

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 382**

51 Int. Cl.:

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 15/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2015 PCT/EP2015/071858**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050583**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2015 E 15767482 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3201162**

54 Título: **Deshidrogenación de alcanos en alquenos**

30 Prioridad:

29.09.2014 DK 201400553

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

19.01.2021

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**HØJLUND NIELSEN, POUL ERIK y
HANSEN, JOHN BØGILD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 802 382 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

Deshidrogenación de alcanos en alquenos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación de alcanos en alquenos, principalmente para la deshidrogenación de etano, propano y butano en los respectivos productos de alqueno (olefinas) etileno, propileno y butileno. La presente invención se refiere además a la deshidrogenación de alquenos en los compuestos químicos insaturados correspondientes. La presente invención también se refiere en particular a la deshidrogenación de alquilbencenos en los compuestos químicos insaturados correspondientes, principalmente la deshidrogenación de etilbenceno en estireno. Más particularmente, la deshidrogenación se efectúa catalíticamente al poner en contacto los alcanos, alquenos o alquilbencenos con un sulfuro metálico (MeS) en presencia de sulfuro de hidrógeno (H₂S), donde sin embargo no se forma sulfuro de hidrógeno (H₂S) y sin usar vapor de agua como gas portador en el procedimiento. En lugar de vapor de agua como gas portador, se pueden utilizar gases portadores que tienen una relación superior de capacidad térmica a calor de evaporación y que se producen en el procedimiento.

El actual estado de la técnica en procedimientos industriales para la deshidrogenación de alcanos incluye procedimientos de alta temperatura, que funcionan típicamente por encima de 500°C, y también procedimientos de baja presión debido a que la reacción de deshidrogenación $AH_2 = A + H_2$, en la que A es un compuesto insaturado y como tal muy reactivo, es endotérmica, requiriendo aproximadamente 120 kJ/mol, e implica formar más moles de producto que reaccionantes. Así, tanto un incremento de temperatura como una baja presión conducen a una conversión superior. La deshidrogenación de alcanos se lleva a cabo normalmente sin diluyentes o con hidrógeno como diluyente. Para la deshidrogenación de etilbenceno para la producción de estireno, los procedimientos industriales usados actualmente se efectúan al usar un catalizador de óxido de hierro promovido y usar agua/vapor de agua como gas portador (diluyente) y supresor de carbono.

Una de las reacciones parásitas en la deshidrogenación es la formación de carbono, que conduce a una desactivación rápida del catalizador. Así, pueden ser necesarias frecuentes regeneraciones del catalizador en ciertas aplicaciones. La formación de carbono no solo es un problema para el catalizador. Además, el material usado para el reactor de deshidrogenación y para los conductos se tiene que seleccionar cuidadosamente, típicamente al usar aleaciones muy costosas a fin de evitar el ataque por carbono que da como resultado la forma catastrófica de corrosión conocida como reducción a polvo metálico.

El uso de sulfuros metálicos para la deshidrogenación de alcanos es conocido en la técnica. A modo de ejemplo, se conoce el uso de catalizadores metálicos sulfurados soportados sobre sílice, en los que el metal es Zn, Cu o Mn, Mo, Fe, Co o Ni, para la deshidrogenación de isobutano. Sin embargo, los sulfuros metálicos presentan baja estabilidad, puesto que una actividad catalítica por lo demás alta tiende normalmente a caer rápidamente durante la deshidrogenación.

La patente de EE. UU. 3.787.517 divulga la deshidrogenación oxidativa de parafinas, en la que la parafina (alcano) reacciona con sulfuro de carbonilo (COS) como oxidante y en presencia de un catalizador de metal pesado soportado, tal como hierro sobre sílice. Se divulga la conversión de etilbenceno en estireno según este procedimiento, como también el uso de un catalizador mixto de óxido/sulfuro metálico básico para la producción de estireno a partir de tolueno mediante acoplamiento oxidativo de metano, evitando así el uso de etilbenceno como alimentación y el uso de vapor de agua sobrecalentado, usos que son normales en la producción industrial de estireno.

La solicitud de patente US 2004/0092784 divulga un procedimiento para la conversión catalítica de alcanos en alquenos mediante la reacción del alcano con un compuesto que contiene azufre en presencia de un catalizador de sulfuro metálico, pero bajo la producción de sulfuro de hidrógeno en el procedimiento, es decir al formar sulfuro de hidrógeno como producto de reacción.

La patente de EE. UU. 3.801.661 divulga la deshidrogenación de alcanos no aromáticos en alquenos a través de catalizadores de sulfuro metálico en la que están presentes H₂S y vapor de agua, aunque no como correaccionantes.

La patente de EE. UU. 4.420.649 divulga la deshidrogenación de hidrocarburos deshidrogenables al usar un componente de carbonilo de rutenio pirolizado, un componente de renio y un componente del grupo del platino. Así, el catalizador es costoso y, adicionalmente, no se describe el uso de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en la deshidrogenación.

La solicitud de patente US 2015/0018593 divulga catalizadores para la conversión de alcanos C₂-C₄ en olefinas, en la que los catalizadores son carburo metálico, nitruro metálico, siliciuro metálico, fosfuro metálico, sulfuro metálico o mezclas de estos, combinados con un aglutinante que no es un ácido de Brønsted seleccionado de AlPO₄, bentonita, AlN y N₄Si₃. No hay uso de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en la deshidrogenación.

La Solicitud de patente US 2014/0114107 divulga una variación de un procedimiento convencional para la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de vapor de agua, donde se reciclan benceno y tolueno. No se divulga el uso de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en la deshidrogenación.

Finalmente, la patente de EE. UU. 2.315.107 divulga un procedimiento para la deshidrogenación de alcanos en los correspondientes alquenos, que se lleva a cabo sin usar vapor de agua y en presencia de sulfuro de hidrógeno (H₂S) sin la formación de H₂S como un producto de reacción. Los catalizadores de sulfuro metálico (MeS), siendo Me, p. ej., Fe, Co, Ni, Mn o Cu, no se proporcionan a través de una etapa de presulfurización, sino que se forman *in situ*. Aunque se usa un portador térmico tal como un hidrocarburo (benceno o metano), el vapor de agua es inaplicable en reacciones de deshidrogenación del tipo en cuestión que dirige la exclusión de valor de agua como parte de un gas portador.

La presente invención se dirige a un procedimiento de deshidrogenación que implica un "conjunto" de componentes portadores, es decir, sulfuro de hidrógeno, benceno, tolueno o sus combinaciones, o metano, etano o sus combinaciones, y vapor de agua (H₂O) por debajo de 10% en volumen del gas portador. Además, el contenido de sulfuro de hidrógeno está en una relación molar baja. En el presente procedimiento, el vapor de agua representa menos de 10% (flujo volumétrico) del gas portador usado.

Los catalizadores de sulfuro metálico son muy conocidos para procedimientos de refinería como hidrotreamiento y los llamados procedimientos de desplazamiento de gas azufrado-desplazamiento de gas de agua. No obstante, estos procedimientos tienen lugar típicamente a aproximadamente 300°C, mientras que la deshidrogenación tiene lugar a temperaturas de alrededor de 600°C. Así, se establecen demandas mucho más rigurosas para la estabilidad de estos catalizadores, notablemente la estabilidad térmica del soporte así como la estabilidad del catalizador de sulfuro.

Así, la técnica anterior está repleta de citas en las que alcanos o etilbenceno se deshidrogenan con catalizadores de sulfuro de metal en presencia de compuestos que contienen azufre en la forma de COS o compuestos que contienen azufre que dan sulfuro de hidrógeno durante el procedimiento de deshidrogenación, o que dan SO₂ durante el procedimiento de deshidrogenación, o donde la deshidrogenación se efectúa en presencia de sulfuro de hidrógeno y vapor de agua.

El uso de vapor de agua en el procedimiento de deshidrogenación, aunque no actúe como reaccionante en la deshidrogenación, no se desea, ya que el vapor de agua se tiene que producir mediante una evaporación intensiva energéticamente y se tiene que condensar de nuevo en el procedimiento. El calor de evaporación no se puede recuperar totalmente. A modo de ejemplo, en los procedimientos actuales para la conversión de etilbenceno en estireno, se añade una gran cantidad de vapor de agua al etilbenceno a fin de (1) suprimir la formación de carbono sobre el catalizador, (2) diluir el gas, disminuyendo así la presión parcial del etilbenceno para favorecer el equilibrio, y finalmente (3) proporcionar el calor de reacción al actuar como un portador térmico.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento alternativo para la deshidrogenación de alcanos, alquenos o alquilbencenos en los productos químicos insaturados correspondientes, con lo que es posible mantener una alta estabilidad del catalizador.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento alternativo para la deshidrogenación de alcanos, alquenos o alquilbencenos en los productos químicos insaturados correspondientes, que sea más simple y más eficaz energéticamente y que al mismo tiempo permita mantener una alta estabilidad del catalizador.

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la deshidrogenación de alcanos, alquenos o alquilbencenos, que sea más económico que los procedimientos de la técnica anterior.

Estos y otros objetivos son cumplidos por el método de la presente invención.

Se ha encontrado sorprendentemente que catalizadores de sulfuro metálico (catalizadores pasivados por azufre) pueden deshidrogenar alcanos o alquilbencenos en alquenos, tales como propano en propeno, y etilbenceno en estireno, respectivamente, de un modo eficaz con una alta estabilidad y selectividad, cuando la reacción de deshidrogenación se efectúe en presencia de pequeñas cantidades de H₂S, y sin embargo sin el uso de vapor de agua como gas portador. En particular, no será necesario como reaccionante en el procedimiento de deshidrogenación un compuesto que contenga azufre, tal como COS, SO₂ o azufre elemental. Según esto, no se forma H₂S como resultado del procedimiento de deshidrogenación.

Resulta que la estabilidad del catalizador de sulfuro metálico es una función de la relación molar H₂S/H₂. Puesto que las posibles reacciones MeS + H₂ = Me + H₂S, siendo Me típicamente Fe, Co, Ni, Mo o W, son todas reacciones formadoras de carbono potenciales en corrientes hidrocarbonadas, sus sulfuros y sus mezclas son todos catalizadores de hidrogenación/deshidrogenación.

Un elemento clave en procedimientos de deshidrogenación existentes, a los que se dirige la presente invención, es la transferencia térmica a la reacción. Particularmente, en un procedimiento convencional para estireno, esto se hace al usar vapor de agua como gas portador. A menudo, la reacción se lleva a cabo por medio de 2 o 3 lechos catalíticos adiabáticos con recalentamiento hasta 600-650°C entre ellos.

- El procedimiento de deshidrogenación basado en sulfuro según la presente invención ofrece otras ventajas significativas. Aparte de evitar la formación innecesaria de CO₂ por reformado con vapor de agua, ya que el uso de vapor de agua no está implicado en el procedimiento, una ventaja muy importante es la flexibilidad y la mejora de eficacia energética en el procedimiento obtenido al usar, en lugar de vapor de agua, hidrocarburos aromáticos formados durante el procedimiento de conversión de etilbenceno en estireno como gas portador, como benceno o tolueno. Estos hidrocarburos aromáticos tienen una capacidad térmica muy alta y son, hablando térmicamente, muy estables. Más específicamente, la relación de capacidad térmica/evaporación térmica para la mezcla de benceno-tolueno es superior que para agua-vapor de agua, dando así como resultado un requerimiento de suministro de calor significativamente inferior que el que se tendrá que proporcionar al quemar combustible adicional en una caldera.
- Aunque el requerimiento de suministro de frío se incrementa, este suministro es a costes muy inferiores. El hidrógeno gaseoso producido en el procedimiento es fácil de separar del resto, simplemente al eliminar por condensación benceno, tolueno, etilbenceno y estireno. El producto condensado se envía a destilación, y el benceno, el tolueno y el etilbenceno se reciclan.
- Según esto, la presente invención, en su aspecto más amplio, se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación de alcanos, alquenos o alquilbencenos en los productos químicos insaturados correspondientes e hidrógeno (H₂), que comprende poner en contacto el alcano, alqueno o alquilbenceno con un catalizador de sulfuro metálico (MeS), en donde
- la deshidrogenación se efectúa en uno o más reactores de deshidrogenación en presencia de sulfuro de hidrógeno (H₂S) sin la formación de H₂S como un producto de reacción,
 - el vapor de agua (H₂O) representa menos de 10% (flujo volumétrico) del gas usado como gas portador para los alcanos, alquenos o alquilbencenos,
 - la relación molar de sulfuro de hidrógeno a alcanos, alquenos o alquilbenceno está entre 0,01 y 0,2,
 - la relación molar de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a hidrógeno (H₂) está entre 0,01 y 0,2, y
 - bien benceno, tolueno o sus combinaciones o bien metano, etano o sus combinaciones se usan como gas portador.
- La relación molar de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a hidrógeno (H₂) es preferiblemente 0,05-0,06. Preferiblemente, el alquilbenceno es etilbenceno y el producto químico insaturado correspondiente es estireno.
- Preferiblemente, los alcanos, alquenos, alquilbencenos sin reaccionar y los subproductos se reciclan al uno o más reactores de deshidrogenación. Los alcanos, alquilbencenos sin reaccionar y los subproductos incluyen metano, etano, etilbencenos, benceno, tolueno y cualesquiera de sus combinaciones.
- Se prefiere efectuar la deshidrogenación en reactores adiabáticos con una etapa de recalentamiento y oxidación selectiva de hidrógeno producido en el procedimiento entre los reactores. Por otra parte, se prefiere que se use como gas portador gas de escape que contiene H₂ y CH₄ producido en el procedimiento, y que la oxidación selectiva de hidrógeno se efectúe aguas arriba del primer reactor de deshidrogenación.
- Así, contrariamente a la técnica anterior, la presente invención evita usar compuestos tales como COS que den H₂S como un producto en el procedimiento. Además, no tiene lugar formación de dióxido de azufre (SO₂), y no se necesita usar vapor de agua en el procedimiento como gas portador en la deshidrogenación de etilbenceno en estireno.
- Preferiblemente, el sulfuro metálico (MeS) también se proporciona a través de una etapa de presulfurización.
- Según se usan en la presente, los términos "sulfuro metálico" y "sulfuro de metal" se usan intercambiamente.
- Según se usa en la presente, el término "gas portador" significa un gas que contribuye significativamente a la dilución del reaccionante para favorecer el equilibrio termodinámico de la reacción de deshidrogenación, la supresión de la formación de carbono sobre el catalizador y el aporte de calor de reacción al actuar como portador térmico. Según esto, el gas portador es un gas que al menos representa 20% (en masa) de la alimentación que se va a deshidrogenar, tal como una alimentación de alcanos, alquenos o alquilbenceno, o una mezcla de estos. Varios gases portadores se pueden combinar para formar el gas portador, de modo que el gas portador puede representar entonces al menos 90% (en masa) de la alimentación que se va a hidrogenar, preferiblemente al menos 100%, más preferiblemente por encima de 200%, es decir siendo la cantidad total de gas portador al menos 2 veces la de la alimentación que se va a deshidrogenar.
- El término "sin usar vapor de agua (H₂O) como gas portador" significa que el vapor de agua representa menos de 10% (flujo volumétrico) del gas portador usado, ya que se sabe que pequeñas cantidades de vapor de agua se pueden arrastrar o producir en cualquier corriente de procesamiento. A modo de ejemplo, el vapor de agua puede representar

0,5-10% del gas portador. Más específicamente, el vapor de agua puede representar incluso por debajo de 5% del gas portador, a modo de ejemplo 1-5% o 0,5-5%. En cualquier caso, la mayor contribución a la dilución del reaccionante para favorecer el equilibrio termodinámico de la reacción de deshidrogenación, para suprimir la formación de carbono sobre el catalizador y para proporcionar calor de reacción al actuar como portador térmico no es proporcionada por el vapor de agua. En una realización particular en relación con las realizaciones anteriores y posteriores, la cantidad de vapor de agua en el gas portador es cero o al menos está por debajo de cualesquiera límites detectables.

La relación molar de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a alcanos, alquenos o alquilbenceno (en la alimentación) está entre 0,01 y 0,2, preferiblemente entre 0,01 y 0,1. De ahí que se usen en el procedimiento pequeñas cantidades de H₂S, particularmente al nivel de ppmv. En una relación particular, la relación molar de H₂S a alcanos o alquilbenceno está entre 0,02 y 0,05. A modo de ejemplo, la concentración de alcanos, tales como propano, puede ser 10%, mientras que H₂S está presente en una cantidad de 2000 ppmv.

La relación molar de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a hidrógeno (H₂) está entre 0,01 y 0,2, preferiblemente entre 0,01 y 0,1, más preferiblemente cuando la temperatura del procedimiento de deshidrogenación es 600°C o más. Esta es la relación molar inicial de H₂S a H₂. Se ha encontrado que, al mantener el H₂S en estas proporciones dando como resultado así pequeñas cantidades de H₂S en el procedimiento, ahora es posible mantener alta la estabilidad catalítica, ya que los catalizadores se mantienen como sulfuros de metal durante el procedimiento de deshidrogenación. Se suprime de ese modo la formación de carbono, que es el principal activador para la desactivación del catalizador y para efectos secundarios concomitantes, tales como la reducción a polvo del metal.

La presencia de H₂S en la deshidrogenación se mantiene al efectuar el procedimiento en un modo de funcionamiento continuo. De esta manera, el catalizador se mantiene en estado sulfurizado como MeS. A modo de ejemplo, para Me = Co, se aplica la siguiente reacción de equilibrio:



para la que la constante de equilibrio se puede estimar desde $K_p = 0,004907 \cdot \exp(98105/T)$.

La alimentación al procedimiento, esto es alcanos, alquenos o alquilbencenos junto con el gas portador distinto de vapor de agua, se combina con una corriente continua de H₂S que es suficientemente grande para mantener el metal, aquí cobalto, en un estado sulfurizado. El experto entenderá que esta cantidad de H₂S tiene que ser superior que la constante de equilibrio K_p a la temperatura respectiva, que es preferiblemente la temperatura en la entrada de un reactor o reactores de deshidrogenación. Según esto, la relación molar inicial de H₂S a H₂, p. ej. a la entrada del reactor o los reactores de deshidrogenación, se mantendrá aproximadamente al mismo nivel bajo durante la deshidrogenación y suficientemente alta para mantener intacto el sulfuro de metal (MeS), a pesar de que se produzca hidrógeno durante la deshidrogenación.

En una realización particular en relación con las realizaciones anteriores o posteriores, la relación molar de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a hidrógeno (H₂) es 0,05-0,06, a modo de ejemplo 0,055. De nuevo, esta es la relación molar inicial de H₂S a H₂. Sorprendentemente, se encontraron una conversión y una selectividad altas, particularmente para la producción de estireno a partir de etilbenceno, en este intervalo específico. Preferiblemente, la temperatura es 600°C o superior, a modo de ejemplo hasta 650°C o 700°C, y la relación molar de sulfuro de hidrógeno a etilbenceno es 0,05-0,06, a modo de ejemplo 0,055. Preferiblemente, el catalizador es óxidos de CoMo soportados sobre un portador de MgAl₂O₄, donde el catalizador se sulfurizaba antes del uso, es decir, se presulfurizaba.

En otra realización en relación con una de las realizaciones anteriores o posteriores, el metal (Me) del sulfuro metálico (MeS) se selecciona de Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Mo, W y sus combinaciones. Preferiblemente, el metal es una combinación de cobalto (Co) y molibdeno (Mo). Preferiblemente, los sulfuros de metal están soportados sobre alúmina o espinelas, tales como espinela de magnesio-aluminio (MgAl₂O₄).

En otra realización en relación con una de las realizaciones anteriores o posteriores, el procedimiento se efectúa a temperaturas en el intervalo 450-700°C, preferiblemente 500-650°C. Estas temperaturas permiten las condiciones apropiadas para las reacciones de deshidrogenación endotérmicas.

La alimentación que se va a deshidrogenar consiste en alcanos, alquenos, etilbencenos y sus combinaciones. Preferiblemente, la alimentación es una de alcanos, alquenos o etilbenceno.

En otra realización en relación con una de las realizaciones anteriores o posteriores, el alcano se selecciona de etano, propano, butano, pentano y sus combinaciones.

En una realización adicional en relación con una de las realizaciones anteriores o posteriores, el alqueno se selecciona de etileno, propileno, buteno, penteno y sus combinaciones. La deshidrogenación da como resultado el producto químico insaturado correspondiente, p. ej. propadieno/propino, donde el alqueno de la alimentación es propileno.

En otra realización más en relación con una de las realizaciones anteriores o posteriores, el alquilbenceno es etilbenceno y el producto químico insaturado correspondiente es estireno.

5 En una realización específica, alcanos, alquenos, alquilbencenos sin reaccionar y subproductos se reciclan al uno o más reactores de deshidrogenación. Los alcanos sin reaccionar y subproductos incluyen metano, etano, etilbenceno, benceno, tolueno y sus combinaciones.

10 En particular, se producen benceno y tolueno en reacciones secundarias, cuando el procedimiento se refiere a la deshidrogenación de etilbenceno en estireno. De ahí que en otra realización en relación con una de las realizaciones anteriores o posteriores, se usan benceno, tolueno o combinaciones de ambos como gas portador. Debido a la capacidad térmica muy alta del benceno y el tolueno, así como su estabilidad térmica, su uso como gas portador en el procedimiento en lugar de vapor de agua proporciona enormes beneficios en cuanto a eficacia energética, es decir, hay una reducción sorprendentemente drástica en el consumo energético en cuanto a requerimientos de suministro de calor.

15 Además, la reacción secundaria que produce benceno también produce etileno, y la reacción secundaria que produce tolueno también produce metano. También se puede generar etano como subproducto en el procedimiento. De ahí que, en otra realización particular en relación con una de las realizaciones anteriores o posteriores, se usan metano, etano o sus combinaciones como gas portador. Estos también tienen relaciones superiores de capacidad térmica a calor de evaporación que el vapor de agua, y proporcionan beneficios similares en cuanto a la eficacia energética.

20 Particularmente, durante la producción de estireno mediante deshidrogenación de etilbenceno, el hidrógeno gaseoso producido es fácil de separar del resto de los productos (y subproductos) simplemente al separar por condensación benceno, tolueno, etilbenceno y estireno. El hidrógeno valioso también se puede usar como un producto en lugar de usarse como diluyente (como es el caso en los procedimientos de deshidrogenación convencionales actuales), mientras que el producto condensado se envía a destilación, y el benceno, el tolueno y el etilbenceno se reciclan a los reactores de deshidrogenación. En otra realización particular en relación con una de las realizaciones anteriores o posteriores, la deshidrogenación se efectúa en reactores adiabáticos con una etapa de recalentamiento y la oxidación selectiva de hidrógeno producido en el procedimiento entre los reactores. Esta realización permite una eficacia energética aún superior. La oxidación selectiva del hidrógeno producido en el primer reactor se efectúa preferiblemente sobre un catalizador de metal noble, tal como un catalizador basado en Pt.

25 En otra realización particular más en relación con cualquiera de las realizaciones anteriores, gas de escape que contiene H_2 y CH_4 producido en el procedimiento se usa como gas portador y la oxidación selectiva de hidrógeno se efectúa aguas arriba del primer reactor de deshidrogenación. Así, la oxidación selectiva de hidrógeno se puede efectuar aguas arriba del primer reactor de deshidrogenación y/o aguas arriba del segundo reactor de deshidrogenación. En particular, durante la producción de estireno a partir de etilbenceno, el uso de benceno-tolueno y gas de escape que contiene H_2 y CH_4 producido en el procedimiento como gases portadores, junto con el uso de oxidación selectiva de hidrógeno aguas arriba del primer reactor de deshidrogenación y preferiblemente también entre los reactores (p. ej. aguas arriba del segundo reactor de deshidrogenación), conduce a una eficacia energética todavía superior. No se espera usar esta unidad de oxidación selectiva agua arriba del primer reactor de deshidrogenación, ya que no se ha producido hidrógeno como tal y, según esto, no hay necesidad de esta unidad. No obstante, al hacer esto, se obtiene una eficacia energética sorprendentemente superior. El experto en la técnica normalmente rechazaría la provisión de una unidad de oxidación selectiva aguas arriba del primer reactor de deshidrogenación. Procedimientos típicos que usan vapor de agua como gas portador requerirían una relación molar de vapor de agua a etilbenceno de 5-6. El gas de escape reciclado combinado con el aire usado para la oxidación se añade a esto, lo que significa que el compresor de recirculación tiene que comprimir hasta presiones significativamente superiores que en la presente invención. En otras palabras, lo que se observaría que da un alto consumo de energía parásita, en la presente invención se transforma para dar un beneficio significativo en cuanto a la eficacia energética.

30 Así, de un modo simple y elegante, se proporciona un procedimiento en el que no solo el catalizador permanece estable, es decir no se produce desactivación por formación de coque/carbono, con lo que se deja que el catalizador funcione durante largos períodos sin regeneración, sino que el procedimiento también es superior a la técnica anterior en cuanto a eficacia energética, particularmente durante la producción de estireno a partir de etilbenceno.

35 Las figuras 1-5 adjuntas sirven para ilustrar la presente invención. La Fig. 1 corresponde al Ejemplo 3 y muestra un procedimiento según la técnica anterior para la conversión de etilbenceno en estireno, donde se usa vapor de agua como gas portador. La Fig. 2 corresponde al Ejemplo 4 y muestra un procedimiento según la presente invención, en el que se convierte etilbenceno en estireno, en el que el gas portador es una mezcla de benceno/tolueno y también se usa H_2S en el procedimiento. La Fig. 3 corresponde al Ejemplo 5 y muestra un procedimiento según la técnica anterior para la conversión de etilbenceno en estireno, en el que se usa vapor de agua como gas portador, y en el que se efectúa la oxidación selectiva de hidrógeno producido en el primer reactor. La Fig. 4 corresponde al Ejemplo 6 y muestra un procedimiento según la presente invención, en el que se convierte etilbenceno en estireno, en el que el gas portador es una mezcla de benceno y tolueno, también se usa H_2S en el procedimiento y se efectúa la oxidación selectiva de hidrógeno en el primer reactor. La Fig. 5 corresponde al Ejemplo 7 y muestra un procedimiento según la presente invención, en el que se convierte etilbenceno en estireno, en el que el gas portador es una mezcla de

benceno/tolueno y también se usa en el procedimiento un reciclado de gas de escape que contiene H₂ y CH₄, también se usa H₂S en el procedimiento, y se efectúa una oxidación selectiva antes del primer y el segundo reactor.

El procedimiento de la invención se ilustra con más detalle en los ejemplos que siguen.

5 Ejemplo 1 (ejemplo de referencia)

Deshidrogenación de etilbenceno

El catalizador usado consistía en óxidos de CoMo soportados sobre un portador de MgAl₂O₄. El catalizador se sulfurizó antes del uso, es decir se presulfurizó. La cantidad cargada en el reactor era 10 g de catalizador mezclados con 10 g de material inerte que también consiste en un portador de MgAl₂O₄ (espinela).

La zona de carga en el reactor era de 635 mm a 244 mm desde la brida superior. El flujo total ha estado alrededor de 48 NI/h a lo largo del período de prueba para la deshidrogenación de etilbenceno. La presión era 3 bar manométricos, que es la presión mínima a la se podía efectuar el experimento usando la presente disposición. Los productos no selectivos eran benceno, tolueno, metano, etano y etileno. Se usó nitrógeno como gas portador. Se añadió sulfuro de hidrógeno desde una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno, añadiendo de ese modo hidrógeno. El exceso de hidrógeno puede dar lugar a un craqueo incrementado además de limitar la conversión, lo que está relativamente cerca del valor de equilibrio calculado. Solo se usan pequeñas cantidades de H₂S, según se mide mediante la relación molar (vol.) de H₂S/H₂, en ausencia de vapor de agua.

20 Tabla 1

Temp. [°C]	Etilbenceno [% vol]	Estireno [% vol]	H ₂ [% vol]	H ₂ S [% vol]	Conv. estireno [%]	Selección estireno [%]
550	4,39	1,81	4,64	0,31	28,8	90,9
550	7,42	2,19	5,01	0,31	22,5	94,8
550	2,97	0,88	3,71	0,31	22,8	94,2
575	2,61	1,10	3,92	0,31	29,1	95,2
575	2,47	1,00	3,82	0,31	28,4	95,2
575	2,54	0,94	3,77	0,31	26,	95,30
575	4,26	1,31	4,10	0,31	23,3	95,2
600	3,57	2,04	4,82	0,31	35,3	92,9
600	3,48	1,85	4,63	0,31	33,7	92,8
600	3,65	1,92	4,70	0,31	33,51	93,0
600	5,77	2,96	5,74	0,31	36,0	97,0
600	3,55	1,58	4,36	0,31	30,3	95,6
600	3,41	1,43	4,21	0,31	29,1	95,4

Según se muestra en la Tabla 1, se obtienen altas conversiones de estireno (cerca del equilibrio) y alta selectividad de estireno sin formación de carbono sobre el catalizador. Particularmente, se obtienen altas conversión y selectividad a temperaturas superiores, lo que se espera debido a que la reacción es endotérmica, y sin embargo una conversión y selectividad sorprendentemente altas cuando el valor de H₂S/H₂ está particularmente en el intervalo 0,05-0,06, específicamente en la presente 0,054 (antepenúltima fila de la Tabla 1). La relación molar de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a hidrógeno (H₂) es la relación molar inicial y no la relación molar después de que se haya realizado la reacción.

Ejemplo 2 (ejemplo de referencia)

Deshidrogenación de propano

La deshidrogenación de propano se efectuó sobre el mismo catalizador que la deshidrogenación de etilbenceno en el Ejemplo 1. Las condiciones con respecto a la presión y el nitrógeno como diluyente así como la adición de una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno para mantener el catalizador sulfurizado eran las mismas. Los subproductos encontrados eran metano, etano y etileno. No se encontraron mercaptanos.

Según se muestra en la Tabla 2, se podían obtener conversiones cercanas al equilibrio y una alta selectividad. No se detectaba formación de carbono sobre el catalizador.

Tabla 2

Temp. [°C]	Propeno [% vol]	Propano [% vol]	H ₂ [% vol]	H ₂ S [% vol]	Conversión de propano [%]	Selectividad de propeno [%]
550	1,41	4,14	2,20	0,24	25,2	95,3
575	1,43	4,19	2,20	0,24	25,0	92,1
550	0,56	5,60	2,20	0,24	9,00	94,1
550	0,46	5,74	2,20	0,24	7,38	93,6

Ejemplo 3 según la técnica anterior

5 Procedimiento clásico para estireno

El estireno se produce en cantidades muy grandes en el mundo y se usa en una variedad de productos. El procedimiento dominante hoy en día se basa en la deshidrogenación catalítica de etilbenceno usando un catalizador basado en hierro.

10 La Fig. 1 muestra un diseño de procedimiento típico. Las figuras de esta solicitud de patente se proporcionan sin una red de termointercambio detallada, p. ej. las corrientes que se van a calentar y enfriar se dividen en segmentos convenientes en los que el calentamiento y el enfriamiento se lleva a cabo hasta los puntos de rocío o burbujeo a fin de proporcionar un análisis de optimización. El análisis de optimización proporciona respuestas sobre cuál será el suministro de calor y frío mínimo necesario proporcionado a un enfoque de temperatura mínima predeterminado en la red de termointercambio. Un enfoque mínimo de 20°C se ha usado en todos los casos (Ejemplos 3-7).

15 En la Fig. 1, se mezcla etilbenceno 1 con vapor de agua 2 para formar una corriente 3 de alimentación mixta y se precalientan hasta la temperatura de entrada de 645°C a la entrada del primer reactor 20. La temperatura cae adiabáticamente hasta 542°C a través de un primer reactor debido a la reacción. La corriente 4 efluente desde el reactor 20 se recalienta hasta 645°C antes de entrar en el segundo reactor 30, donde el efluente 5 sale a 600°C. Se enfría hasta 20°C antes del separador 40, donde el agua se elimina por decantación y se separa la mezcla 6 en bruto de estireno/benceno/tolueno junto con etilbenceno sin convertir. Los vestigios restantes de compuestos aromáticos 7 se recuperan por medio de zeolitas o similares en la unidad 50 y se añaden a la corriente 6 de estireno en bruto. El gas 8 de escape, que consiste principalmente en hidrógeno, metano, etileno y dióxido de carbono, se comprime hasta ligeramente por encima de la presión ambiental y se usa como combustible 9.

20 La corriente de estireno en bruto se envía a la sección 60 de destilación, donde se obtiene el producto 10 estireno. En una primera columna (no mostrada), se separa benceno/tolueno de etilbenceno/estireno, y en una segunda columna (tampoco mostrada), se separa etilbenceno de estireno. La purificación final del estireno y la separación de benceno/tolueno no se ha incluido en las comparaciones del procedimiento ya que se suponen idénticas en todos los casos.

25 La conversión de etilbenceno en estireno se ha fijado hasta 70% al variar el contenido de vapor de agua, dando como resultado una relación de vapor de agua a carbono de alrededor de 1 o una relación en peso de vapor de agua a aceite de alrededor de 1,4 como se expresa habitualmente en la industria del estireno.

30 La pérdida de etilbenceno debida a reacciones secundarias, en las que el etilbenceno se convierte respectivamente en benceno, etileno y tolueno, el metano se calcula al transformar 2% del estireno en etileno y benceno y 3% en tolueno y metano.

35 Todos los cálculos se han realizado con una producción de 100 MT por hora de estireno conduciendo a la columna separadora de etilbenceno/estireno de la segunda columna de destilación. El resultado del análisis de optimización del procedimiento se muestra en la Tabla 3. El suministro de calor es 307 MW (Suministro de calor relativo = 100) .

45 Ejemplo 4 – Según la invención

Nuevo procedimiento para estireno

En este ejemplo, las otras dos funciones del vapor de agua, a saber dilución de la mezcla de reacción y el portador térmico, se realizan al reciclar una mezcla de benceno/tolueno, es decir, una mezcla de benceno/tolueno se usa como

gas portador. Esta corriente se puede obtener al reciclar desde columnas de separación de productos, es decir la primera columna de destilación.

El procedimiento se ilustra en la Fig. 2.

5 La corriente 2 de benceno/tolueno reciclada se añade en lugar de vapor de agua a etilbenceno 1 reciente y reciclado junto con suficiente H₂S en la corriente 11 para mantener el sulfuro catalítico a través de la serie de reactores según el equilibrio



10 para el cual la constante de equilibrio se puede estimar a partir de

$$K_p = 0,004907 \cdot \exp(98105/T).$$

Por lo tanto, la alimentación al primer reactor comprende etilbenceno, una pequeña cantidad de H₂S y benceno/tolueno como gas portador. El sulfuro de hidrógeno se recupera como corriente 12 después de la recuperación 50 de benceno/tolueno.

15 El resultado del análisis de optimización en la Tabla 3 muestra que el requerimiento de suministro de calor es solo 278 MW o aproximadamente 9% inferior que los procedimientos del Ejemplo 3 (técnica anterior).

Ejemplo 5 – Según la técnica anterior

Procedimiento clásico mejorado para estireno

20 En una versión mejorada del procedimiento clásico (Ejemplo 3, Fig. 1), el recalentamiento entre los dos reactores se proporciona mediante la oxidación selectiva de parte del hidrógeno producido por el primer reactor, que se realiza en la unidad 70 usando aire 13 sobre un catalizador de metal noble. La Fig. 3 ilustra este concepto. El resultado del análisis de optimización (Tabla 3) muestra que esta configuración del procedimiento reduce la necesidad de suministro de calor hasta 263 MW, lo que es una mejora sustancial en comparación con el procedimiento clásico del Ejemplo 3 (14% mejor eficacia energética, de 100 a 86 en cuanto al suministro de calor relativo), especialmente debido a que el medio usado para el recalentamiento entre los dos reactores del Ejemplo 3 es vapor de agua sobrecalentado hasta una temperatura muy alta, tan alta como 890°C, que sin embargo también requiere aceros hiperaleados costosos para la construcción.

Ejemplo 6 – Según la invención

30 *Nuevo procedimiento para estireno con oxidación selectiva de hidrógeno*

En esta realización, la oxidación 70 selectiva de hidrógeno usando aire 13 entre reactores de deshidrogenación se combina con el reciclado de benceno/tolueno como gas portador 2 y la adición de pequeñas cantidades de H₂S en la corriente 11 según la invención. Esto se ilustra en la Fig. 4. El resultado del análisis de optimización de la Tabla 3 muestra un efecto sorprendentemente superior sobre la eficacia energética, dando lugar a una mejora de aproximadamente 23% puntos porcentuales (de 278 MW a 214 MW de suministro de calor). El resultado esperado habría sido una mejora de 14%, como para los procedimientos de la técnica anterior que se describen en el Ejemplo 5.

Ejemplo 7 - Según la invención

Nuevo procedimiento para estireno con oxidación selectiva de hidrógeno antes de ambos reactores

40 Se alcanza una eficacia energética aún mejor al introducir además un reciclado de gas de escape de vuelta al primer reactor. El principio se ilustra en la Fig. 5. El reciclado 14 de gas de escape, que consiste principalmente en H₂, CH₄ y N₂, también está sirviendo como un diluyente y portador térmico, pero también se usa una pequeña cantidad de benceno/tolueno 2. También se añade una unidad 70 de oxidación selectiva aguas arriba del primer reactor 20. El resultado del análisis de optimización de la Tabla 3 muestra que la necesidad de suministro de calor se disminuye hasta 186 MW y 29% por debajo de los procedimientos de la técnica anterior mejorados del Ejemplo 5 (263 MW de suministro de calor). La necesidad de energía de compresión se incrementa de 1 a 8,5 MW, y sin embargo los beneficios en la eficacia energética todavía son sorprendentemente altos.

Los resultados de los cálculos se resumen en la Tabla 3 posterior:

Tabla 3

Procedimiento	Suministro de calor, MW	Suministro de frío, MW	Suministro de calor Relativo
Ejemplo 3, técnica anterior	307	145	100
Ejemplo 4, invención	278	238	91
Ejemplo 5, técnica anterior	263	167	86
Ejemplo 6, invención	214	197	70
Ejemplo 7, invención	186	203	61

5 Los beneficios del procedimiento de la invención usando un catalizador de deshidrogenación pasivado con azufre son, entre otros:

A) La necesidad de suministro de calor, que se tendrá que proporcionar al quemar combustible adicional en una caldera, es significativamente inferior cuando se evita el uso de vapor de agua como gas portador sino que se usa en cambio una mezcla de benceno/tolueno.

10 B) Cuando se introduce el reciclado de gas de escape y la oxidación selectiva de hidrógeno (Ej. 7), se reduce la necesidad de suministro de calor aún más significativamente y está casi 40% (Ej. 3) o 29% por debajo del de los procedimientos de la técnica anterior, Ej. 3 y Ej. 5, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la deshidrogenación de alcanos, alquenos o alquilbencenos en los correspondientes productos químicos insaturados e hidrógeno (H_2), que comprende poner en contacto el alcano, alqueno o alquilbenceno con un catalizador de sulfuro metálico (MeS), en el que
- 5 - la deshidrogenación se efectúa en uno o más reactores de deshidrogenación en presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) sin la formación de H_2S como un producto de reacción,
- el vapor de agua (H_2O) representa menos de 10% (flujo volumétrico) del gas usado como gas portador para los alcanos, alquenos o alquilbencenos,
- la relación molar de sulfuro de hidrógeno a alcanos, alquenos o alquilbenceno está entre 0,01 y 0,2,
- 10 - la relación molar de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a hidrógeno (H_2) está entre 0,01 y 0,2, y
- bien benceno, tolueno o sus combinaciones o bien metano, etano o sus combinaciones se usan como gas portador.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar de sulfuro de hidrógeno (H_2S) a hidrógeno (H_2) es 0,05-0,06.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el alquilbenceno es etilbenceno y el producto químico insaturado correspondiente es estireno.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que alcanos, alquenos, alquilbencenos sin reaccionar y subproductos se reciclan al uno o más reactores de deshidrogenación.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que los alcanos, alquilbencenos sin reaccionar y los subproductos incluyen metano, etano, etilbencenos, benceno, tolueno y sus combinaciones.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la deshidrogenación se efectúa en reactores adiabáticos con una etapa de recalentamiento y una oxidación selectiva de hidrógeno producido en el procedimiento entre los reactores.
- 25 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que gas de escape que contiene H_2 y CH_4 producidos en el procedimiento se usa como gas portador y la oxidación selectiva de hidrógeno se efectúa aguas arriba del primer reactor de deshidrogenación.
- 30

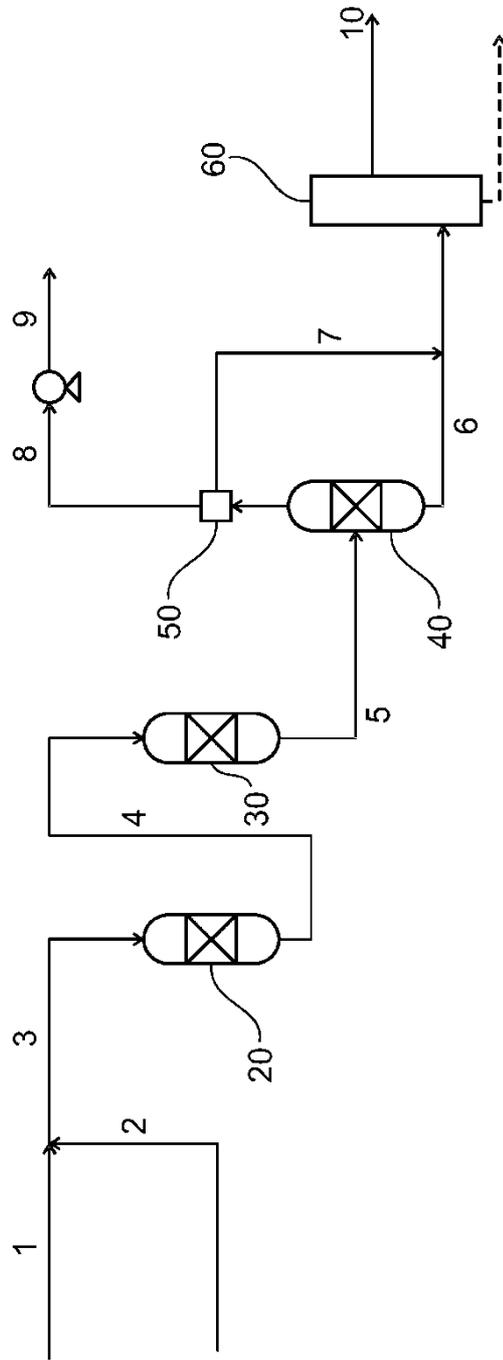


Fig. 1

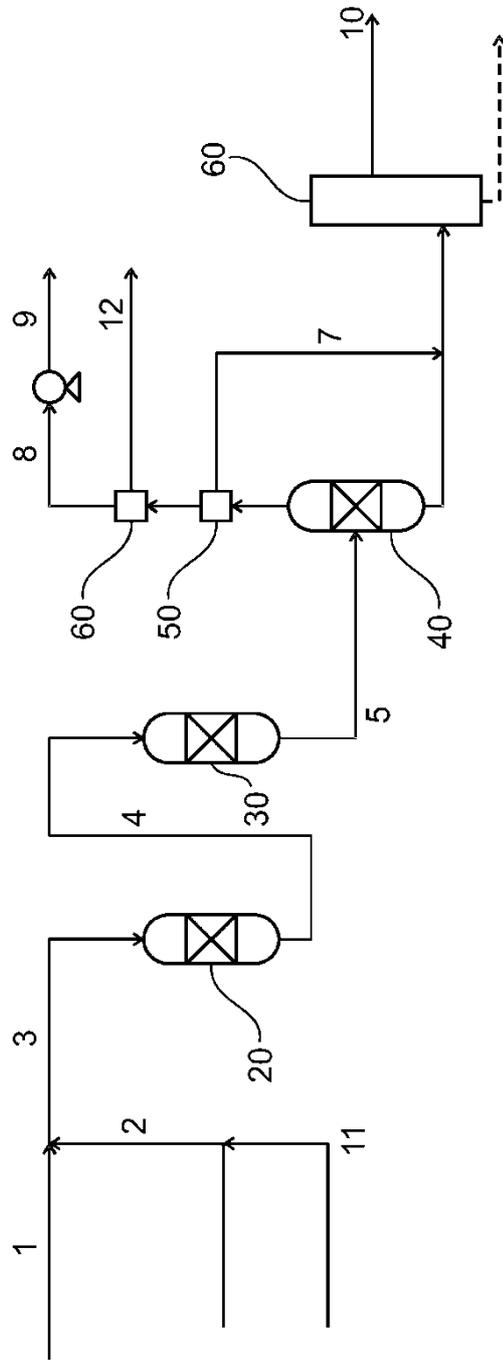


Fig. 2

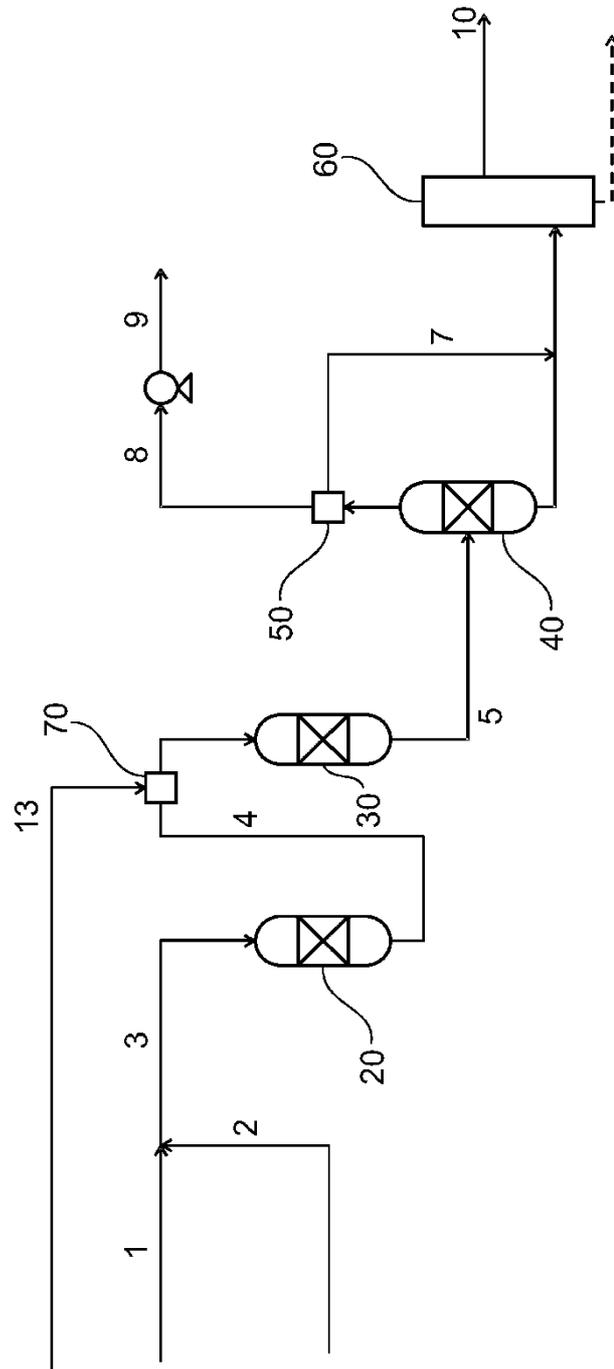


Fig. 3

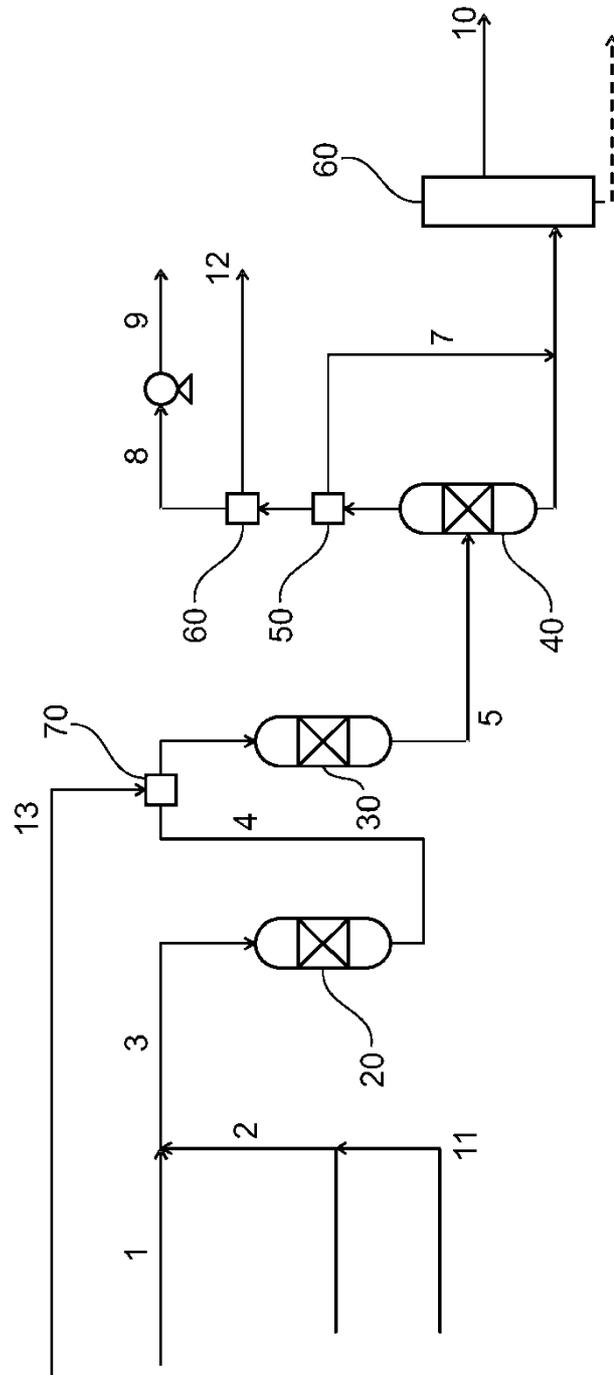


Fig. 4

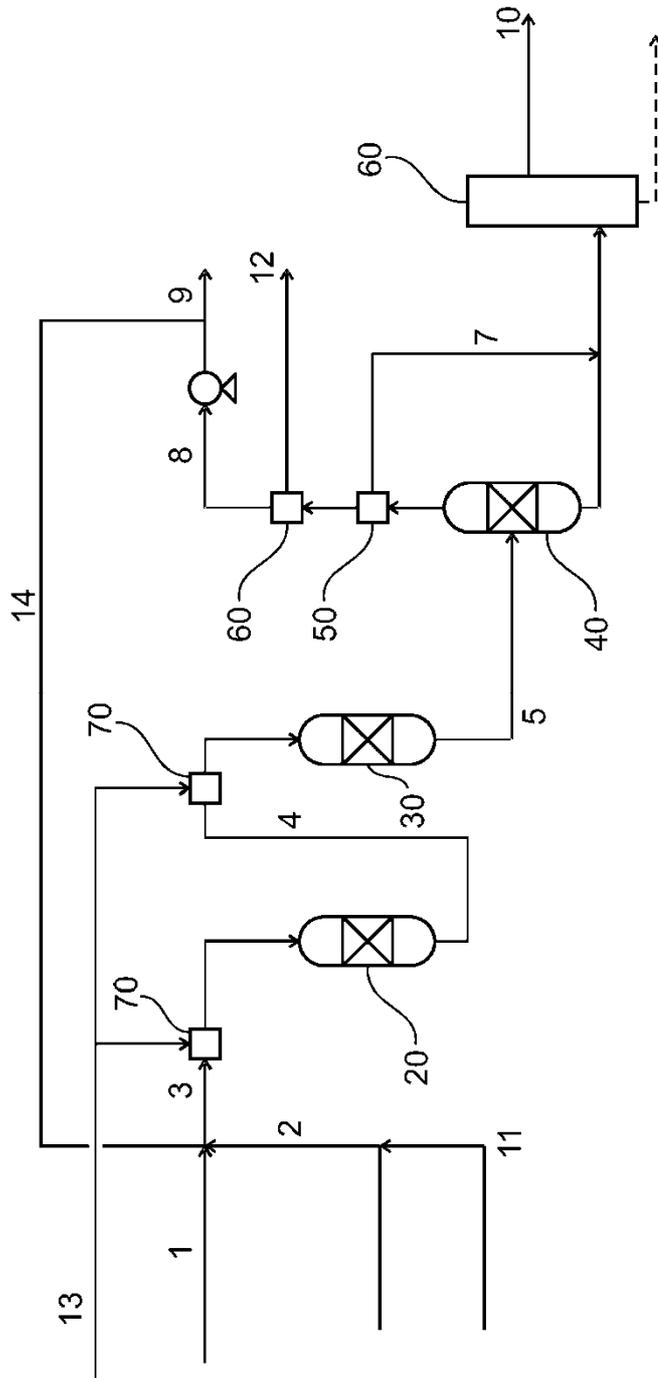


Fig. 5