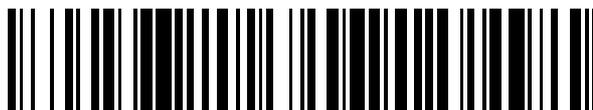


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 431**

51 Int. Cl.:

**C07C 5/32** (2006.01)

**C07C 5/333** (2006.01)

**C07C 5/42** (2006.01)

**C07C 15/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2015 PCT/EP2015/052857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121297**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2015 E 15705949 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3105200**

54 Título: **Método para hacer funcionar un reactor de deshidrogenación para la deshidrogenación de hidrocarburos**

30 Prioridad:

**12.02.2014 EP 14154816**

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

**30.05.2018**

73 Titular/es:

**INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)  
Mainzer Landstraße 50  
60325 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**MILLER, MICHAEL L.;  
BROWN, TIMOTHY A. y  
SHAFFER, CLAY**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 670 431 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

Método para hacer funcionar un reactor de deshidrogenación para la deshidrogenación de hidrocarburos

- 5 La invención se refiere a un método de hacer funcionar un reactor de deshidrogenación para la deshidrogenación de hidrocarburos, donde el reactor de deshidrogenación comprende un catalizador de óxido de hierro promovido por potasio y los hidrocarburos se deshidrogenan en contacto con el catalizador.

10 El estireno, que se usa en grandes cantidades en la producción de cauchos sintéticos, resinas ABS y poliestireno, se fabrica normalmente por la deshidrogenación de etilbenceno. El proceso de deshidrogenación se lleva a cabo a una escala industrial en grandes reactores de deshidrogenación. Un reactor de deshidrogenación comprende típicamente al menos un recipiente reactor de deshidrogenación, teniendo una entrada de reactor para recibir un suministro y una salida de reactor para descargar un efluente del reactor. El recipiente reactor generalmente comprende partículas de catalizador.

15 En el proceso de fabricar estireno, el etilbenceno con vapor en exceso se deshidrogena en contacto con el catalizador. El catalizador más común se basa en óxido de hierro y comprende potasio y otros promotores.

20 Dicho catalizador se desvela en el documento US 6.242.379. El catalizador comprende de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 90 % en peso de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 20 % en peso de un compuesto de metal alcalino (calculado como un óxido de metal alcalino), de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 1000 ppm de una fuente de paladio o platino, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 10 % en peso de un compuesto de molibdeno o tungsteno y de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 12 % en peso de un compuesto de cerio. El compuesto de metal alcalino es lo más preferentemente carbonato potásico ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).

25 Durante el funcionamiento de un reactor de hidrogenación, que comprende dicho catalizador, el compuesto de metal alcalino ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) puede convertirse en diferentes formas, tales como óxido potásico ( $\text{K}_2\text{O}$ ), hidróxido potásico (KOH),  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  y otros ferritos potásicos. Las temperaturas cerca de la entrada del reactor son lo suficientemente calientes para vaporizar cantidades significativas de KOH, que se re-condensa en porciones más frías del lecho catalizador. Las especies potásicas migran desde el área de entrada más caliente del lecho catalizador hacia porciones más frías del lecho cercanas a la salida. La temperatura en el reactor es también suficiente para generar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) durante la deshidrogenación de hidrocarburos, que provoca que el KOH se revierta a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  no volátil. El KOH y el  $\text{K}_2\text{CO}_3$  re-depositados se unen juntos a las partículas de catalizador.

30 Conforme pasa el tiempo, se acumulan las especies de potasio re-depositadas. La caída de presión aumenta en el lecho catalizador y la reacción se impide y se elimina eficazmente en las partículas fusionadas aglomeradas. El lecho catalizador ha de cambiarse. Típicamente, el catalizador usado se aspira desde el reactor enfriado.

35 Cuando los catalizadores de deshidrogenación se descargan del reactor después de vidas de funcionamiento típicas de 2 a 5 años o más, el catalizador usado tiene típicamente unos pocos aglomerados si los tiene en la porción superior de los lechos catalizadores. Conforme continúa la descarga, se encuentran cantidades en aumento de aglomerados haciendo difícil aspirar el catalizador del reactor. Si la aglomeración es demasiado grave, los aglomerados fusionados deben romperse en primer lugar en trozos manejables. Es por lo tanto deseable hacer funcionar el reactor de deshidrogenación de tal manera que se reduzca la aglomeración del catalizador.

40 A partir del documento US 2005/0080306 se conoce un método para enfriar el catalizador del reactor donde el poner en contacto el suministro de deshidrogenación con el catalizador de deshidrogenación se termina después de poner en contacto el catalizador de deshidrogenación con un gas de enfriamiento que contiene dióxido de carbono. Cuando la temperatura del catalizador se ha reducido, se termina poner en contacto el catalizador de deshidrogenación con el gas de enfriamiento que comprende dióxido de carbono. En otra realización el método comprende dos etapas de enfriamiento después de terminar el poner en contacto el suministro de deshidrogenación con el catalizador de deshidrogenación. En una primera etapa de enfriamiento, el catalizador de deshidrogenación se pone en contacto con un primer gas de enfriamiento, que comprende vapor durante un primer periodo de tiempo. En lo sucesivo, se termina el poner en contacto el catalizador de deshidrogenación con el primer gas de enfriamiento y, en una segunda etapa de enfriamiento, el catalizador de deshidrogenación se pone en contacto después con un segundo gas de enfriamiento, que comprende una porción principal de dióxido de carbono. Después del apagado, se retira el catalizador de deshidrogenación.

45 De acuerdo con el documento US 2005/0080306 se ha descubierto que si se usa una corriente para enfriar la temperatura del catalizador de deshidrogenación por debajo de un cierto nivel, pueden ocurrir diversas reacciones con el lecho catalizador de deshidrogenación debido a la aglomeración indeseada. Los compuestos de potasio en el catalizador pueden formar hidróxido potásico (KOH) y óxido de hierro. Además, el óxido de hierro puede hidratarse a  $\text{FeOOH}$  que, en combinación con hidróxido potásico, que es líquido por encima de 360 °C, forma una mezcla pegajosa que une las partículas de catalizador. De esta manera, debe evitarse el vapor para enfriar el catalizador por debajo de un cierto nivel. Además, se ha descubierto que una alta concentración de dióxido de carbono en el gas de enfriamiento es deseable debido a la alta capacidad calorífica del dióxido de carbono. Adicionalmente, el uso de dióxido de carbono puede dar lugar a la formación de carbonato potásico en el lecho catalizador en lugar de

hidróxido potásico y óxido potásico que se asocian a la aglomeración indeseada del catalizador.

Los métodos conocidos para hacer funcionar un reactor de deshidrogenación con un catalizador de óxido de hierro promovido por potasio que comprende potasio puede reducir la aglomeración de partículas de catalizador durante el apagado del reactor, pero no dirige la aglomeración durante otros funcionamientos, tales como el inicio o los procedimientos de vapor. Los procedimientos de vapor exponen el catalizador al vapor solamente y se realizan cuando se necesita retirar el coque en exceso del lecho catalizador que puede reducir la actividad del catalizador.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un método mejorado para hacer funcionar un reactor de deshidrogenación durante los procedimientos de inicio, de apagado y de vapor con el que pueda reducirse la aglomeración del catalizador.

En consecuencia se proporciona un procedimiento para hacer funcionar un reactor de deshidrogenación para la deshidrogenación de hidrocarburos, donde el reactor de deshidrogenación comprende un catalizador de óxido de hierro promovido por potasio, deshidrogenándose los hidrocarburos en contacto con el catalizador y el dióxido de carbono se introduce durante:

- a) inicio del reactor,
- b) apagado del reactor y
- c) procedimientos de vapor,

donde el dióxido de carbono se introduce junto con vapor en al menos una etapa del método.

El reactor de deshidrogenación comprende al menos un recipiente reactor que tiene una entrada de reactor para recibir un suministro y una salida de reactor para descargar un efluente de reactor. Si el sistema comprende más de un recipiente reactor, los recipientes pueden disponerse en paralelo, en serie o ambos. El catalizador se localiza dentro del recipiente de reacción en forma de un lecho catalizador.

Típicamente el potasio se incluye en el catalizador en forma de  $K_2CO_3$ . Se calienta con óxidos de hierro y diversos promotores, después se calcina a temperaturas significativamente mayores que las condiciones de reacción de deshidrogenación. Algo del  $K_2CO_3$  se descompone a  $K_2O$ , algo forma también diversos ferritos potásicos.

Durante el funcionamiento del reactor de deshidrogenación y dependiendo de las condiciones el catalizador comprende varias especies potásicas tales como óxido potásico ( $K_2O$ ), hidróxido potásico (KOH), carbonato potásico ( $K_2CO_3$ ),  $K_2Fe_2O_4$ ,  $K_2Fe_{22}O_{34}$  y otros ferritos potásicos.

El inicio, el apagado y el vapor son funciones críticas, ya que la temperatura del lecho del catalizador es lo suficientemente alta para que el KOH se evapore y migre a las porciones más frías del lecho catalizador, pero el catalizador no genera  $CO_2$ . El  $CO_2$  puede convertir el KOH volátil a  $K_2CO_3$  que tiene una volatilidad muy baja y no se funde hasta que las temperaturas alcanzan  $891\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1635,8\text{ }^\circ\text{F}$ ). Adicionalmente, el KOH funde a  $360\text{ }^\circ\text{C}$  ( $682\text{ }^\circ\text{F}$ ) y la gravedad probablemente empuja algo del KOH líquido hacia abajo.

En condiciones de reacción, el catalizador de deshidrogenación genera algo de  $CO_2$  mientras los hidrocarburos se deshidrogenan en contacto con el catalizador. El catalizador de deshidrogenación genera  $CO_2$  a partir de un equilibrio de reacciones de coque que continúan el proceso de deshidrogenación hacia grados más altos y reacciones de desgasificación que convierten el coque en CO y posteriormente en  $CO_2$  a través de la reacción de desplazamiento de gas de agua. El  $CO_2$  generado estabiliza el lecho catalítico convirtiendo el KOH volátil en  $K_2CO_3$  estable. Las concentraciones de  $CO_2$  aumentan conforme el flujo avanza a través del lecho catalizador o a través de múltiples recipientes reactores. El equilibrio favorece fuertemente al  $K_2CO_3$  cuando están presentes incluso concentraciones pequeñas de  $CO_2$ .

En presencia de agua o vapor en ausencia de  $CO_2$ , el  $K_2CO_3$  y el KO revierten a KOH. Durante los inicios y los apagados las temperaturas del lecho catalizador no son lo suficientemente altas para generar concentraciones significativas de  $CO_2$ , pero las temperaturas son lo suficientemente altas para convertir el  $K_2CO_3$  de vuelta a KOH, para fundir KOH y para vaporizar algo de KOH.

Para estabilizar el catalizador durante el inicio, el apagado o el vapor, cuando no se genera  $CO_2$  o muy poco, se introduce  $CO_2$  al reactor. En el caso del vapor o el apagado del reactor, la introducción del  $CO_2$  se realiza junto con el vapor durante al menos una cierta fracción de tiempo.

En una realización de la invención, el  $CO_2$ , que ha pasado a través del reactor, se recircula. El  $CO_2$  se recoge después del reactor, se suministra a través de un compresor y se suministra de vuelta al reactor para minimizar la cantidad de  $CO_2$  requerida en el proceso.

Para el inicio del reactor de acuerdo con la alternativa a), el método comprende las siguientes etapas:

- i. calentar el reactor a una primera temperatura mediante una corriente de gas recirculante que comprende nitrógeno,
- ii. calentar el reactor a una segunda temperatura introduciendo vapor y opcionalmente continuar la recirculación de nitrógeno junto con el vapor,
- 5     iii. opcionalmente, comprobar si hay fugas y
- iv. calentar el reactor a una tercera temperatura y detener la introducción de dióxido de carbono antes de introducir el hidrocarburo,

10     donde el dióxido de carbono se introduce en la etapa i) a través de la corriente de gas nitrógeno recirculante y en las etapas ii) y iii) a través de la corriente y el nitrógeno recirculante opcional.

15     En la primera etapa i) el reactor se calienta por una corriente de gas recirculante a la primera temperatura. La corriente de vapor comprende nitrógeno y dióxido de carbono. La corriente de gas pasa a través de un horno de supercalentamiento de vapor donde se calienta, a través de los lechos catalíticos, a través de un intercambiador de calor de effluente del reactor y a través de intercambiadores de condensación. Después la corriente de gas se pasa a los compresores que fuerzan a la corriente de vuelta al horno. El nitrógeno adicional o el dióxido de carbono pueden añadirse a la corriente de gas si se requiere. El gas se mantiene recirculando a través del sistema hasta que se alcanza la primera temperatura. Durante esta etapa, cualquier aire dentro del aparato se desplaza por el gas nitrógeno introducido y opcionalmente puede realizarse una comprobación de fugas.

20     En la etapa ii) del método la corriente de gas se intercambia a vapor y el flujo de gas nitrógeno se termina. El CO<sub>2</sub> se mezcla con el vapor antes de que el gas pase a través del horno. El gas fluye hasta que se alcanza la segunda temperatura. El vapor tiene una capacidad calorífica más alta que el nitrógeno por lo que el calentamiento se acelera en comparación con usar nitrógeno solamente.

25     En una variante del método la recirculación de nitrógeno no se termina sino que continúa junto con la introducción de vapor. El vapor se condensa en los intercambiadores de condensación y el nitrógeno y el dióxido de carbono pasan de nuevo al horno a través del compresor. La cantidad de recirculación de nitrógeno puede reducirse en comparación con la cantidad usada en la etapa i). En esta variante la cantidad de CO<sub>2</sub> que ha de añadirse al vapor se reduce ya que la mayoría del CO<sub>2</sub> introducido se recircula junto con el nitrógeno.

30     En la etapa iii) opcional el reactor se comprueba para las fugas. Típicamente el reactor se calienta a una temperatura de aproximadamente 540 °C (1000 F) para el ensayo de fugas. Si no se encuentran fugas, se continúa el inicio.

35     En la etapa iv) el reactor se calienta a la tercera temperatura usando vapor tan rápido como sea posible. Típicamente, para reactores a escala industrial, la velocidad es menos de 55 °C (100 F) por hora. Cuando se alcanza la tercera temperatura, la introducción de CO<sub>2</sub> se detiene y el hidrocarburo se introduce y la temperatura se ajusta al valor deseado para la deshidrogenación óptima. Preferentemente la introducción de CO<sub>2</sub> se detiene justo antes de que se introduzcan los hidrocarburos.

Para el apagado del reactor de acuerdo con la alternativa b), el método comprende las siguientes etapas:

- 45     i. detener la introducción de hidrocarburos en el reactor, estando el reactor a la tercera temperatura,
- ii. enfriar el reactor a una primera temperatura usando un gas de enfriamiento que comprende vapor y opcionalmente añadir nitrógeno y recircular el nitrógeno junto con el vapor,
- iii. enfriar el reactor a una cuarta temperatura usando un gas de enfriamiento que comprende nitrógeno,

50     donde el dióxido de carbono se introduce en la etapa ii) a través del gas de enfriamiento que comprende vapor y nitrógeno recirculante opcional y en la etapa iii) a través del gas de enfriamiento que comprende nitrógeno.

En la primera etapa i) se detiene la introducción de hidrocarburos en el reactor. La temperatura del reactor está a la o cerca de la temperatura usada durante la reacción de deshidrogenación.

55     En la segunda etapa ii) el reactor se enfría usando un gas de enfriamiento que comprende vapor. El CO<sub>2</sub> se mezcla con el vapor antes de que el gas se pase a través del reactor. El gas fluye hasta que se alcanza la primera temperatura.

60     En una variante del método el gas de enfriamiento comprende también nitrógeno que se está recirculando. El vapor se condensa en un intercambiador de calor de condensación y el nitrógeno y el dióxido de carbono se pasan de nuevo al reactor a través del compresor. En esta variante la cantidad de CO<sub>2</sub> que ha de mezclarse con el vapor es reducida ya que la mayoría del CO<sub>2</sub> introducido recircula junto con el nitrógeno.

65     En la tercera etapa iii) la introducción del vapor se detiene y se pasa un gas de enfriamiento que comprende nitrógeno a través del reactor. El CO<sub>2</sub> se mezcla con el vapor de gas de enfriamiento según se requiera. El gas de enfriamiento recircula a través del compresor de vuelta al reactor. La circulación de gas continúa hasta que el reactor

haya alcanzado la cuarta temperatura.

Después de que se complete el apagado, puede realizarse el mantenimiento tal como la retirada del lecho catalítico.

5 Para procedimientos de vapor de acuerdo con la alternativa c), el método comprende las siguientes etapas empezando a partir del funcionamiento normal:

- 10 i. detener la introducción de hidrocarburos en el reactor, estando el reactor a una tercera temperatura
- ii. ajustar el reactor a y mantenerlo a una quinta temperatura con vapor y opcionalmente añadir nitrógeno y recircular el nitrógeno,
- 10 iii. ajustar la temperatura a una tercera temperatura y detener la introducción de dióxido de carbono antes de introducir el hidrocarburo,

15 donde el dióxido de carbono se introduce en las etapas ii) y iii) a través del vapor y el nitrógeno recirculante opcional.

En la primera etapa i) se detiene la introducción de hidrocarburos en el reactor. La temperatura del reactor está a o cerca de la temperatura usada durante la reacción de deshidrogenación.

20 En la segunda etapa ii) la temperatura del reactor se ajusta a la quinta temperatura, la temperatura de vapor. El vapor y el CO<sub>2</sub> se pasan a través de un horno de supercalentamiento y después se introducen en el reactor. Después de pasar a través del reactor el vapor se condensa en un intercambiador de condensación.

25 En una variante de la invención el nitrógeno que se está recirculando se mezcla con el vapor. El vapor se condensa en el intercambiador de calor de condensación y el nitrógeno y el dióxido de carbono se pasan de nuevo al reactor a través del compresor. En esta variante la cantidad de CO<sub>2</sub> que ha de añadirse al vapor se reduce ya que la mayoría del CO<sub>2</sub> introducido se recircula junto con el nitrógeno.

30 En una etapa final iii) la temperatura se ajusta a la tercera temperatura usando el vapor y/o el gas nitrógeno que fluye a través del reactor. El CO<sub>2</sub> se introduce todavía con la corriente de gas hasta que se alcanza la tercera temperatura. La introducción de CO<sub>2</sub> se detiene después justo antes de que los hidrocarburos se introduzcan.

También es posible incluir procedimientos de vapor en la secuencia de inicio. En este caso, el método comprende las siguientes etapas:

- 35 i. calentar el reactor a una primera temperatura mediante una corriente de gas recirculante que comprende nitrógeno,
- ii. calentar a y mantener a una quinta temperatura con vapor y opcionalmente recircular el nitrógeno,
- 40 iii. ajustar la temperatura a una tercera temperatura y detener la introducción de dióxido de carbono antes de introducir el hidrocarburo,

donde el dióxido de carbono se introduce en la etapa i) a través de la corriente de gas nitrógeno recirculante y en las etapas ii) y iii) a través de la corriente y el nitrógeno recirculante opcional.

45 En la primera etapa i) el reactor se calienta mediante una corriente de gas recirculante a la primera temperatura.

La corriente de gas comprende nitrógeno y dióxido de carbono. La corriente de gas pasa a través del horno de supercalentamiento de vapor donde se calienta, a través de los lechos catalizadores, a través del intercambiador de calor de efluente del reactor y a través de intercambiadores de condensación. Después la corriente de gas se pasa a compresores que fuerzan a la corriente de vuelta al horno. Puede añadirse nitrógeno o dióxido de carbono adicionales a la corriente de gas según se requiera. El gas se mantiene recirculando a través del sistema hasta que se alcanza la primera temperatura.

50 En la segunda etapa ii) el vapor mezclado con el CO<sub>2</sub> se pasan a través de un horno de supercalentamiento de vapor y después se introducen en el reactor para calentar el reactor a la quinta temperatura. Después de pasar a través del reactor, el vapor se condensa en un intercambiador de condensación.

55 En una variante de la invención el nitrógeno que se está recirculando se mezcla con el vapor. El vapor se condensa en el intercambiador de calor de condensación y el nitrógeno y el dióxido de carbono se pasan de nuevo al reactor a través del compresor. En esta variante la cantidad de CO<sub>2</sub> que ha de añadirse al vapor se reduce ya que la mayoría del CO<sub>2</sub> introducido se recircula junto con el nitrógeno.

Durante los procedimientos de vapor el reactor se mantiene a la quinta temperatura durante un tiempo de 30 minutos a 4 horas. Durante este tiempo el coque en exceso se retira de los lechos catalizadores.

65 La primera temperatura usada en el procedimiento de funcionamiento es la temperatura de transición para ir desde nitrógeno hasta vapor durante el inicio y desde vapor hasta nitrógeno durante el apagado respectivamente. La

primera temperatura está preferentemente en el intervalo de 260 °C (500 F) a 370 °C (700 F).

Durante el inicio, puede realizarse una comprobación de fugas. La comprobación de fugas se realiza preferentemente estando el reactor a la segunda temperatura. Preferentemente la segunda temperatura está en el intervalo de 480 °C (900 F) a 590 °C (1100 F).

5 Los hidrocarburos se introducen en el reactor cuando el reactor está a la tercera temperatura. Preferentemente la tercera temperatura está en el intervalo de 540 °C (1000 F) a 650 °C (1200 F).

10 Cuando se realiza un apagado, el reactor se enfría a la cuarta temperatura donde el catalizador puede manejarse de forma segura. Preferentemente la cuarta temperatura está en el intervalo de 20 °C (68 F) a 50 °C (122 F).

Los procedimientos de vapor se realizan manteniéndose el reactor a la quinta temperatura. Preferentemente la quinta temperatura está en el intervalo de 540 °C (1000 F) a 650 °C (1200 F).

15 La cantidad de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que se añade al gas nitrógeno recirculante es una concentración del 2 al 50 % en volumen. El % en volumen se da con respecto a la corriente de gas entera.

Cuando se añade el dióxido de carbono al vapor introducido, la concentración del dióxido de carbono en el vapor es del 0,1 al 20 % en volumen. Se prefiere especialmente una concentración de dióxido de carbono en el vapor del 0,2 al 2 % en volumen.

20 En la invención la cantidad de dióxido de carbono introducida se elige de tal manera que la concentración de dióxido de carbono en el catalizador durante a) el inicio, b) el apagado o c) los procedimientos de vapor esté entre el 0,1 y el 20 % en volumen.

En una realización de la invención el catalizador es un catalizador de deshidrogenación basado en hierro que comprende del 40 al 90 % en peso de hierro y del 5 al 30 % en peso de potasio.

25 El hidrocarburo que se introduce en el reactor se selecciona preferentemente del grupo de alquilbencenos tales como etilbenceno, metiltilbencenos, dietilbenceno y alcanos tales como propano, butano y alcanos lineales de C9 a C15.

30 En realizaciones adicionales de la invención se usa un analizador de gases de ventilación para monitorizar las concentraciones de CO<sub>2</sub> en el efluente reactor. La cantidad de CO<sub>2</sub> introducida puede ajustarse después de manera que la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de ventilación esté dentro de un intervalo predeterminado.

35 Una realización de la presente invención se describirá además a continuación, a modo de ejemplo, con referencia al dibujo que acompaña, donde:

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo esquemático que representa el flujo de vapor, de nitrógeno y de dióxido de carbono a través de un sistema que comprende dos reactores.

40 El flujo de gas a través de un sistema que comprende dos recipientes de reacción se representa esquemáticamente en la Figura 1. El vapor puede introducirse en el sistema mediante una línea 20 de fuente de vapor, el nitrógeno mediante una línea 22 de fuente de nitrógeno y el dióxido de carbono puede introducirse mediante una línea 24 de fuente de dióxido de carbono. Los gases se mezclan usando un mezclador 14 antes de que el gas se lleve a un calentador 28. El calentador puede ser un horno de supercalentamiento de vapor. El gas calentado se suministra después al primer recipiente 10 reactor. En la realización mostrada en la figura 1, el efluente del primer recipiente 10 de reacción se lleva en primer lugar a un dispositivo 30 de re-calentamiento antes de que se introduzca la corriente de gas en el segundo recipiente 12 reactor.

50 El efluente se hace pasar después a un intercambiador 32 de calor de condensación. El agua se condensa dentro del intercambiador 32 de calor de condensación y deja el sistema a través de la línea 34. El nitrógeno y el dióxido de carbono se llevan a un compresor 16 a través de la línea 26 de recirculación y se llevan de vuelta al mezclador 14.

55 En el funcionamiento de deshidrogenación normal, los hidrocarburos pueden introducirse al sistema a través de una línea 18 de fuente de hidrocarburo y se retiran a través de la línea 36 después de que el efluente haya pasado a través del intercambiador de calor 32.

En realizaciones adicionales de la invención, son posibles diferentes configuraciones, por ejemplo puede usarse un número diferente de recipientes reactores o podrían usarse varios recipientes reactores en una configuración en paralelo.

60 El siguiente ejemplo, la figura y las reivindicaciones ilustran adicionalmente la invención.

#### Ejemplo 1:

65 Durante el inicio del reactor, se purga aire desde el equipo con nitrógeno, después se introducen nitrógeno y dióxido de carbono. Para compensar las pérdidas de la llamarada, se continúan añadiendo nitrógeno y dióxido de carbono

de tal manera que las velocidades de flujo de aproximadamente 27.215,54 kg/h (60.000 lb/h) incluyendo el nitrógeno y el dióxido de carbono reciclados puedan mantenerse a través de los reactores mientras se calienta a 315,5 °C (600 F). Después de pasar a través de los intercambiadores de calor, un compresor recircula el gas de vuelta a los mezcladores. La concentración de CO<sub>2</sub> en el efluente del reactor es el 10 % en volumen.

5 Después de alcanzar la primera temperatura de 315,5 °C (600 F), el vapor se introduce en el mezclador junto con nitrógeno y dióxido de carbono recirculados mientras se calienta a 537,8 °C (1000 F). Las velocidades de flujo  
10 totales a los reactores son 45.359,23 kg/h (100.000 lb/h) de vapor, 6.912,74 kg/h (15.240 lb/h) de nitrógeno y 494,87 kg/h (1.091 lb/h) de dióxido de carbono. A través de la línea de recirculación, se suministran de vuelta al mezclador  
15 6.803,88 kg/h (15.000 lb/h) de nitrógeno y 453,59 kg/h (1.000 lb/h) de dióxido de carbono. También se añaden aproximadamente 108,86 kg/h (240 lb/h) de nitrógeno y 82,55 kg/h (182 lb/h) de dióxido de carbono al mezclador para compensar las pérdidas de la condensación y la llamarada. El reactor se calienta adicionalmente. Cuando se alcanza la tercera temperatura, se detiene la introducción de dióxido de carbono. El reactor puede usarse después para la deshidrogenación de hidrocarburos.

## REIVINDICACIONES

1. Método para hacer funcionar un reactor de deshidrogenación para la deshidrogenación de hidrocarburos donde el reactor de deshidrogenación comprende un catalizador de óxido de hierro promovido por potasio deshidrogenándose los hidrocarburos en contacto con el catalizador, **caracterizado por que** el dióxido de carbono se introduce durante

- a) el inicio del reactor,
- b) el apagado del reactor y
- c) procedimientos de vapor,

**caracterizado por que**

- el método comprende las siguientes etapas durante el inicio (a):

- i. calentar el reactor a una primera temperatura mediante una corriente de gas recirculante que comprende nitrógeno,
- ii. calentar el reactor a una segunda temperatura introduciendo vapor y opcionalmente continuar la recirculación de nitrógeno junto con el vapor,
- iii. opcionalmente, comprobar si hay fugas y
- iv. calentar el reactor a una tercera temperatura y detener la introducción de dióxido de carbono antes de introducir el hidrocarburo,

donde el dióxido de carbono se introduce en la etapa i) a través de la corriente de gas nitrógeno recirculante y en las etapas ii) y iv) a través de la corriente y el nitrógeno recirculante opcional,

- el método comprende las siguientes etapas durante el apagado (b):

- i. detener la introducción de hidrocarburos en el reactor, estando el reactor a la tercera temperatura,
- ii. enfriar el reactor a una primera temperatura usando un gas de enfriamiento que comprende vapor y opcionalmente añadir nitrógeno y recircular el nitrógeno junto con el vapor,
- iii. enfriar el reactor a una cuarta temperatura usando un gas de enfriamiento recirculante que comprende nitrógeno,

donde el dióxido de carbono se introduce en la etapa ii) a través del gas de enfriamiento que comprende vapor y nitrógeno recirculante opcional y en la etapa iii) a través del gas de enfriamiento que comprende nitrógeno,

- el método comprende las siguientes etapas durante los procedimientos de vapor (c) empezando a partir del funcionamiento normal:

- i. detener la introducción de hidrocarburos en el reactor, estando el reactor a una tercera temperatura
- ii. ajustar el reactor a y mantenerlo a una quinta temperatura con vapor y opcionalmente añadir nitrógeno y recircular el nitrógeno,
- iii. ajustar la temperatura a una tercera temperatura y detener la introducción de dióxido de carbono antes de introducir el hidrocarburo,

donde el dióxido de carbono se introduce en las etapas ii) y iii) a través del vapor y el nitrógeno recirculante opcional, donde la concentración del dióxido de carbono en el vapor es del 0,1 al 20 % en volumen y la concentración de dióxido de carbono en el gas nitrógeno es del 2 al 50 % en volumen.

2. El método de la reivindicación 1, **caracterizado por que** se practica la recirculación de dióxido de carbono.

3. El método de la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** se incorporan procedimientos de vapor en un inicio que comprende las siguientes etapas:

- i. calentar el reactor a una primera temperatura mediante una corriente de gas recirculante que comprende nitrógeno,
- ii. calentar a y mantener a una quinta temperatura con vapor y opcionalmente recircular el nitrógeno,
- iii. ajustar la temperatura a una tercera temperatura y detener la introducción de dióxido de carbono antes de introducir el hidrocarburo,

donde el dióxido de carbono se introduce en la etapa i) a través de la corriente de gas nitrógeno recirculante y en las etapas ii) y iii) a través de la corriente y el nitrógeno recirculante opcional.

4. El método de la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la quinta temperatura se mantiene durante un tiempo de 30 minutos a 4 horas.

5. El método de la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la primera temperatura está en el intervalo de 260 °C a 370 °C.
- 5 6. El método de la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la segunda temperatura está en el intervalo de 480 °C a 590 °C.
7. El método de la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la tercera temperatura está en el intervalo de 540 °C a 650 °C.
- 10 8. El método de la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la cuarta temperatura está en el intervalo de 20 °C a 50 °C.
9. El método de la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la quinta temperatura está en el intervalo de 540 °C a 650 °C.
- 15 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el catalizador es un catalizador de deshidrogenación a base de hierro que comprende del 40 al 90 % en peso de hierro y del 5 al 30 % en peso de potasio.
- 20 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el hidrocarburo se selecciona del grupo de alquilbencenos tales como etilbenceno, metiletilbencenos, dietilbenceno y alcanos tales como propano, butano y alcanos lineales de C9 a C15.

Fig. 1

