugas que se den en el sistema de reacción o el control de un aumento descontrolado de temperatura debido a la descomposición de hidroperóxidos. La característica esencial del método es un rápido descenso de presión y/o temperatura en el sistema de reacción debido a la introducción intensiva de agua fría en el interior de este sistema. La aplicación del método según la invención implica considerables dificultades técnicas, dado que los hidrocarburos oxidados no se mezclan con el agua y por esta razón forman con la misma sistemas heteroaceotrópicos, caracterizados por una mayor presión de vapores, que aproximadamente es igual

15.

20.

25.

a la suma de las presiones de hidrocarburos y de agua a una temperatura dada, independientemente de la relación cuantitativa mutua de estos dos medios. - - - - -

5. Por ejemplo, la presión de vapores de ciclohexano a la temperatura de 150°C asciende a 5,67 atmósferas, mientras que la presión de vapores de heteroaceftropo ciclohexano-agua a la misma temperatura es de 10,52 atmósferas. - -

10. Así, la introducción de agua en el hidrocarburo ca-liente, como norma, provoca una rápida evaporación de sus heteroaceftropos y un aumento de presión en el sistema cerrado, siendo el efecto opuesto al deseado lo que aumenta el escape de vapores a través de la fuga. - - - - -

15. Inesperadamente, resulta que por medio de la elección adecuada de la velocidad de introducción de agua en el sistema y de un método apropiado para su introducción, puede obtenerse una rápida refrigeración del hidrocarburo a oxidar, por lo que se evita un aumento substancial súbito de presión. - - - - -

20. En los ensayos se han empleado varias velocidades de introducción de agua en el sistema y varios métodos de introducción de la misma. El agua se introdujo tanto sobre la superficie del hidrocarburo por medio de un sistema de pulverización como por debajo de la superficie del hidrocarburo por medio de un sistema de entrada de insuflado con si-
25. ra (a través de un sistema de burbujeadores) y como a tra-

vés de toberas independientes (corrientes de fluido), provocando un mezclado completo del agua y del hidrocarburo. - -

5. Como criterio para la cantidad de agua se ha supuesto la cantidad de agua que era necesaria en el equilibrio para obtener una temperatura de hidrocarburo en 5°C inferior al punto de ebullición de su hidroaceótropo bajo presión atmosférica. - - - - -

10. Se ha establecido que si esta cantidad de agua se inyecta al reactor en un corto tiempo, por ejemplo en de 0,5 a 5 minutos, y si la inyección de agua se efectúa en su mayor parte sobre la superficie del hidrocarburo, puede alcanzarse una rápida refrigeración del hidrocarburo sin un aumento temporal importante de presión. - - - - -

15. El mecanismo de la operación puede explicarse de la forma siguiente: Las primeras cargas de agua fría que caen sobre la superficie del hidrocarburo provocan una vigorosa evaporación de su hidroaceótropo con un descenso de temperatura del medio en ebullición. - - - - -

20. Sin embargo, las cargas siguientes de agua inyectadas provocan rápidamente una condensación del hidroaceótropo evaporado. Así, una intensa corriente de agua dirigida desde la parte superior amortigua el fenómeno de evaporación del heteroaceótropo. Al mismo tiempo, el agua cae gradualmente al fondo del reactor con intercambio térmico intensivo sin diafragma. - - - - -

25.

Después de que el sistema ha sido llevado a una temperatura inferior que el punto de ebullición del heteroaceótropo bajo presión atmosférica, el sistema puede considerarse seguro, especialmente cuando la fuga se ha localizado por encima del nivel del hidrocarburo. - - - - -

5.

Cierta cantidad de productos inertes contenidos en el sistema de reacción (en su mayor parte gases que permanecen después del consumo de oxígeno en la reacción y que, en el caso de la oxidación del hidrocarburo, son principalmente nitrógeno) sale del sistema a través de la fuga o con los gases de desecho, por lo que la presión del sistema será así prácticamente igual a la presión de los vapores de heteroaceótropo y, en el caso de que la temperatura baje por debajo del punto de ebullición a la presión atmosférica, desaparecerá la causa del escape de los vapores de hidrocarburo hacia el exterior. - - - - -

10.

15.

La inyección de agua en el reactor debe ser concomitante con la detención simultánea de la entrada del gas oxidante y también de la entrada del hidrocarburo a oxidar.

Un efecto positivo adicional de la aplicación del método, según la invención, es que a través de la fuga -independientemente del estado, ya sea en el fluido o en vapores- escapará, después de inyección del agua, ya no el ciclohexano sino su mezcla de líquido o vapor con agua. Es muy poco probable que ocurra una explosión después de haber diluido el ciclohexano con agua. - - - - -

20.

25.

Con referencia a los procesos en los que el objetivo de la refrigeración es detener la reacción incontrolada de descomposición de hidroperóxidos, se ha determinado que la refrigeración del hidrocarburo a la temperatura inferior que el punto de ebullición de su hidrocarburo bajo presión atmosférica será siempre suficiente para este fin. Se ha indicado que una solución técnica ventajosa de la inyección de agua en la superficie del hidrocarburo es su introducción eventualmente de forma uniforme por encima de toda la superficie por medio de un sistema de rociadores con perforaciones y hendiduras. - - - - -

5.

10.

A fin de reducir la energía cinética del agua e impedir así que caiga demasiado rápidamente al fondo del reactor, es práctico colocar elementos deflectores debajo de los rociadores. - - - - -

15.

El agua, según el tipo de la instalación y las necesidades, puede inyectarse ya sea en el reactor (reactores) ya sea en los otros aparatos del sistema de reacción a presión, por ejemplo los utilizados para el intercambio de calor y de masa entre los gases de desecho y el hidrocarburo entrante, para separación de agua, etc., ya sea en ambos de los puntos indicados. Ello dependerá, entre otras cosas, del hecho, por ejemplo, de si se utiliza simultáneamente con la inyección de agua el seccionado de la instalación.-

20.

Con referencia a la fuente de agua, puede adecuarse a las condiciones locales; óptimamente puede aplicarse

25.

un depósito de acero al carbono (en forma de esfera) del tipo hidróforo en el que se mantendrá una presión constante por medio de la presión de nitrógeno o de aire de la instalación. - - - - -

5. Dado que el agua, de manera general, es perjudicial para los procesos de oxidación de hidrocarburos, debe impedirse su involuntaria penetración en el sistema de reacción. Lo más ventajoso es cortar la entrada de agua en el reactor por medio de dos válvulas, mandadas a distancia, entre las cuales se mantendrá constantemente en posición abierta una válvula de control de pequeño diámetro. Para evitar la introducción de gases en el sistema de reacción, dichas válvulas deben cerrarse automáticamente, cuando el nivel de agua alcance su mínimo. - - - - -
- 10.
15. El método según la invención se ilustra a continuación por medio de dos ejemplos, el primero de los cuales se refiere a la oxidación de ciclohexano y el segundo a la oxidación de cumeno. Estos ejemplos no limitan en forma alguna el alcance de la invención. - - - - -
20. Ejemplo I. En un reactor para la oxidación de ciclohexano, de una capacidad de 110 m^3 , en el cual se colocaron 50 toneladas de ciclohexano a una temperatura de 155°C y bajo una presión de 7,3 atmósferas, se introdujo agua a una temperatura de 15°C en una cantidad de 50 m^3 , por encima de la superficie del ciclohexano en un tiempo de 2 minutos, desde un depósito de agua de una capacidad de 70 m^3 que es
- 25.

taba bajo una presión de 15 atmósferas. - - - - -

5. La temperatura del reactor bajó a 65°C y la presión, después de la eliminación simultánea del sistema de los productos inertes con los gases de desecho, bajó a la presión atmosférica. - - - - -

10. Ejemplo II. En un reactor para la oxidación de cumeno de una capacidad de 300 m³ se dispusieron 150 toneladas de productos de oxidación, que contenían 25% en peso de hidropéroxido de cumeno, algunas centésimas por ciento en peso de subproductos, tales como acetofenona, dimetilfenilcarbinol y similares, y cumeno como resto; la temperatura de este producto aumentó a 130°C y se introdujeron 55 toneladas de agua a la temperatura de 25°C en un tiempo de tres minutos.

15. La temperatura del líquido del sistema de reacción bajó a 90°C, es decir a un valor de seguridad, al cual la descomposición térmica del hidropéroxido de cumeno es tan lenta que la temperatura del líquido puede controlarse por medio de intercambiadores de calor refrigerados por agua instalados en el sistema. - - - - -

20. N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E V I N D I C A C I O N E S

1.- Método de prevención de accidentes y/o efec-

tos de accidentes en sistemas de reacción, en particular en sistemas para la oxidación de hidrocarburos en fase líquida bajo presión con gases que contienen oxígeno, por medio del descenso de la presión y/o de la temperatura del sistema,

5. caracterizado porque en el reactor y/u otro aparato del sistema de reacción a presión se introduce agua de forma intensiva, ventajosamente en una cantidad necesaria para refrigerar el hidrocarburo líquido, que se halla dentro del aparato, a por debajo del punto de ebullición a presión atmosférica del hidrocarburo a oxidar a a una

10. temperatura en que no tenga lugar una descomposición incontrolada de hidroperóxidos. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se introduce en el sistema, en un tiempo de 0,5 a

15. 5 minutos, la cantidad de agua necesaria, desde el punto de vista del equilibrio, para hacer bajar la temperatura al nivel requerido. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua se introduce principalmente o en su totalidad desde la parte superior sobre la superficie del hidrocarburo, de una manera uniforme, ventajosamente con el uso de rociadores perforados o hendidos y, más ventajosamente, con rociadores provistos de elementos deflectores montados

20. debajo. - - - - -

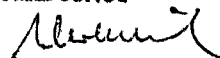
4.- "MÉTODO DE PREVENCIÓN DE ACCIDENTES Y/O EFECTOS DE ACCIDENTES EN SISTEMAS DE REACCIÓN". - - - - -

25.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 10 OCT. 1975

P. A. M. CURELL SUÑOL



mf.