

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 668 983**

(51) Int. Cl.:

B01J 19/00 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
C07C 5/333 (2006.01)
C07C 15/40 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2014 PCT/IB2014/065916**
(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15068138**
(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2014 E 14802202 (3)**
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 3068530**

(54) Título: **Planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno y procedimiento respectivo**

(30) Prioridad:

11.11.2013 IT MI20131870

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.05.2018

(73) Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

(72) Inventor/es:

**GALEOTTI, ARMANDO y
OLIOSI, MIRKO**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 668 983 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

Planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno y procedimiento respectivo

La presente invención se refiere a una planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno y al procedimiento respectivo.

5 En la presente solicitud de patente, todas las condiciones de funcionamiento que aparecen en el texto se debe considerar que son condiciones preferidas, incluso si no se declaran expresamente.

Para los propósitos de la presente descripción, el término "comprende" o "incluye" también comprende la expresión "consiste en" o "consiste esencialmente en".

10 Para los propósitos de la presente descripción, las definiciones de los intervalos siempre incluyen los extremos, a menos que se especifique lo contrario.

El fuerte incremento en el coste de la energía que se ha registrado en los últimos años ha tenido un impacto significativo en el coste de producción de estireno en el procedimiento de deshidrogenación del etilbenceno. Este procedimiento, de hecho, consume una gran cantidad de energía, principalmente en forma de vapor. Los procedimientos actualmente disponibles en el mercado, que están autorizados por Lummus, Badger LLC y Versalis
15 son muy similares y se basan todos en una primera fase de deshidrogenación de etilbenceno, llevada a cabo en dos o tres etapas de reacción adiabática, seguida de una fase de destilación. Casi el 80% de los aproximadamente 30 millones de toneladas de estireno producido en todo el mundo se obtiene por medio de estas tecnologías (Perp 07/08-4 Report Nexant Chem Systems Ethylbenzene/Styrene, página 14).

20 La deshidrogenación adiabática tiene lugar a alta temperatura y baja presión, en presencia de una gran cantidad de vapor. El vapor es fundamental para proporcionar el calor de reacción, ya que la reacción de deshidrogenación es altamente endotérmica y también tiene la función de preservar el catalizador que, como resultado de las reacciones de craqueo, si no se cubriría con coque y quedaría inactivo.

25 En los últimos años, bajo la presión de la demanda de mejorar continuamente la eficiencia energética de las plantas de deshidrogenación de etilbenceno, los productores de catalizadores (tales como Sud Chemie y BASF, por ejemplo) han desarrollado catalizadores cada vez más estables también en presencia de cantidades cada vez más reducidas de vapor (presión parcial). Los valores que varían de 8-9 moles de H₂O por mol de etilbenceno (que corresponden a una relación en peso de 1,36-1,53 kg de agua por kg de etilbenceno) han pasado a valores inferiores a 6 moles de H₂O por cada mol de etilbenceno (que corresponde a 1 kg de agua por kg de etilbenceno) reduciendo significativamente el consumo de vapor en la fase de deshidrogenación y aumentando la eficiencia energética global del procedimiento.
30

35 Sin embargo, para operar con cantidades reducidas de vapor, es necesario incrementar significativamente la temperatura del vapor, lo que no siempre es posible realizar, sobre todo en las plantas existentes, debido a los límites de temperatura permitidos para los materiales de construcción disponibles. Como resultado de los límites de uso de los materiales disponibles en las tuberías y equipo de las plantas existentes, no es posible superar los 900°C, mientras que en los tubos radiantes del horno de supercalentamiento de vapor, que tienen dimensiones más pequeñas, no es posible exceder de los 1100°C.

En condiciones normales de funcionamiento en plantas existentes, estos valores de temperatura pueden ser más bajos y alcanzar los 800°C en las tuberías y el equipo, y 980°C en los tubos radiantes.

40 En otras palabras, en el pasado, para ser estables, es decir, para no cubrirse con coque, en el medio de reacción, volviéndose inertes, los catalizadores requerían una gran cantidad de vapor y, en consecuencia, en presencia de una gran cantidad de vapor, no había problema de suministrar el calor necesario para la reacción.

Hoy, por otra parte, los catalizadores requieren mucho menos vapor, y para suministrar el mismo calor, dicho vapor se debe calentar a temperaturas que son tan altas que se vuelven críticas para los materiales.

45 El documento US 2009/264692 describe un método para incrementar la eficiencia y/o expandir la capacidad de una nueva y existente unidad de deshidrogenación, que comprende las etapas:

- proporcionar por lo menos un reactor de deshidrogenación y una corriente de alimentación,

- añadir por lo menos una unidad de calentamiento directo (DHU) a una nueva o existente unidad de deshidrogenación que tiene un recalentador, por lo que la DHU y el recalentador están colocados antes o después de por lo menos un reactor, y en la que por lo menos la DHU y el recalentador funcionan en disposición en paralelo una respecto del otro;

- desviar entre 0,5% y 85% de un efluente del reactor a la DHU para calentar y alimentar el resto del efluente del reactor al recalentador para calentar;

- alimentar las corrientes calentadas de la DHU y el recalentador a un reactor subsecuente, en el que hay ahorro de energía para hacer funcionar la nueva o existente unidad de hidrogenación con una DHU añadida comparado con hacer funcionar una unidad de deshidrogenación con solo un recalentador y sin DHU añadida.

5 Existe por lo tanto la necesidad de superar la restricción debida al conflicto entre el requisito de garantizar, por medio del vapor, el suministro de calor necesario para la reacción de deshidrogenación endotérmica de etilbenceno y la cantidad cada vez más reducida de vapor debido al desarrollo de catalizadores alternativos, necesaria para asegurar la estabilidad del catalizador.

10 Para superar estos aspectos críticos mencionados anteriormente, el solicitante ha encontrado una nueva configuración de planta para procedimientos de producción de estireno vía la deshidrogenación de etilbenceno. Esta nueva planta proporciona la instalación de un aparato de calentamiento que explota los humos generados en el procedimiento, como vector térmico, permitiéndolos circular en un circuito de calentamiento apropiado.

Los humos que circulan en este aparato son aquellos producidos dentro de un dispositivo de combustión.

15 Los humos contienen gases de purga, hidrocarburos y agua y la concentración de agua varía de 10 a 70% en volumen.

15 Además, el solicitante también propone un nuevo procedimiento para la deshidrogenación de etilbenceno para proporcionar estireno en el que los humos formados durante el mismo procedimiento nunca exceden de la temperatura de 800°C.

La presente invención se refiere a una planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno como se define en la reivindicación 1.

20 En una segunda realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno como se define en la reivindicación 6.

La inserción de un aparato de calentamiento específico que tiene un circuito de calentamiento para la recirculación de humos se puede efectuar en plantas existentes o en plantas de nueva construcción.

25 Tanto en el caso de una planta existente como de una planta de nueva construcción, se pueden obtener beneficios de una disminución de la máxima temperatura a la que se debe calentar el vapor que sale de los hornos. Este beneficio consiste en ser capaces de usar un material diferente que es menos caro, más fácil de procesar y que se puede suministrar más fácilmente o, con el mismo material, en la posibilidad de usar un grosor más reducido en los materiales de construcción con beneficios relacionados con la fiabilidad del funcionamiento. El grosor más reducido puede provocar menores gradientes durante los transitorios especialmente en los casos de alteraciones. Menores gradientes de temperatura corresponden a menores tensiones internas en los elementos de conducción y equipo.

30 Los procedimientos de deshidrogenación se han desarrollado en el pasado, usando humos de combustión como vector térmico. Los humos, sin embargo, tienen una capacidad térmica muy baja y consecuentemente para tener un apropiado intercambio de calor a temperaturas suficientemente bajas para permitir el uso de materiales metálicos convencionales, era necesario un caudal extremadamente alto de humos, que después se descargaba a las chimeneas haciendo el procedimiento menos eficiente.

35 La invención, objetivo de la presente solicitud de patente, por otra parte, prevé un aparato de calentamiento en el que se recircula una proporción significativa de los humos generados en el procedimiento de deshidrogenación, en particular los generados en un dispositivo de combustión. El caudal de humos que circulan debe ser muy alto de modo que el aparato de calentamiento pueda operar con intervalos de temperatura moderados.

40 Además, según realizaciones preferidas de la presente invención, se puede añadir vapor a los humos hasta una concentración igual al 50% en volumen, que, teniendo un calor específico que es el doble con respecto a los humos, hace posible operar con intervalos de temperatura mucho más bajos, con una misma transferencia de calor.

45 Al reciclar los humos, el calor específico se puede modificar significativamente, y también añadiendo una pequeña cantidad de vapor. Si los humos no se recircularan, con el fin de obtener el mismo efecto en términos de calor intercambiado, se tendría que añadir una gran cantidad de vapor, lo que da como resultado un procedimiento que, en general, no ahorra vapor.

50 Gracias a la solución técnica propuesta por el solicitante, una parte del calor necesario para un procedimiento de deshidrogenación de etilbenceno se puede proporcionar por medio de vapor, en una cantidad que es estrictamente indispensable para garantizar la estabilidad del catalizador, y una parte del calor por la circulación de los humos del procedimiento.

Los altos caudales de reciclaje de los humos permiten que la planta se mantenga a un nivel térmico que es suficientemente bajo como para permitir el uso de materiales convencionales que tienen un coste relativamente bajo y que se pueden procesar y suministrar fácilmente (tal como, por ejemplo, acero inoxidable 304 H).

Este sistema también podría permitir incrementar el rendimiento en una planta existente sin tener que recurrir a costosas intervenciones de modernización en el circuito de vapor que está a una temperatura extremadamente alta.

Otros objetivos y ventajas de la presente invención parecerán más evidentes a partir de la siguiente descripción y figuras adjuntas, proporcionadas con fines puramente ilustrativos y no limitantes.

5 La Figura 1 es un diagrama de bloques de una planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno con dos aparatos de reacción adiabática en serie, un aparato de calentamiento y un circuito de calentamiento de los humos del procedimiento con un solo ultra-calentador según la presente invención.

10 La figura 2 es un diagrama de bloques de una planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno con dos aparatos de reacción adiabática en serie, un aparato de calentamiento y un circuito de calentamiento de los humos del procedimiento con un ultra-calentador doble según la presente invención.

La Figura 3 es un diagrama de bloques del aparato de calentamiento con un circuito de calentamiento de los humos y solo un ultra-calentador.

La figura 4 es un diagrama de bloques del aparato de calentamiento con un circuito de calentamiento de los humos y dos ultra-calentadores.

15 La Figura 5 es un diagrama de bloques de una planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno que indica las posiciones en las que se puede instalar el aparato de calentamiento.

La Figura 6 es una planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno según la técnica conocida.

Los símbolos usados en las figuras se explican a continuación.

F1 y F2 son dos hornos de supercalentamiento de vapor para, o cada una de las partes de un horno.

20 R1 y R2 son dos aparatos de reacción adiabática.

E1 es un aparato de intercambio de calor de vapor.

E2 es un ultra-calentador.

E2A es un primer ultra-calentador y E2B es un segundo ultra-calentador.

V1 es un dispositivo de ventilación.

25 C1 es un dispositivo de combustión.

X1 es un quemador.

X2 es un difusor de vapor.

X3 es un dispositivo de mezcla.

30 REC es una sección de recuperación del calor de los productos que salen del último reactor. La REC puede comprender algunos aparatos de intercambio de calor en los que se genera vapor y/o se supercalienta vapor o una mezcla de etilbenceno y vapor.

Las indicaciones numéricas 100, 200, 300, 400, 500 y 600 son los puntos en los que se puede instalar el aparato de calentamiento con un circuito de calentamiento de los humos.

35 (1) es la materia prima de etilbenceno. (2A), (2B), (2C), (2D) y (2E) son corrientes de vapor, (3A) es una mezcla de etilbenceno y vapor, (3B), (3C), (3D) el producto de reacción intermedio a diferentes temperaturas, (3E) y (3F) son los productos finales, (4A), (4B), (4C) y (4D) son corrientes de humos, (4E) son los humos de F, (5) y (5A) es gas natural, (6A) es aire.

Descripción detallada

40 El solicitante describirá ahora una realización según la presente invención en detalle, haciendo referencia a las figuras 1-5.

Los humos que circulan en el aparato pueden ser los producidos dentro de un dispositivo de combustión C1, que se pueden unir con los humos de descarga producidos durante un procedimiento de deshidrogenación de etilbenceno para dar estireno. Los humos contienen gas de ventilación, hidrocarburos y agua y la concentración de agua varía de 10% a 70% en volumen, preferentemente la concentración de agua varía de 15% a 45% en volumen.

45 Los humos se recirculan con un caudal que varía de 10.000 kg/h a 100.000 kg/h, preferentemente que varían de

50.000 kg/h a 80.000 kg/h.

Dicho procedimiento se lleva a cabo preferentemente en la planta de deshidrogenación de etilbenceno descrita y reivindicada en el presente texto.

5 El aparato de calentamiento con un circuito de humos se puede colocar en diferentes puntos en la planta descrita y reivindicada en el presente texto, preferentemente entre un reactor adiabático y un reactor subsecuente (200 y 100), o preferentemente en la conducción de alimentación de la materia prima al primero de los reactores adiabáticos en serie antes de la introducción de vapor de agua en el reactor (300) o después de dicha introducción (600). Alternativamente, dicho aparato de calentamiento con el reciclado de humos se puede colocar preferentemente a lo largo del circuito de vapor (400 y 500), más preferentemente a la entrada de un horno de supercalentamiento.

10 El aparato de ultra-calentamiento (E2) es típicamente un intercambiador de calor de carcasa y tubo y se puede colocar aguas arriba o aguas abajo de un dispositivo de intercambio de calor de vapor (E1 conocido como supercalentador o sobrecalentador) que usualmente ya está presente en las plantas de deshidrogenación de etilbenceno.

15 El aparato de calentamiento con un circuito de calentamiento de los humos puede comprender preferentemente por lo menos uno o más, preferentemente dos o más ultra-calentadores en serie (E2A y E2B), incluso más preferentemente dos. En estos casos, el primer ultra-calentador se puede colocar tanto aguas arriba como aguas abajo del dispositivo de calentamiento de vapor (E1), mientras que los ultra-calentadores subsecuentes (E2B) se colocan aguas arriba del dispositivo de ventilación (V1).

20 Los humos generados en el procedimiento de deshidrogenación circulan en las conducciones que ponen V1, C1 y los ultra-calentadores en comunicación de fluidos.

El dispositivo de ventilación puede ser un ventilador centrífugo o axial apropiado para transportar gas a alta temperatura. Puede haber numerosos dispositivos de ventilación y se pueden colocar en paralelo aguas abajo de un solo ultra-calentador y aguas arriba de un solo dispositivo de combustión.

25 Para describir el procedimiento con más detalle, el solicitante ahora se referirá a la Figura 1, y en el caso de más de un ultra-calentador, a la Figura 2.

Una corriente de etilbenceno (1) se mezcla con vapor (2D) y dicha mezcla se alimenta al primero de los dos reactores en serie (R1). El producto intermedio (3B), que contiene un gas de ventilación, hidrocarburos y agua, se envía a un aparato de intercambio de calor de vapor (E1) y subsecuentemente a un aparato ultra-calentador (E2). El producto intermedio que sale del ultra-calentador continúa luego hacia las etapas de reacción subsecuentes.

30 El producto intermedio (3B) fluye en los tubos tanto del aparato de intercambio de calor de vapor como en los tubos del aparato ultra-calentador (E2). El vapor (2B) procedente de los hornos de sobrecalentamiento (F1) fluye en la carcasa del aparato de intercambio de calor de vapor.

35 El gas de ventilación se refiere a una mezcla que incluye hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, metano, etano y etileno, propano y propileno. Los hidrocarburos se refieren a una mezcla predominantemente de aromáticos con trazas de parafinas y naftenos, en la que los componentes principales son estireno, etilbenceno, tolueno y benceno, preferentemente una mezcla que comprende etilbenceno, estireno, tolueno, benceno, otros aromáticos de C₈ y C₉, parafinas y naftenos de C₆-C₈.

La composición del producto intermedio comprende:

- de 0% a 20% molar, preferentemente de 2 a 8%, de gas de ventilación
- 40 - de 5% a 25% molar, preferentemente de 5 a 15% molar, de hidrocarburos
- de 70% a 90% molar, preferentemente de 75 a 85% molar, de agua.

El producto intermedio (3C) circula en los tubos del dispositivo ultra-calentador y la temperatura varía de 400°C a 700°C, preferentemente de 500°C a 600°C, mientras que la presión varía de 0 atm y 2 atm, preferentemente de 0,5 a 1,1 atm. Los humos (4B) circulan en la carcasa de dicho dispositivo ultra-calentador.

45 La carcasa del aparato ultra-calentador está fluidodinámicamente conectada a un circuito de humos que se recirculan continuamente con un caudal que varía de 10.000 kg/h a 100.000 kg/h, preferentemente de 50,000 kg/h a 80,000 kg/h. Es el dispositivo de ventilación (V1) el que crea la circulación de los humos del procedimiento en el circuito de calefacción.

50 El circuito de humos mantiene el dispositivo de ventilación (V1), el dispositivo ultra-calentador (E2) y el dispositivo de combustión (C1) en comunicación de fluidos.

El dispositivo de ventilación (V1) aspira los humos en la salida (4C) del aparato ultra-calentador (E2) a una presión

que varía de 0,5 atm a 1,5 atm, preferentemente de 0,9 a 1,2 atm, y una temperatura que varía de 400°C a 800°C, preferentemente de 550°C a 750°C. Una parte de dichos humos (4A) se envía desde el dispositivo de ventilación a un dispositivo de combustión (C1) y una parte (4D) a uno de los hornos de supercalentamiento.

5 Los humos se pueden mezclar con vapor hasta una concentración igual al 50% en volumen, ya que, dado que tiene el doble de calor específico con respecto a los humos, permite usar intervalos de temperatura mucho más bajos con la misma transferencia de calor.

La circulación de humos en el circuito de calefacción puede modificar significativamente el calor específico, también añadir vapor. Si no se recirculan los humos, se deberá añadir una gran cantidad de vapor para obtener el mismo efecto en términos de calor intercambiado, y el procedimiento en consecuencia, en general, no ahorrará vapor.

10 El dispositivo de combustión (C1) comprende un quemador en línea (X1), preferentemente para combustible gaseoso (por ejemplo, un quemador similar a los utilizados en unidades de cogeneración), que suministra calor quemando gas combustible (5A) con aire (6A) y aumentar apropiadamente la temperatura de los humos que se envián de vuelta al ultra-calentador (4B) a una temperatura que varía de 600°C a 800°C, preferentemente de 650°C a 750°C, más preferentemente de 700°C a 750°C.

15 Un difusor de vapor de agua (X2) y un aparato de mezcla (X3) que mezcla los productos de combustión procedentes del quemador (X1), los humos procedentes del dispositivo de ventilación y el vapor introducido por medio del difusor de vapor (X2), también están presentes en el dispositivo de combustión (C1). El caudal del vapor introducido a través del difusor de vapor se regula por medio de un dispositivo específico para mantener la concentración de agua en la corriente reciclada de gases calientes en un valor que varía de 10% a 70% en volumen, preferentemente que varía de 15% a 45% en volumen.

20 Para mantener constante la masa y, por lo tanto, la presión de los gases calientes en el circuito del aparato de calentamiento descrito en el presente texto, a un valor que varía preferentemente de 1 atm a 1,1 atm, parte de los humos en circulación (4D) se descargan por medio de un dispositivo de control de presión, enviándolos a un sistema de recuperación de calor que puede ser específico para esta corriente, tal como por ejemplo un economizador que genera y sobrecalienta vapor a baja presión, o puede ser el mismo sistema de recuperación de calor de los humos del horno de supercalentamiento de vapor (F1 o F2).

Como se indicó anteriormente, puede haber más de uno, por lo menos dos, ultra-calentadores, y están colocados de manera que el producto de reacción intermedio (3B) fluye en los tubos del primer ultra-calentador de la serie (E2A).

25 La alimentación de etilbenceno (1) y vapor al primero de los reactores de deshidrogenación (R1) fluye en los tubos del segundo ultra-calentador (E2B).

Las carcasa del primer y segundo ultra-calentador (E2A y E2B) están en comunicación de fluidos con el circuito de calentamiento de los humos.

30 El aparato de calentamiento se puede aplicar ventajosamente tanto en plantas de deshidrogenación de etilbenceno existentes como también en plantas nuevas.

35 Cuando dicho aparato se aplica a una planta existente, permite obtener dos objetivos:

- una reducción en el consumo de vapor y/o
- un incremento de la capacidad de la planta,

sin tener que modernizar con costosas sustituciones de los hornos y del circuito de calentamiento de vapor. Estos objetivos se pueden obtener individual o conjuntamente.

40 En ambos casos, se puede obtener beneficio de una reducción en la temperatura máxima a la que se debe calentar el vapor que sale de los hornos. Este beneficio consiste en poder usar un material diferente que es menos costoso, más fácil de procesar y que se puede suministrar más rápidamente o, con el mismo material, en la posibilidad de usar un grosor más reducido con beneficios relacionados con la fiabilidad de funcionamiento. Los gruesos más reducidos causan gradientes más bajos durante los transitorios, especialmente en casos de alteraciones. Los gradientes de temperatura más bajos corresponden a menor tensión interna en los elementos de conducción y equipo.

Ejemplos

La invención se ilustra mejor a continuación mediante algunas realizaciones no limitantes de los objetivos de la presente solicitud de patente.

45 50 El ejemplo 1 describe un caso de mejora en el consumo de energía de una planta de producción de estireno existente vía la deshidrogenación de etilbenceno, en términos de una reducción en el consumo de vapor.

Como es sabido, esta mejora se puede obtener incrementando significativamente la temperatura del vapor que se sobrecalienta en los hornos y se envía a través de un circuito específico a un supercalentador instalado entre los dos reactores. Este incremento de temperatura crea la necesidad de modificaciones costosas debido a la reconstrucción parcial de los hornos y la reconstrucción del circuito de vapor y el supercalentador instalado entre las dos etapas de reacción.

Si, por el contrario, se aplica el aparato de calentamiento con un circuito de calentamiento de los humos del procedimiento descrito en el presente texto, se puede conservar el horno, el supercalentador y también el circuito de vapor.

Gracias al reciclado de los humos, se puede suministrar calor a la mezcla de reacción que pasa de un reactor a otro hasta que la temperatura se incrementa a más de 640°C, manteniendo la temperatura del vector térmico, los humos, más baja de 800°C. Este límite corresponde al límite permitido para la construcción de equipos presurizados de algunos aceros inoxidables del tipo austenítico: entre estos, por ejemplo, el tipo 304 H, que tiene la mejor relación coste/rendimiento, pero también 316H, 309H, 310H y 321H. Estos materiales han sido ampliamente usados en el pasado y todavía están presentes principalmente como materiales para la construcción de equipo y conducciones tanto en plantas de estireno existentes como en plantas más modernas. En las plantas más modernas, las aleaciones con un alto contenido de Ni que tienen un coste mucho mayor, con respecto a los aceros austeníticos, son ampliamente usadas, lo que permite aumentar la temperatura de funcionamiento a más de 800°C y hasta 900°C.

También en el caso de aleaciones con un alto contenido de níquel, sin embargo, en cualquier caso es importante reducir la temperatura del proyecto, que está vinculada a la temperatura máxima de funcionamiento, ya que esto a menudo provoca una reducción considerable del grosor de los materiales usados. En este sentido, hay una disminución de la temperatura de funcionamiento máxima y consecuentemente también de la temperatura del proyecto, de 50°C, como se muestra en el Ejemplo 2, esta disminución se puede obtener aplicando el dispositivo, objeto de la presente invención. Si el material es de aleación 800 H, por ejemplo, y la temperatura del proyecto (a menudo más alta que la temperatura de funcionamiento) se reduce de 925°C a 875°C, el grosor se puede reducir a 2/3. Considerando los tubos radiantes de los hornos, que a menudo usan materiales tales como ASTM A608 grado HK40, al disminuir la temperatura del proyecto de 1.020°C, el límite permitido para este material, a 970°C, el grosor se puede reducir a 3/4 .

En los ejemplos, el gas comprende H₂, CO₂, CO, N₂, O₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄. Los hidrocarburos incluyen etilbenceno, estireno,tolueno, benceno, otros aromáticos de C₈ y C₉, parafinas y naftenos de C₆-C₈. Los humos que salen de los dos hornos F1 y F2 se unen típicamente en una sola corriente para optimizar los costes de inversión relacionados con el sistema de recuperación de calor

Ejemplo comparativo 1

El ejemplo comparativo ilustra una planta para la deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno según el estado de la técnica. La Figura 6 ilustra dos reactores adiabáticos en serie. Las principales condiciones de trabajo se presentan en la Tabla 1. La conversión de etilbenceno es del 68% y la relación entre el vapor y los hidrocarburos es de 1,4 kg/kg.

Tabla 1. (En referencia al esquema de la Figura 6).

Corriente	1	2A	2B	2C	2D	3A
	Materia prima de etilbenceno	Alimentación de vapor	Vapor del primer horno	Vapor al segundo horno	Vapor al primer reactor	Alimentación al primer reactor
Caudal [kg/h]	89700	86730	86730	86730	86730	176427
T [°C]	495	387	800	631	760	613
Composición del gas de ventilación	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso
Composición de hidrocarburos	82% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	42% en peso
Composición de agua	18% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso	58% en peso
Corriente	3B	3C	3E	3F	4E	5
∞	Salida del primer reactor	Alimentación del segundo reactor	Salida del segundo reactor	Producto de reacción	Humos de los hornos	Gas natural a los hornos
Caudal [kg/h]	176427	176427	176427	176427	66200	3200
T [°C]	538	619	563	174	150	25
Composición de gas	4,1% en moles	4,1% en moles	7,8% en moles	7,8% en moles	83% en moles	100% en moles
Composición de hidrocarburos	10,3% en moles	10,3% en moles	10% en moles	10% en moles	0% en moles	0% en moles
Composición de agua	85,6% en moles	85,6% en moles	82,2% en moles	82,2% en moles	17% en moles	0% en moles

Ejemplo comparativo 1-A

El ejemplo comparativo 1-A ilustra una planta existente para la deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno según el estado de la técnica, que usa un catalizador moderno, estable también en presencia de una baja presión parcial de vapor de agua y que funciona con una relación vapor/hidrocarburo igual a 1,2 kg/kg con una conversión de etilbenceno igual al 68%. La figura de referencia es de nuevo la Figura 6.

5

Tabla 1-A. (En referencia al esquema de la Figura 6).

Corriente	1	2A	2B	2C	2D	3A
Descripción	Materia prima de etilbenceno	Alimentación de vapor	Vapor del primer horno	Vapor al segundo horno	Vapor al primer reactor	Alimentación al primer reactor
Caudal [kg/h]	89700	72030	72030	72030	72030	161730
T [°C]	495	382	860	643	798	617
Composición del gas de ventilación	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso
Composición de hidrocarburos	82% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	45% en peso
Composición de agua	18% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso	55% en peso
Corriente	3B	3C	3E	3F	4E	5
Descripción	Salida del primer reactor	Alimentación del segundo reactor	Salida del segundo reactor	Producto de reacción	Humos de los hornos	Gas natural a los hornos
Caudal [kg/h]	161730	161730	161730	161730	64500	3100
T [°C]	536	629	568	162	150	25
Composición de gas de ventilación	5,5% en moles	5,5% en moles	8,9% en moles	8,9% en moles	83% en moles	100% en moles
Composición hidrocarburos	11% en moles	11% en moles	11,3% en moles	11,3% en moles	0% en moles	0% en moles
Composición de agua	83,5% en moles	83,5% en moles	79,8% en moles	79,8% en moles	17% en moles	0% en moles

Ejemplo 1

El ejemplo 1 ilustra la planta según el esquema de la Figura 1, es decir, la presente invención, que usa un catalizador moderno, estable también en presencia de una baja presión parcial de vapor de agua y que funciona con una relación de vapor/hidrocarburo igual a 1,2 kg/kg con una conversión de etilbenceno igual al 68%, y que incluye el aparato de calentamiento que comprende el circuito de calentamiento de humos.

La Tabla 2 y la Tabla 3 ilustran las condiciones de trabajo del Ejemplo 1.

En esta planta, que funciona en las mismas condiciones que el Ejemplo Comparativo 1-A, la ventaja deriva de la posibilidad de alcanzar las mismas temperaturas de entrada de los reactores, y por lo tanto la misma conversión de etilbenceno, con temperaturas más bajas de los circuitos de calentamiento, en particular la del vapor que sale de los hornos. Al mantener la temperatura a la salida de los hornos por debajo de 800°C, se pueden conservar las mismas conducciones y equipo (hornos F1, F2 e intercambiador E1) con beneficios con respecto al tiempo necesario para efectuar las operaciones de mejora y menores costes además a un suministro más fácil de los materiales.

Tabla 2. (En referencia al esquema de la Figura 1).

Corriente	1	2A	2B	2C	2D	2E
Descripción	Materia prima de etilbenceno	Alimentación de entrada de vapor	Vapor del primer horno	Vapor al segundo horno	Vapor al primer reactor	Vapor a C1
Caudal [kg/h]	89700	72030	72030	72030	72030	700
T [°C]	495	382	799	622	798	200
Composición del gas de ventilación	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso
Composición de hidrocarburos	82% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso
Composición de agua	18% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso
Corriente	3A	3B	3C	3D	3E	3F
Descripción	Alimentación del primer reactor	Salida del primer reactor	Alimentación del ultra-calentador	Alimentación del segundo reactor	Salida del segundo reactor	Producto de reacción
Caudal [kg/h]	161730	161730	161730	161730	161730	161730
T [°C]	617	536	612	629	568	162
Composición de gas de ventilación	0% en moles	5,5% en moles	5,5% en moles	5,5% en moles	8,9% en moles	8,9% en moles
Composición hidrocarburos	45% en moles	11% en moles	11% en moles	11% en moles	11,3% en moles	11,3% en moles
Composición de agua	55% en moles	83,5% en moles	83,5% en moles	83,5% en moles	79,8% en moles	79,8% en moles

Tabla 3 (En referencia al esquema de la Figura 1).

Corriente	4A	4B	4C	4D	4E
Descripción	Gases calientes de V1	Gas al ultra-calentador	Gas del ultra-calentador	Gases calientes a los hornos	Humos de los hornos
Caudal [kg/h]	76000	76000	76000	5260	65150
T [°C]	727	790	727	727	150
Composición del gas de ventilación	70% en volumen	70% en volumen	70% en volumen	70% en volumen	82% en volumen
Composición hidrocarburos	0% en volumen	0% en volumen	0% en volumen	0% en volumen	0% en peso
Composición de agua	30% en volumen	30% en volumen	30% en volumen	30% en volumen	18% en volumen
Corriente	5	5A	6A		
Descripción	Gas natural a los hornos	Gas a C1	Aire de combustión a C1		
Caudal [kg/h]	2900	210	4350		
T [°C]	25	25	25		
Composición de gas de ventilación	100% en moles	100% en moles	100% en moles		
Composición hidrocarburos	0% en moles	0% en moles	0% en moles		
Composición de agua	0% en moles	0% en moles	0% en moles		

Ejemplo comparativo 2

Este Ejemplo comparativo ilustra una planta según el esquema de la Figura 6, una planta de deshidrogenación de nueva o futura construcción según la técnica conocida, que funciona según las principales condiciones de funcionamiento indicadas en la Tabla 4.

- 5 La conversión de etilbenceno es 68%, la relación entre vapor e hidrocarburos es 1 kg/kg. Estas condiciones representan el límite para los catalizadores de deshidrogenación más evolucionados disponibles, que se pueden usar en las plantas que se construirán en el futuro. En particular, la temperatura del vapor que sale del primer horno de más de 900°C hace necesario adoptar materiales de construcción y soluciones que son extremadamente caros y potencialmente críticos en términos de fiabilidad de funcionamiento.

Tabla 4. (En referencia al esquema de la Figura 6).

Corriente	1	2A	2B	2C	2D	3A
	Materia prima de etilbenceno	Alimentación de entrada de vapor	Vapor del primer horno	Vapor al segundo horno	Vapor al primer reactor	Alimentación al primer reactor
Caudal [kg/h]	89700	57330	57330	57330	57330	147030
T [°C]	489	369	907	654	880	625
Composición del gas de ventilación	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso
Composición de hidrocarburos	82% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	50% en peso
Composición de agua	18% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso	50% en peso
Corriente	3B	3C	3E	3F	4E	5
	Salida del primer reactor	Alimentación del segundo reactor	Salida del segundo reactor	Producto de reacción	Humos de los hornos (3)	Gas natural a los hornos
Caudal [kg/h]	147030	147030	147030	147030	62000	3000
T [°C]	535	632	565	165	150	25
Composición del gas de ventilación	5,4% en moles	5,4% en moles	10,3% en moles	10,3% en moles	83% en moles	100% en moles
Composición hidrocarburos	13,6% en moles	13,6% en moles	13,1% en moles	13,1% en moles	0% en moles	0% en moles
Composición de agua	81% en moles	81% en moles	76,6% en moles	76,6% en moles	17% en moles	0% en moles

Ejemplo 2

El ejemplo 2 ilustra el diseño de una nueva planta, que permite obtener el máximo beneficio en términos de reducción del consumo de vapor que se deriva de los catalizadores más recientes. La Figura de referencia es la Figura 2 y las condiciones de funcionamiento son las indicadas en las Tablas 5 y 6 con una conversión de etilbenceno de 68% y la relación vapor/hidrocarburo es igual a 1 kg/kg.

La ventaja se deriva de la posibilidad de alcanzar las mismas temperaturas en la entrada de los reactores con temperaturas más bajas de los circuitos de calentamiento, en particular la del vapor que sale de los hornos.

Tabla 5. (En referencia al esquema de la Figura 2).

Corriente	1	2A	2B	2C	2D
	Materia prima de etilbenceno	Etilbenceno en la alimentación	Alimentación de entrada de vapor	Vapor al primer horno	Vapor al segundo horno
Caudal [kg/h]	89700	89700	57330	57330	57330
T [°C]	489	502	368	858	637
Composición del gas de ventilación	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso
Composición de hidrocarburos	82% en peso	82% en peso	0% en peso	0% en peso	0% en peso
Composición de agua	18% en peso	18% en peso	100% en peso	100% en peso	100% en peso
Corriente	2E	3A	3B	3C	3D
	Vapor a C1	Alimentación al primer reactor	Salida del primer reactor	Alimentación del ultra-calentador	Alimentación del segundo reactor
Caudal [kg/h]	744	147030	147030	147030	147030
T [°C]	200	625	536	612	629
Composición de gas de ventilación	0% en peso	0% en peso	5,5% en moles	5,5% en moles	8,9% en moles
Composición hidrocarburos	0% en peso	50% en peso	11,0% en moles	11,0% en moles	11,3% en moles
Composición de agua	100% en peso	50% en peso	83,5% en moles	83,5% en moles	79,8% en moles

Tabla 6 (En referencia al esquema de la Figura 2).

Corriente	3F	4A	4B	4C	4D	4E
	Producto	Gases calientes de V1	Gas al ultra-calentador	Gas del ultra-calentador	Gases calientes a los hornos	Humos de los hornos
Caudal [kg/h]	147030	70430	76000	76000	5570	63200
T [°C]	162	720	790	747	720	150
Composición del gas de ventilación	8,9% en moles	70% en volumen	70% en volumen	70% en volumen	70% en volumen	82% en volumen
Composición hidrocarburos	11,3% en moles	0% en volumen	0% en volumen	0% en volumen	0% en volumen	0% en peso
Composición de agua	79,8% en moles	30% en volumen	30% en volumen	30% en volumen	30% en volumen	18% en volumen
Corriente	5	5A	6A			
	Gas natural a los hornos	Gas a C1	Aire de combustión a C1			
Caudal [kg/h]	2800	225	4600			
T [°C]	25	25	25			
Composición del gas de ventilación	100% en moles	100% en moles	100% en moles			
Composición hidrocarburos	0% en moles	0% en moles	0% en moles			
Composición agua	0% en moles	0% en moles	0% en moles			

REIVINDICACIONES

1. Una planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno que comprende:
 - una sección de reacción que comprende un reactor adiabático (R1) o más reactores adiabáticos (R1, R2) colocados en serie,
 - 5 - un circuito de vapor que comprende por lo menos un primer aparato (E1) de intercambio de calor de vapor colocado aguas abajo del primer dispositivo (R1) de reacción adiabática;
 - un equipo de calentamiento que comprende los siguientes aparatos localizados en un circuito de calentamiento y en comunicación de fluidos entre sí:
 - uno o más aparatos (E2, E2A, E2B) de ultra-calentamiento,
 - 10 • uno o más dispositivos (C1) de combustión que comprenden por lo menos un difusor (X2) de vapor, un quemador (X1) y por lo menos un aparato (X3) de mezcla.
 - uno o más dispositivos (V1) de ventilación;
 - en la que los humos producidos en el dispositivo (C1) de combustión se recirculan por lo menos parcialmente por medio del dispositivo (V1) de ventilación por el circuito de calentamiento;
 - 15 en la que el aparato (E2) de ultra-calentamiento del circuito de calentamiento está colocado entre un reactor adiabático (R1) y un reactor (R2) adiabático subsecuente, o está colocado en la conducción de alimentación de la materia prima al primer reactor (R1) adiabático, o está colocado a lo largo del circuito de vapor.
2. La planta de deshidrogenación según la reivindicación 1, en la que el equipo de calentamiento comprende por lo menos dos ultra-calentadores (E2A, E2B) en serie.
 - 20 3. La planta de deshidrogenación según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 2, en la que el primer ultra-calentador está colocado aguas arriba o aguas abajo de dicho por lo menos un primer intercambiador de calor de vapor (E1), y los subsecuentes ultra-calentadores están colocados aguas arriba del dispositivo de ventilación.
 4. La planta según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, en la que el dispositivo de ventilación es un ventilador centrífugo o axial, apropiado para transportar gas a alta temperatura.
 - 25 5. La planta según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en la que dos o más dispositivos de ventilación están colocados en paralelo aguas abajo de un solo ultra-calentador y aguas arriba de un solo dispositivo de combustión.
 6. Un procedimiento para la deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno en una planta según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, que comprende las siguientes etapas:
 - 30 a. hacer reaccionar una mezcla de reactivos que contienen vapor y etilbenceno, en presencia de un catalizador, en una o más etapas de reacción adiabática en serie, preferentemente por lo menos dos etapas en serie, más preferentemente dos etapas,
 - b. hacer circular vapor en un circuito de vapor en el que hay por lo menos un primer aparato (E1) de intercambio de calor de vapor, de modo que transfiere por lo menos una parte de su calor sensible a los reactivos o a los productos de reacción intermedios en las distintas etapas de reacción,
 - 35 c. calentar una corriente de humos a una temperatura inferior a 800°C y recircular dichos humos, formados durante procedimientos de deshidrogenación de etilbenceno para dar estireno, de modo que transfieran su calor sensible a los reactivos, o a los productos de reacción intermedios generados durante las distintas etapas de reacción o al vapor necesario para efectuar la deshidrogenación, o a una de sus combinaciones.
- 40 7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que los humos se recirculan con un caudal que varía de 10.000 kg/h a 100.000 kg/h.
 8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que los humos se recirculan con un caudal que varía preferentemente de 50.000 kg/h a 80.000 kg/h.
 - 45 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 6 a 8, en el que los humos se recirculan a una temperatura que varía de 600°C a 800°C.
 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 6 a 9, en el que los humos contienen gases de ventilación, hidrocarburos y agua y la concentración de agua varía de 10% a 70% en volumen.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la concentración de agua varía de 15% a 45% en volumen.

12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 9 a 10, en el que los humos se mantienen a una presión constante durante la recirculación.

Fig.1

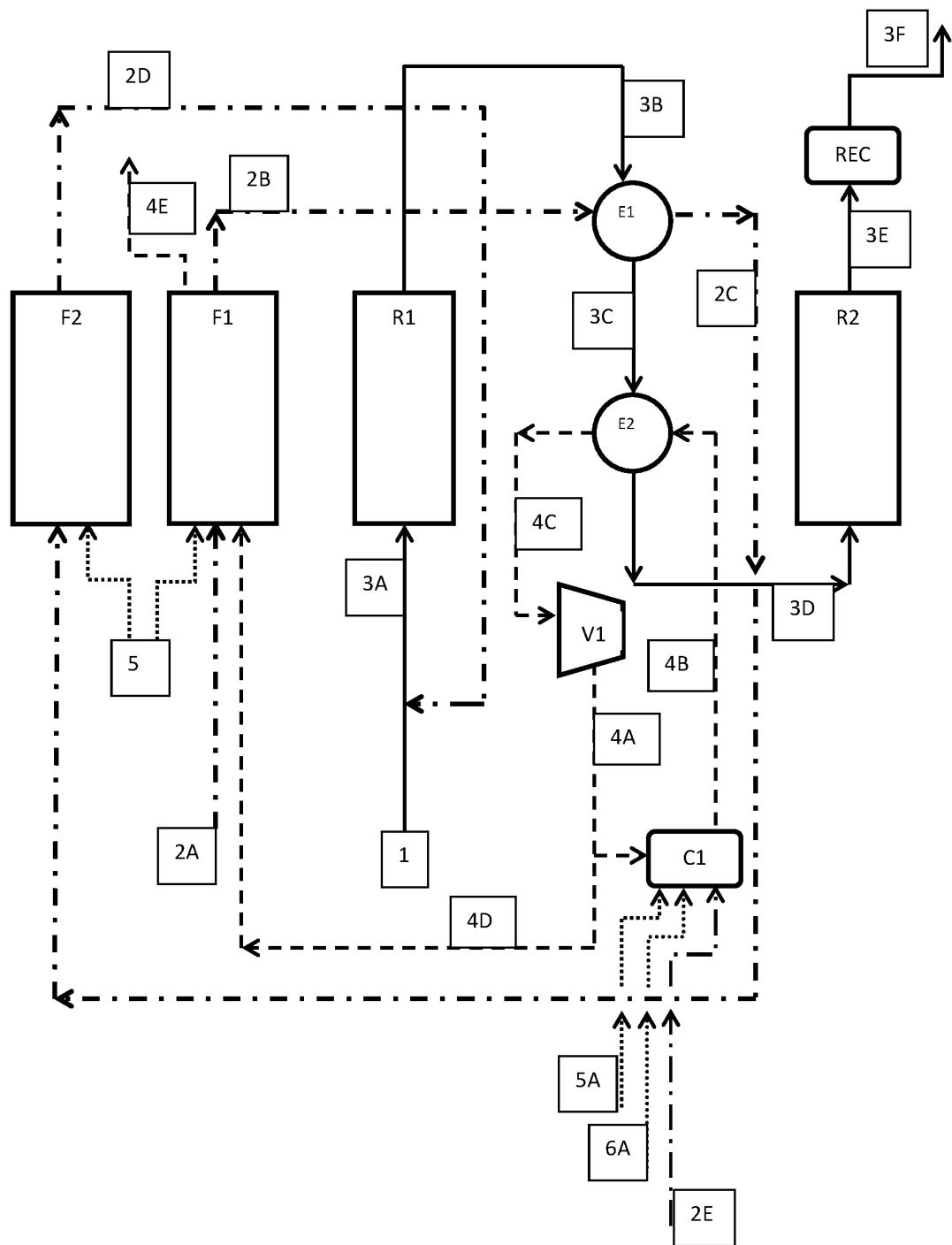


Fig.2

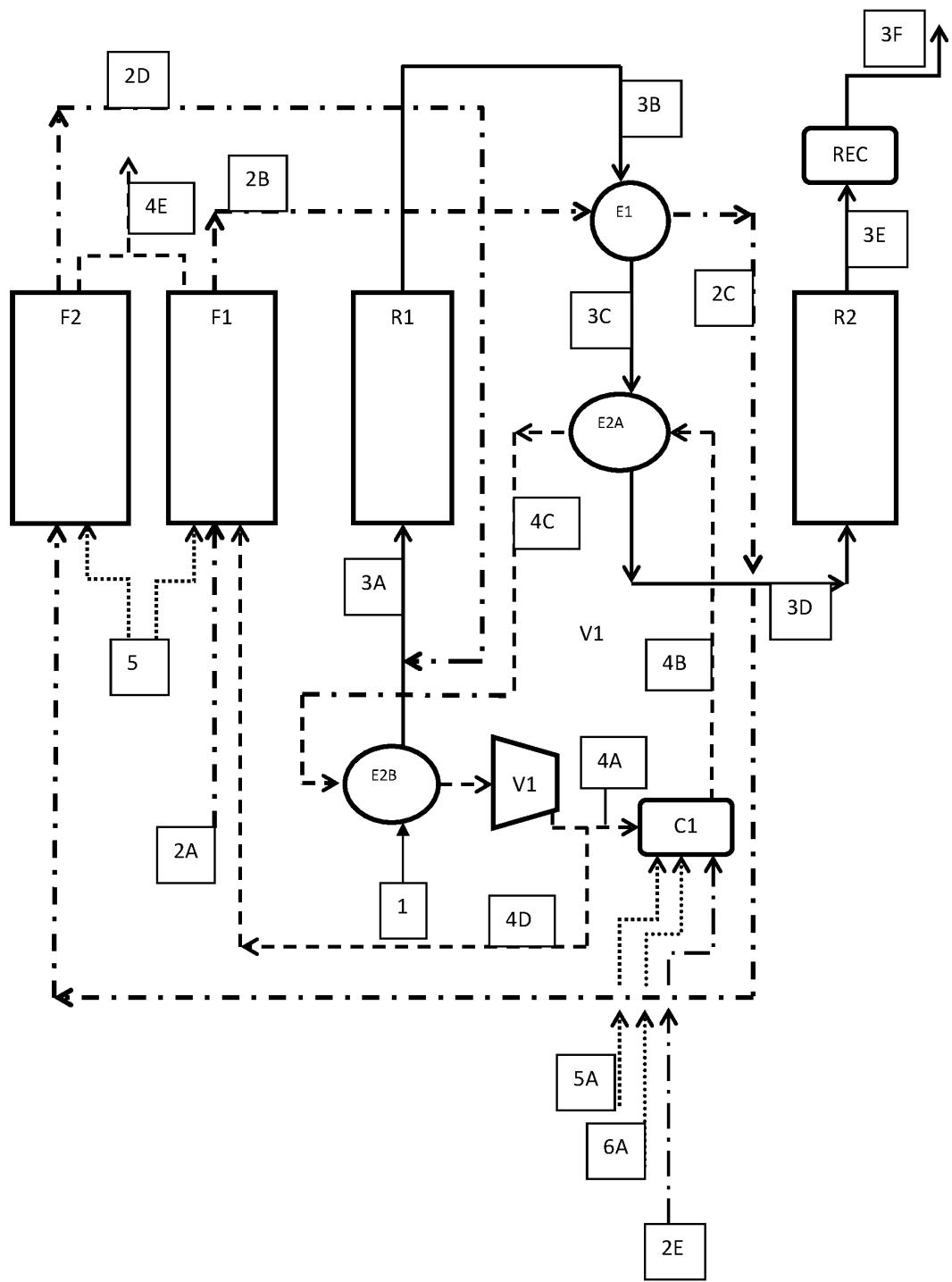


Fig.3

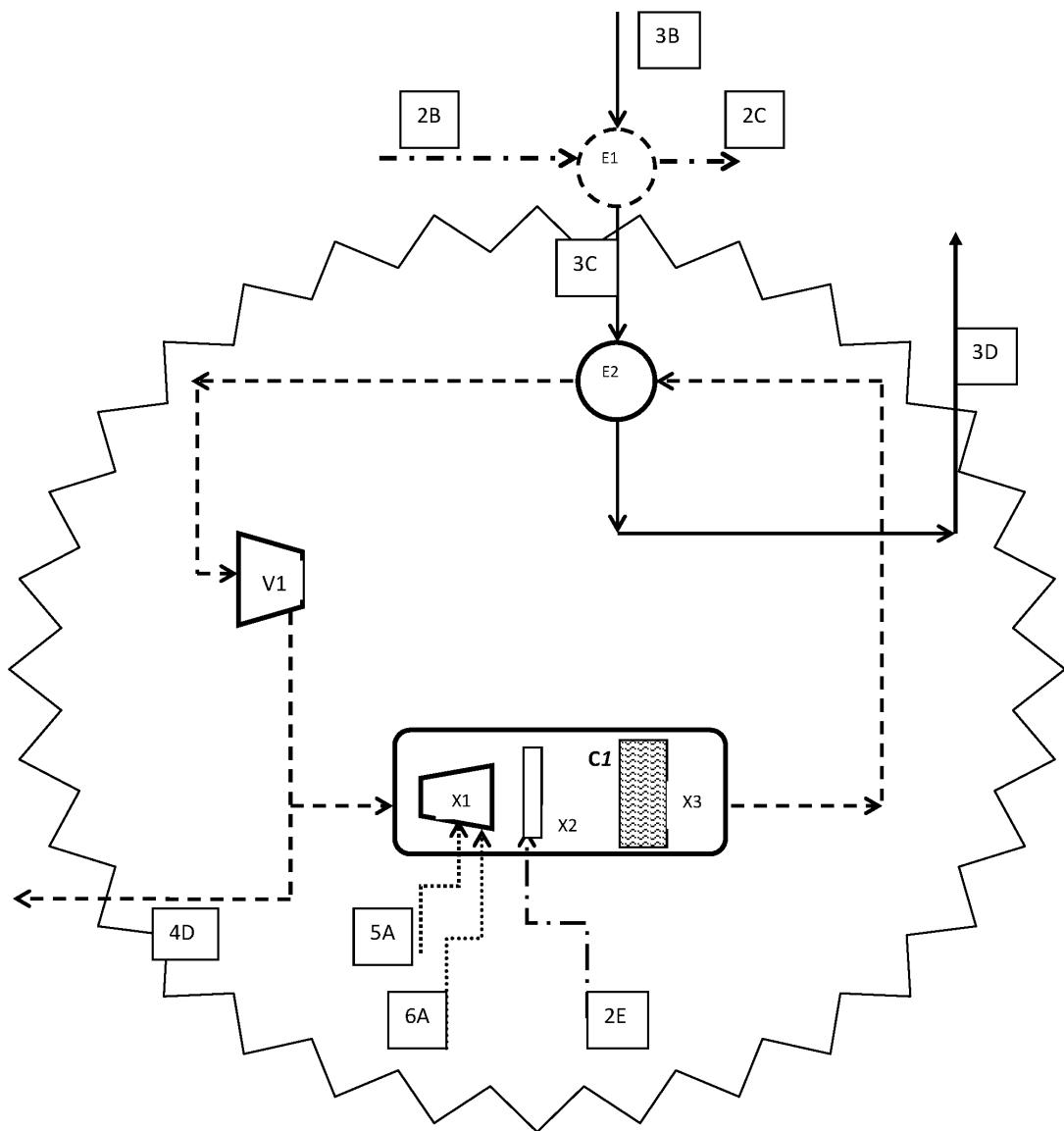


Fig.4

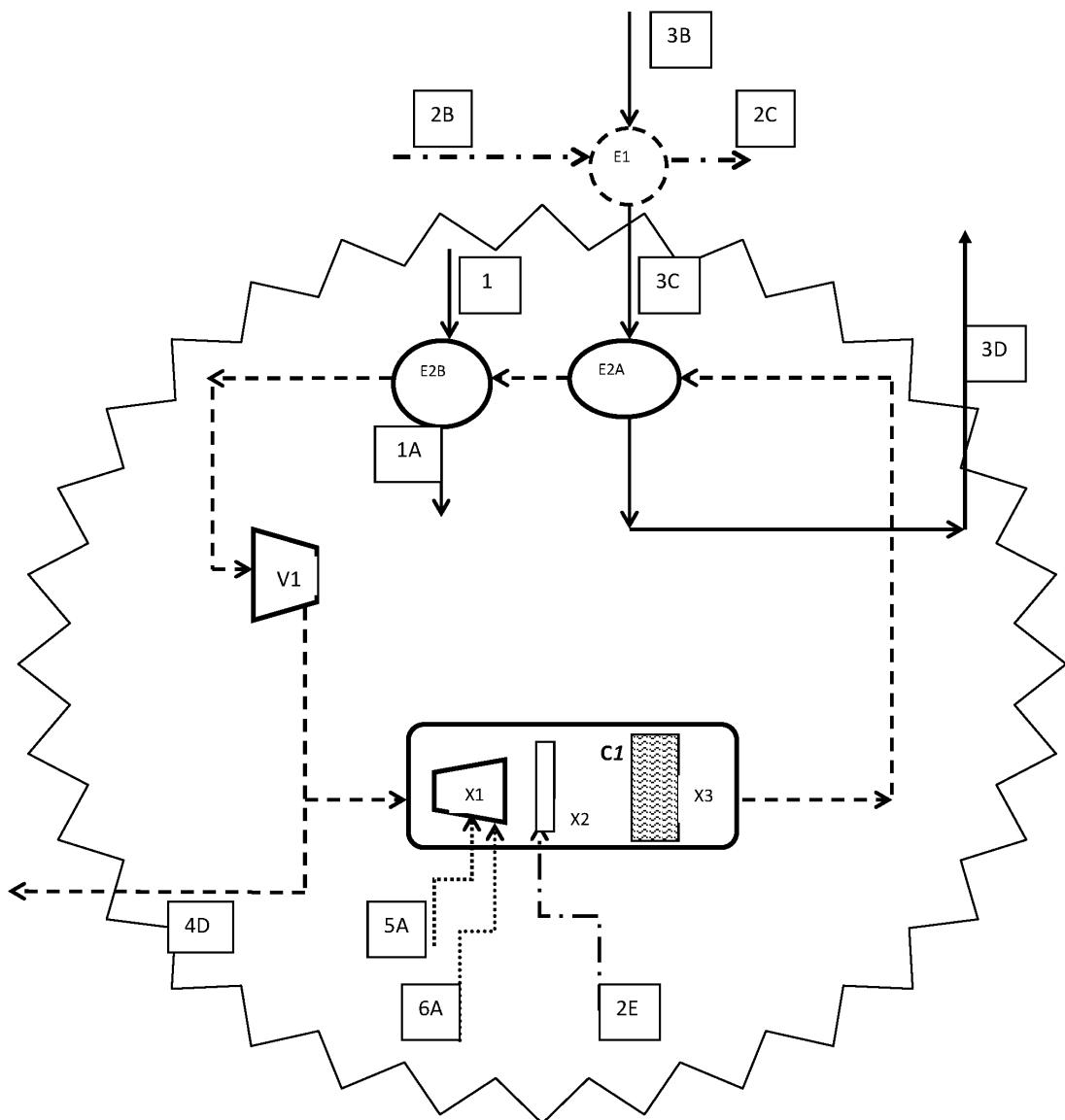


Fig.5

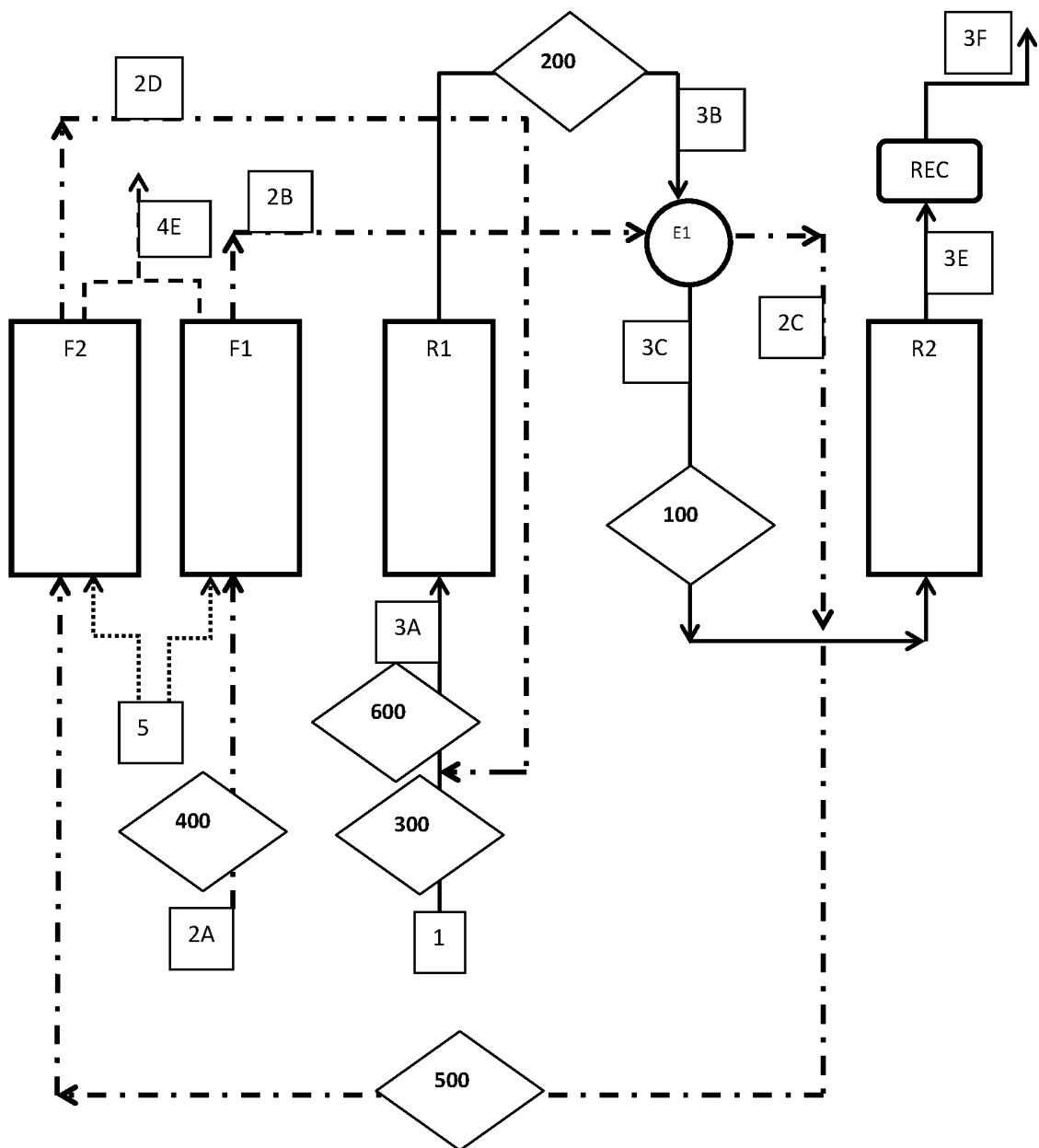


Fig.6

ESTADO DE LA TÉCNICA

