

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 664**

51 Int. Cl.:

B08B 3/08 (2006.01)

B08B 9/032 (2006.01)

C07C 5/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2018 PCT/IB2018/059578**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2019 WO19116154**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2018 E 18829485 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3723917**

54 Título: **Método para eliminar incrustaciones aguas abajo de un reactor de ODH**

30 Prioridad:

11.12.2017 CA 2988462

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

03.11.2023

73 Titular/es:

**NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)**

**Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH**

72 Inventor/es:

**SIMANZHENKOV, VASILY;
GOODARZANIA, SHAHIN;
KIM, YOONHEE y
CLAVELLE, ERIC**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 952 664 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 eliminar incrustaciones aguas abajo de un reactor de ODH

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere al uso de reactores para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de parafinas inferiores (C2-4) en las olefinas correspondientes. De manera más específica, la presente divulgación se refiere a un método para prevenir y/o eliminar incrustaciones en la línea de salida de un reactor de ODH.

10

Antecedentes de la técnica

La deshidrogenación oxidativa catalítica (ODH) de etano en etileno se conoce desde hace algún tiempo como una alternativa al craqueo térmico, pero no se ha aceptado comercialmente debido a preocupaciones de seguridad de mezclar un hidrocarburo con oxígeno y la infusión de capital requerida para reemplazar las instalaciones familiares que, a pesar de ser costosas de hacer funcionar, son fiables y muestran tasas de conversión muy altas. En los últimos años, se han publicado u otorgado numerosas patentes relacionadas con ODH en relación con la mejora de la seguridad o el aumento de la eficiencia utilizando catalizadores de óxidos metálicos mixtos que tienen tasas de conversión y selectividad más altas. Por el contrario, ha habido poca discusión sobre el funcionamiento y el mantenimiento de los reactores de ODH que tendrán un impacto significativo sobre la rentabilidad si la ODH gana aceptación comercial. La ODH es de naturaleza exotérmica y, a diferencia del craqueo térmico, no requiere hornos que produzcan coquización, sin mencionar las grandes cantidades de gases de efecto invernadero. La ventaja de la ODH es que no está asociada con los inevitables, largos y costosos retrasos característicos de la eliminación del coque.

25

Como muchos procesos oxidativos, la ODH requerirá supervisión y control de las condiciones del reactor, cuya variación puede afectar a los rendimientos y el grado en que se producen subproductos no deseados. Por ejemplo, las condiciones de reacción de ODH pueden afectar al tipo y la cantidad de oxigenados, tales como ácido acético y maleico, que están presentes en la corriente de salida del reactor. La separación aguas abajo de los productos de reacción es un hecho, con operadores que alteran las condiciones para promover la formación de algunos productos mientras evitan otros que requieren esfuerzos más costosos para la separación. La separación aguas abajo requiere enfriamiento que, lamentablemente, puede tener el efecto no deseado de formación de incrustaciones cuando los componentes solubles en agua, como ácido maleico, se condensan y luego se congelan, adhiriéndose finalmente a la infraestructura del reactor. Si esto ocurriera, la ventaja que la ODH tiene sobre el craqueo térmico en relación con las paradas puede ser anulada.

30

35

Para la industria petroquímica en general, las incrustaciones o el taponamiento de tuberías y equipos es un problema común, con soluciones para tratar el problema incluyendo tratamientos químicos y mecánicos. Por ejemplo, los oleoductos y gasoductos acumulan depósitos de sólidos que requieren paradas periódicas para su limpieza, estando presentes diversos métodos para ello en la técnica anterior. Un ejemplo, la solicitud WIPO 2013169679 presentada el 7 de mayo de 2013 a nombre de Fisher et. Alabama., solicitante M-I L.L.C, enseña un método para limpiar una tubería de gas natural introduciendo un fluido de limpieza que comprende un diluyente seleccionado de glicol, glicerina, o mezclas de los mismos. La patente enseña el uso de diluyentes selectivos porque no se recomienda el uso de agua en tuberías de gas natural, ya que puede conducir a la formación de lodos, tapones de oxidación e hidratación.

40

45

La técnica anterior también incluye diversos métodos para eliminar tapones de hidratos de oleoductos y gasoductos. Los tapones se pueden quitar por despresurización, inyección química o calentamiento. Igualmente, se conoce la extracción mecánica utilizando un raspador de empuje como se enseña en la Patente de EE.UU. 7.279.052 concedida el 9 de octubre de 2007 a Kinnari et. Alabama., cedida a Statoil Asia y Crawford Technical Services, Inc. En esta ocasión, los depósitos se eliminan de forma continua o intermitente a medida que avanza el raspador con la ayuda de un fluido de empuje y una línea de flujo de retorno.

50

Las soluciones para eliminar taponamientos en oleoductos y gasoductos, aunque informativas, no son necesariamente prácticas cuando se aplican al problema del taponamiento inmediatamente aguas abajo de un reactor de ODH. Los oleoductos y gasoductos tienen un diámetro significativamente mayor y cubren distancias mucho más largas, y son reacios al uso de agua para la limpieza. Para los procesos oxidativos, el equipamiento, incluyendo tuberías y componentes asociados, son mucho más pequeños en escala y no son susceptibles al tipo de daño por humedad que comúnmente se evita en la industria del petróleo y el gas.

55

En la técnica se ha descrito el uso de agua para eliminar incrustaciones en los componentes de plantas industriales. La patente US 4.773.357 otorgada el 27 de septiembre de 1998 a Scharon et. al., cedida a Anco Engineers, Inc., enseña un método para limpiar una placa de tubos de un intercambiador de calor utilizando un cañón de agua. Los reactores de energía nuclear comprenden una gran cantidad de intercambiadores de calor que experimentan la acumulación de lodos en el extremo inferior. El lodo incluye óxidos de cobre, magnetita y productos de corrosión, oxidación y otras sedimentaciones. La patente enseña que el lodo que se encuentra en la placa del tubo puede ser desalojado por descarga explosiva de agua, opcionalmente con una boquilla direccional, sobre el lodo.

60

65

Lamentablemente, el método requiere la parada del intercambiador de calor.

Patente de EE. UU. No. 3,531,541 emitida el 29 de septiembre de 1970 a Woerner, cedida a Petro-Tex Chemical Corporation enseña a reducir las incrustaciones en pistones y cilindros de compresores utilizados para la compresión de composiciones gaseosas, preferiblemente producido en un proceso de deshidrogenación oxidativa. El proceso fue diseñado para limpiar incrustaciones que se cree que comprenden compuestos orgánicos oxigenados y/o insaturados que se adhieren a las superficies de contacto después de la compresión. La patente enseña a rociar agua en el lado de succión del compresor donde se introduce la composición gaseosa, preferiblemente sin agua.

La patente US n.º 3.728.413, emitida el 17 de abril de 1973 a Woerner, cedida a Petro-Tex Chemical Corporation enseña cómo reducir las incrustaciones en los compresores aguas abajo de un proceso de deshidrogenación oxidativa. El riesgo de incrustaciones debido a los compuestos poliméricos formados a partir de los precursores durante la compresión se mitiga eliminando los precursores con agua. El proceso enseña la eliminación de agua del efluente de un proceso oxidativo durante una etapa de enfriamiento, luego la reintroducción de agua antes o durante la compresión, seguida de una etapa de lavado para eliminar las impurezas. La patente no enseña la eliminación de incrustaciones soluble en agua inmediatamente aguas abajo de un reactor y antes del enfriamiento rápido y la compresión.

El documento EP3215478 B1 emitido el 29 de agosto de 2018, enseña la eliminación de depósitos aguas abajo de un reactor de ODH.

Sumario de la invención

En el presente documento se proporciona un método para eliminar o prevenir la acumulación de incrustaciones solubles en agua que se acumula aguas abajo de un reactor de ODH utilizado para la deshidrogenación oxidativa de parafinas inferiores en las olefinas correspondientes. De acuerdo con la invención, se introduce un disolvente en la tubería de salida del reactor de ODH aguas arriba de donde es probable que se desarrollen incrustaciones, principalmente en estado líquido y de una manera que promueve el flujo anular, laminar o turbulento, o flujo por tramos, de disolvente a lo largo de la superficie interna de la tubería inmediatamente aguas abajo de la ubicación de introducción. En una realización, el disolvente introducido en la tubería de salida es agua.

En otra realización, el disolvente se introduce a través de una disposición de tubería en tubería, encajando la tubería de salida del reactor dentro de una tubería aguas abajo que tiene un diámetro mayor. En esta ocasión, el disolvente se introduce a través del espacio entre la tubería de salida y la tubería aguas abajo.

En otra realización, el disolvente se puede rociar sobre la superficie interior de la tubería de salida mediante un atomizador en la corriente, o alternativamente mediante una serie de chorros estratégicamente colocados y continuos con la superficie interior de la tubería de salida.

En otra realización, el disolvente se introduce a través de una pluralidad de orificios con salidas continuas con la superficie interior de la tubería de salida.

En una realización adicional, el agua se introduce a través de una disposición de tubería en tubería en combinación con atomizadores en la corriente, chorros de superficie interna, una pluralidad de orificios, o combinaciones de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: esquema del reactor de ODH y la tubería aguas abajo asociada que muestra dónde se pueden desarrollar incrustaciones.

Figura 2 - una vista lateral de una disposición de tubería en tubería de acuerdo con una realización de la presente invención.

Figura 3 - Una vista lateral de la tubería de salida con un atomizador en la corriente de acuerdo con una realización de la presente invención.

Figura 4A - Vista lateral de la tubería de salida con chorros superficiales interiores de acuerdo con una realización de la presente invención.

Figura 4B - Vista en sección transversal de la tubería de salida con chorros de superficie interna de la Figura 4A a lo largo de la línea X-X.

Figura 5A - Vista lateral de la tubería de salida con una pluralidad de orificios de acuerdo con una realización de la presente invención.

Figura 5B - Vista en sección transversal de la tubería de salida con una pluralidad de orificios de la Figura 5A a lo largo de la línea X-X.

Descripción de las realizaciones

Excepto en los ejemplos de trabajo o en donde se indique lo contrario, se entiende que todos los números y las

expresiones que hagan referencia a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades que desea obtener la presente invención. Como mínimo, y sin por ello intentar limitar la aplicación de la teoría de equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo habituales.

En el presente documento se divulga un método para eliminar o prevenir la acumulación de incrustaciones sustancialmente solubles en agua en la tubería de salida de un reactor de deshidrogenación oxidativa (ODH) utilizado para convertir parafinas inferiores (C2-C4) en las olefinas correspondientes. El término "incrustaciones", incluyendo en el peor de los casos "taponamiento", se refiere a los subproductos solubles en agua de un proceso de ODH que se solidifican después de salir del reactor y tienen el potencial de adherirse y acumularse en la superficie interior de la tubería de salida que sale del reactor de ODH. Si no se controlan, las incrustaciones pueden limitar o incluso bloquear el flujo a través de las tuberías de salida, afectando a la eficiencia del proceso de ODH. El taponamiento se refiere a la oclusión completa de la tubería. Los subproductos solubles en agua del proceso de ODH incluyen compuestos oxigenados, tal como ácido maleico. El modificador "sustancialmente soluble en agua" se refiere a la posibilidad de que las incrustaciones también puedan incluir cantidades menores de productos miscibles tales como acetaldehído y etanol, u otras partículas no solubles arrastradas dentro de las incrustaciones sólidas. Las parafinas inferiores se refieren a parafinas con 2 a 4 carbonos. En una realización, la parafina inferior es etano y su olefina correspondiente es etileno. Para simplificar, el método se describe para su uso con ODH de etano, pero puede aplicarse al uso con ODH de propano y butano.

Una ventaja del método divulgado es que las incrustaciones pueden eliminarse o evitarse que se formen mientras el reactor de ODH está operativo. Los medios están operativos durante el funcionamiento, a diferencia de los periodos de parada en los que el reactor está inactivo y el flujo de reactantes y gases producto se ha detenido. Las paradas son potencialmente lentas y costosas. El método divulgado reduce el riesgo de necesidad de parada, lo que tiene importantes implicaciones económicas. Sin embargo, el método también puede emplearse durante la parada del reactor. En esta ocasión, los volúmenes y caudales de disolvente introducidos tendrían que variarse en consecuencia.

El método descrito está destinado a ser utilizado en relación con un proceso de ODH en donde se introduce una mezcla de gases 1 que comprende al menos etano y oxígeno, a través de una o más entradas 2, en un reactor de ODH 3 que contiene un catalizador de ODH (Figura 1). Las condiciones dentro del reactor de ODH 3 promueven la conversión de etano en etileno. La reacción oxidativa catalizada por el catalizador de ODH puede producir una variedad de subproductos, por ejemplo, dióxido de carbono, ácido acético y compuestos oxigenados solubles en agua tales como ácido maleico. La corriente de salida 4 que comprende etileno y subproductos, y cualquier etano y oxígeno sin reaccionar, si está presente, sale del reactor de ODH 3 a través de la tubería de salida 5. La temperatura de la corriente de salida 4 puede variar y la controla un operario dependiendo de las condiciones de reacción deseadas que se adaptan a un perfil de producto diana específico. Al salir del reactor de ODH 3, la corriente de salida 4 en ausencia de condiciones de reacción exotérmica comienza a enfriarse naturalmente y opcionalmente con la ayuda de mecanismos de enfriamiento, tal como el intercambiador de calor 6, antes de someterla a una serie de etapas de separación, comenzando, por ejemplo, con una torre de enfriamiento rápido para la eliminación de agua y ácido acético.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, a medida que baja la temperatura de la corriente de salida 4, los oxigenados solubles en agua, presentes en estado gaseoso dentro del reactor de ODH 3, se condensan dentro de la corriente de salida gaseosa 4 como gotitas líquidas, luego se adhieren a la superficie interior de la tubería de salida 5, eventualmente solidificándose como incrustaciones 7 en una o más ubicaciones aguas abajo del reactor de ODH 3 y aguas arriba de donde comienzan las etapas de separación. Si bien la fracción de la corriente de salida 4 que consiste en compuestos oxigenados solubles en agua es mínima, sin intervención, las incrustaciones 7 pueden crecer con el tiempo a medida que más partículas de compuestos oxigenados solubles en agua sólidos se adhieren a la masa en crecimiento. El crecimiento de las incrustaciones 7 puede detectarse como una caída de presión atípica entre el reactor y una ubicación aguas abajo de la tubería de salida 5. La introducción de un disolvente en una o más ubicaciones (flechas 8) aguas arriba de la ubicación de las incrustaciones promueve la disolución de las incrustaciones 7, que luego pueden ser transportadas por el flujo de gases y líquidos a las etapas de separación, donde se puede eliminar junto con el ácido acético.

El reactor de ODH

El método divulgado contempla el uso de cualquiera de los tipos de reactores conocidos aplicables para la DHO de hidrocarburos. En algunas realizaciones, el método divulgado en el presente documento emplea uno o más reactores de lecho fijo convencionales. En un reactor de lecho fijo típico, los reactantes se introducen en el reactor por un extremo, fluyen más allá o sobre un catalizador inmovilizado, se forman productos y salen por el otro extremo del reactor. El reactor puede incluir entradas separadas para cada uno de los reactantes, o puede incluir una sola entrada (similar a la Figura 1) donde los reactantes se mezclan previamente y se introducen en el reactor como una mezcla homogénea. Un experto en la materia sabrá qué características se requieren en cuanto a forma y dimensiones, entradas de reactantes, salidas de productos, control y supervisión de temperatura y presión, y medios para inmovilizar

el catalizador.

En otra realización se contempla el uso de uno o más reactores de lecho fluidizado. Estos tipos de reactores se conocen bien. Normalmente, el catalizador está soportado por una estructura porosa, o placa distribuidora, ubicado cerca de un extremo inferior del reactor y hacia el cual los reactantes son forzados a pasar a una velocidad suficiente para equilibrar el peso del catalizador de manera que se eleve y comience a girar de manera fluidizada. Los reactantes se convierten en productos al entrar en contacto con el catalizador fluidizado y posteriormente se eliminan del extremo superior del reactor. Las consideraciones de diseño incluyen la forma del reactor y la placa distribuidora, la entrada y la salida, y el control y supervisión de temperatura y presión, todo lo cual estaría bajo el conocimiento del experto en la materia.

Otra realización contempla el uso de múltiples reactores de ODH, ya sea en serie o en paralelo. El uso de reactores múltiples, incluidos los reactores de DHO, en una disposición en serie o en paralelo, se conoce bien en la técnica. Cuando se emplean reactores de ODH en paralelo, el método divulgado en el presente documento puede usarse aguas abajo de cada uno de los reactores de ODH, después de que se combinen las corrientes de cada uno de los reactores de ODH, o tanto aguas abajo de cada uno de los reactores de ODH como después de que se combinen las corrientes de cada uno de los reactores de ODH.

Cuando se emplean reactores de ODH en serie, no se espera que se produzcan incrustaciones entre los reactores de ODH, ya que no es probable que la temperatura baje lo suficiente como para que se produzca la condensación y la congelación de compuestos oxigenados. Es preferible que la introducción de disolvente para la prevención o eliminación de incrustaciones se utilice únicamente aguas abajo del último reactor de ODH de la serie. Sin embargo, si se observan incrustaciones entre los reactores de ODH, el método de la presente invención puede usarse entre reactores de ODH en serie, pero un usuario debe asegurarse de que cuando use agua como disolvente, que el agua introducida entre los reactores de ODH se elimine antes del siguiente reactor de ODH de la serie, o que la temperatura de la corriente sea lo suficientemente alta como para convertir el agua en vapor antes de entrar en el siguiente reactor de ODH. El agua líquida dentro de un reactor de ODH es potencialmente dañina para el catalizador y el reactor y los componentes asociados.

30 El proceso de ODH

El uso de un reactor de ODH como se aplica a la presente divulgación cae dentro del conocimiento del experto en la materia. La deshidrogenación oxidativa del etano puede llevarse a cabo a temperaturas de 300 °C a 550 °C, o de 300 °C a 500 °C, o de 350 °C a 450 °C, a presiones de 0,5 a 100 psi (3,447 a 689,47 kPa), o de 15 a 50 psi (103,4 a 344,73 kPa), y el tiempo de residencia del alcano inferior en el reactor es normalmente de 0,002 a 30 segundos, o de 1 a 10 segundos.

Cualquiera de los catalizadores de ODH conocidos en la técnica son adecuados para usar con el método divulgado en el presente documento. Al elegir un catalizador, un usuario experto apreciaría que los catalizadores pueden variar con respecto a la selectividad y la actividad. En una realización, se emplean óxidos metálicos mixtos ya que pueden proporcionar una alta selectividad hacia el etileno sin una pérdida significativa de actividad. Son ejemplos de catalizadores los de fórmula:



en donde: Me es un metal seleccionado del grupo que consiste en Ta, Ti, W, Hf, Zr, Sb y mezclas de los mismos; a es de 0,1 a 3; b es de 0,5 a 1,5; c es de 0,001 a 3; d es de 0,001 a 5; e es de 0 a 2; y f es un número que satisface el estado de valencia del catalizador.

En el proceso de ODH se puede utilizar una amplia variedad de combinaciones para proporciones de etano, oxígeno y, opcionalmente, diluyente inerte. Un experto en la materia entenderá que, por razones de seguridad, sería preferible elegir aquellas composiciones donde la proporción de oxígeno a etano, en presencia o ausencia de componentes inertes o sustancialmente inertes, cae fuera de la envoltura de inflamabilidad. Esto incluye proporciones por encima del límite superior de inflamabilidad o por debajo del límite inferior de inflamabilidad. Un experto en la materia sabría cómo determinar los límites de inflamabilidad y si una composición particular, incluyendo aquellos que incluyen un diluyente inerte, caería fuera de la envoltura de inflamabilidad.

El oxígeno se puede suministrar como oxígeno puro o como componente de una mezcla de gases, tal como aire atmosférico. El aire atmosférico contiene nitrógeno, que actúa como un diluyente inerte. Si usa oxígeno puro y un diluyente inerte, el diluyente inerte debe existir en estado gaseoso en las condiciones dentro del reactor y no debe aumentar la inflamabilidad del hidrocarburo agregado al reactor, características que un trabajador experto conocería al decidir qué diluyente inerte emplear. Se puede añadir diluyente inerte al etano o al oxígeno, o al gas que contiene oxígeno si se usa, antes de entrar en el reactor de ODH o puede añadirse directamente al reactor de ODH.

Las condiciones de reacción y las composiciones de los reactantes, incluyendo la proporción de etano a oxígeno, y la presencia, ausencia o naturaleza del diluyente inerte, junto con el catalizador empleado puede afectar al perfil del

producto, incluyendo la selectividad hacia el etileno, la tasa de conversión y el grado de oxigenados, tales como ácido maleico, que se producen en la reacción de ODH. Un experto en la materia estaría familiarizado con la forma en que las condiciones de ajuste y los componentes impactan en el perfil del producto. La detección de la presencia de incrustaciones, que sería necesario eliminar, se logra supervisando la caída de presión cuando la corriente de salida
 5 4 sale del reactor. En condiciones normales de funcionamiento, la presión caerá junto con la temperatura. Cuando las incrustaciones comienzan a desarrollarse, pueden comenzar a ocluir las tuberías aguas abajo del reactor de ODH, dando como resultado un cambio en el perfil de presión. La presión aguas arriba de las incrustaciones será más alta de lo normal, mientras que la presión aguas abajo de las incrustaciones será menor que la que ocurre en circunstancias normales. Un bloqueo completo probablemente daría como resultado un gran aumento de presión aguas arriba de las
 10 incrustaciones. Se esperaría una caída de presión mayor de lo normal cuando hay una presión superior a la normal aguas arriba de las incrustaciones y una presión inferior a la normal aguas abajo de las incrustaciones.

Introducción de disolvente

15 Los disolventes que se pueden usar de conformidad con el método descrito son aquellos que pueden disolver las incrustaciones sustancialmente solubles en agua, existen en forma líquida a la temperatura y presión que se encuentran en la tubería de salida 5 aguas abajo del reactor de ODH, y no tienen un impacto negativo en las etapas de separación aguas abajo. El disolvente preferible es el agua. El agua utilizada con el método no necesita ser destilada o desionizada y puede incluir algunas impurezas, siempre que las impurezas no sean reactivas con respecto
 20 a las olefinas y no es probable que tengan un impacto negativo en el procesamiento posterior. El agua recuperada del fondo de un depurador de ácido acético, que es probablemente la primera unidad de separación aguas abajo del reactor de ODH, también se puede utilizar como disolvente. El agua recuperada del fondo de un depurador de ácido acético puede describirse como ácido acético diluido, con una concentración de ácido acético que varía entre 0 y 50 % en peso, preferiblemente de 1 - 10 % en peso. El uso de ácido acético diluido tiene la ventaja de reciclar el agua
 25 utilizada en el depurador de ácido acético, por lo que es posible que no se requiera una fuente de agua adicional. Se describirán realizaciones del método divulgado utilizando agua como disolvente. En cada ocasión, el disolvente no necesariamente tiene que ser agua sino cualquier otra sustancia que pueda disolver las incrustaciones sustancialmente solubles en agua, existe principalmente en estado líquido en las condiciones predominantes y no afecta negativamente al procesamiento posterior.

30 La introducción de agua aguas abajo del reactor de ODH y aguas arriba de las incrustaciones se puede realizar en múltiples ubicaciones antes de las etapas de separación. El agua introducida debe estar principalmente en estado líquido a la temperatura y presión a la que se introduce. En forma líquida, el agua tiene la capacidad de disolver las incrustaciones sustancialmente solubles en agua, mientras que como vapor esto no es posible. La introducción de
 35 agua se realiza de modo que un flujo anular de agua, denotado por flechas curvas discontinuas en las Figuras 2-5, sustancialmente en la superficie interna de los contactos de la tubería y comienza a disolver las incrustaciones 7, transportando partículas incrustantes 9 lejos del costado de las tuberías (Figura 2).

40 En una realización, como se muestra en la Figura 2, se puede usar una disposición de tubería en tubería 10 para suministrar el agua de la manera deseada. En esta disposición, la tubería 11 que proviene y continúa con la tubería de salida 5 o una tubería de salida aguas abajo de un mecanismo de enfriamiento (por ejemplo, el intercambiador de calor 6) (Figuras 1 y 2) se convierte en una tubería interna 12, terminando y encajando en el interior de una tubería exterior 13 de mayor diámetro. El extremo de la tubería interior 12 puede tener o no un ensanchamiento 14, siempre que haya un espacio 15, continuo o discontinuo, entre la superficie interna de la tubería exterior 13 y el extremo
 45 terminal de la tubería interior 12, donde se puede introducir agua. El espacio se elige de tal manera que el agua se filme preferentemente sobre la superficie interna de la tubería exterior 13, produciendo lo que a menudo se denomina flujo anular. La tubería interior 12 también puede incluir estrías para producir un remolino del agua a medida que se introduce, promoviendo una cobertura completa de la superficie interna de la tubería exterior 13. El extremo de la tubería interior 12 debe ubicarse en posiciones aguas arriba de donde se pueden desarrollar incrustaciones. Las
 50 disposiciones 10 de tubería en tubería múltiples pueden usarse en múltiples ubicaciones. La tubería exterior 13 de una disposición de tubería en tubería 10 aguas arriba actúa como la tubería interior 12 para el siguiente sistema de tubería en tubería 10. Un usuario puede optar por disminuir el diámetro de la tubería exterior 12 a medida que se acerca a la siguiente disposición, o puede elegir una tubería interior 12 con un diámetro uniforme. En este caso, el diámetro de cada tubería exterior posterior 13 aumenta.

55 En otra realización, el agua puede introducirse a través de un cabezal atomizador 16 en la corriente (Figura 3), rociando el atomizador las paredes interiores desde una posición dentro de la corriente de reactantes que salen del reactor de ODH. En otra realización, el agua se puede introducir usando múltiples chorros 17 dentro de las paredes de la tubería de salida 11 (Figura 4A y 4B). Los chorros 17 pueden rociar un área de la pared interna (indicada por flechas discontinuas rectas) de la tubería opuesta al chorro, el tamaño del área dependiendo de la configuración de la boquilla en el extremo del chorro 17. Se puede utilizar el uso de chorros múltiples para asegurar la cobertura de la pared interior de la tubería de salida 11, dependiendo el número requerido de la boquilla y el área de rociado de los chorros (véase una sección transversal de tubería con chorros en la Figura 4B). Los chorros pueden estar en un círculo concéntrico, o pueden estar escalonados con algunos chorros aguas arriba de los chorros siguientes.

65 En otra realización, el agua (indicada por flechas discontinuas curvas) se puede introducir a través de una pluralidad

de orificios o perforaciones 18 en la superficie interior de la tubería donde se introduce el agua (Figura 5A y 5B). Los orificios estarían diseñados para permitir que el agua se fugue o se filtre en la tubería, incluyendo una opción para cerrar los orificios y para controlar el flujo de agua a través de los orificios para promover el flujo anular una vez dentro de la tubería. Los diseños de este tipo entran dentro del conocimiento del experto en la materia. Las perforaciones u

5 orificios 18 se pueden espaciar en un patrón uniforme o se pueden dispersar en varias ubicaciones a lo largo de la tubería de salida 11.

Las realizaciones para la introducción de agua no están destinadas a utilizarse únicamente de forma aislada. En otra realización, la introducción de agua se puede hacer en una o más ubicaciones, empleando cada ubicación una o más

10 formas de introducir agua en la tubería. Por ejemplo, una disposición de tubería en tubería se puede usar junto con un atomizador en la corriente, perforaciones o chorros múltiples. Al usar múltiples formas de introducir agua en la tubería, el usuario debe tener en cuenta que aumentar la cantidad de agua introducida puede diluir la corriente más que cuando usa una sola forma de introducir agua.

La introducción de agua en tuberías aguas abajo del reactor en las que hay un flujo gaseoso crea una disposición de

15 flujo multifásico, uniforme en la corriente de salida gaseosa 4 y agua líquida introducida. Un experto en la materia estará familiarizado con una variedad de mecanismos para introducir agua a caudales apropiados de manera que se desarrolle un flujo anular de agua sustancialmente en la superficie interior de la tubería. Los factores a considerar al determinar las tasas de flujo de agua que se introducirán incluyen la tasa de flujo, temperatura y presión de la corriente

20 de salida 4 que sale del reactor de ODH 3. El caudal de la corriente de salida gaseosa 4 dependerá del tamaño del reactor de ODH y puede variar desde 2 l/min para escala de laboratorio hasta 80.000 l/min para reactores a escala comercial. La temperatura y la presión dependerán de la configuración del reactor y las condiciones de reacción discutidas previamente. Tanto la temperatura como la presión, en ausencia de incrustaciones, comienzan a caer inmediatamente después de salir del reactor.

La elección de las tasas de flujo también debe tener en cuenta el grado en que el agua comienza a diluirse en la

25 corriente de salida. Un usuario necesita determinar la velocidad de flujo adecuada que permita la formación de una corriente anular sin añadir demasiada agua que deberá eliminarse aguas abajo. La eliminación del agua se realiza preferiblemente durante una etapa de enfriamiento rápido que también separa el ácido acético producido. La

30 introducción de grandes cantidades de agua en la corriente de salida se sumará a la utilizada en la etapa de enfriamiento rápido, diluyendo adicionalmente el ácido acético. Un usuario que concentra aún más el ácido acético después de la separación puede desear limitar la cantidad de agua añadida para evitar las incrustaciones a fin de reducir el grado en el que se necesita concentrar el ácido acético.

Se introduce agua en la tubería en condiciones de flujo gaseoso a través de la tubería que dará como resultado un

35 flujo anular de líquido. La formación de un flujo anular de líquido para un caudal gaseoso dado es una función de las densidades gaseosa y líquida, viscosidades, tensión superficial y caudal. Para obtener más información sobre los factores relacionados con el flujo multifásico, véase Capítulo 2 de, "Gas-Liquid Transport in Ducts", de Multiphase Flow Handbook de Clayton T. Crowe, 2006.

En circunstancias limitadas, se podría usar un flujo por tramos breve. Breve significa un periodo de tiempo

40 suficientemente corto para no interrumpir las operaciones del reactor, de tal modo que se necesario detener los reactores. En esta ocasión, el volumen de agua introducido en la tubería es lo suficientemente alto como para formar "goterones" de agua líquida, precedidas y seguidas por bolsas de flujo gaseoso. A medida que los goterones de agua

45 se mueven aguas abajo, la suciedad se desprende de la superficie interior de la tubería por el paso de los goterones de agua y se disuelve a medida que los goterones se mueven. Si se mantiene la introducción de agua en volúmenes más altos asociados con el flujo por tramos, la presión dentro del reactor puede aumentar hasta un punto en el que las condiciones de reacción no son las ideales. Esto debe evitarse. Igualmente, las unidades de separación aguas

50 abajo deben ser capaces de soportar cualquier aumento repentino de presión que resulte de la interacción por tramos de agua voluminosos.

La elección de una ubicación para la introducción de agua requiere la consideración de dónde se desarrollan o es

55 probable que se desarrollen incrustaciones. En general, se espera estas ubicaciones se encuentren donde la temperatura y la presión son propicias para que los compuestos oxigenados solubles en agua formen partículas sólidas que pueden adherirse a la superficie interna de la tubería que conecta el reactor con los componentes de separación

60 aguas abajo. Por ejemplo, el punto de fusión del ácido maleico es de 135 °C a presión ambiente. El uso de un perfil de temperatura de la corriente de salida a medida que sale del reactor proporcionaría una guía sobre dónde se puede introducir el agua, idealmente en una ubicación donde la temperatura exceda el punto de fusión del ácido maleico. Sin embargo, un usuario entendería que se deben elegir ubicaciones donde es poco probable que el agua introducida

65 hierva en un grado significativo o el agua disuelva las incrustaciones más rápido de lo que hierve. El agua introducida preferiblemente permanece sustancialmente en estado líquido hasta que disuelve las incrustaciones. La temperatura del agua después de la introducción probablemente aumentará, según la ubicación de introducción y la temperatura del agua en la ubicación de introducción, alcanza un máximo y luego disminuye a medida que la corriente avanza

aguas abajo. Por lo tanto, la ubicación de introducción puede incluir ubicaciones por encima del punto de ebullición del agua, siempre que los caudales permitan que la temperatura máxima del agua introducida permanezca por debajo del punto de ebullición, lo que le permite permanecer en estado líquido durante el tiempo necesario para disolver las

incrustaciones.

Funcionamiento intermitente o uniforme

5 El método divulgado en el presente documento se puede emplear de forma continua o intermitente. Es decir, se puede introducir agua en una o más ubicaciones de forma continua durante el funcionamiento del reactor de ODH. En esta ocasión, un usuario puede optar por el caudal de agua más bajo posible para minimizar el grado en que se diluye la corriente del producto. El funcionamiento continuo puede ser eficaz para evitar la formación de incrustaciones en primer lugar, ya que la superficie interior de la tubería aguas abajo del reactor y antes de la separación de los
10 componentes está constantemente cubierta con una película de agua que fluye. Las partículas incrustante no están sujetas a condiciones en las que se pueda mantener la adherencia durante un periodo lo suficientemente largo como para que las partículas posteriores puedan adherirse a las partículas anteriores, lo que permitiría que la masa crezca.

15 Como alternativa, un usuario puede optar por emplear el método de la presente invención solo cuando lo considere prudente. Las condiciones de operación pueden ser tales que los subproductos solubles en agua se produzcan a un nivel tan bajo que la acumulación de incrustaciones tarde mucho tiempo en desarrollarse. Cuando un usuario determina que la caída de presión del reactor está fuera del intervalo normal esperado en ausencia de incrustaciones, se puede usar el método y se puede introducir agua en o en más ubicaciones que elija el usuario. Cuando la caída de presión vuelve a la normal, puede cesar la introducción de agua en la corriente. Los transductores de presión colocados
20 a intervalos aguas abajo del reactor pueden señalar dónde se acumulan las incrustaciones al resaltar aquellas secciones donde hay una caída de presión anormal. Entonces, un usuario puede optar por introducir agua únicamente en un ubicación justo aguas arriba de las incrustaciones, o en varias ubicaciones. Si la caída de presión no se corrige con el tiempo, un usuario puede aumentar la cantidad de agua añadida o la cantidad de ubicaciones aguas arriba de donde se añada el agua. Como alternativa, un usuario puede optar por la introducción de agua de manera que se utilice un flujo por tramos. Finalmente, si se le da el tiempo suficiente y la caída de presión no mejora, puede indicar
25 que se está produciendo un problema relacionado con las incrustaciones que no son solubles en agua.

Ejemplos

30 Dos reactores de lecho fijo, conectados en serie, se utilizaron en un proceso de ODH donde etano, etileno, dióxido de carbono y oxígeno, en proporciones de 11-93/0-80/0-8/0-8 % vol, respectivamente, se premezclaron antes de ser alimentados al primero de los dos reactores. La velocidad espacial por hora en peso estuvo dentro del intervalo de 0,65-2,70 h⁻¹. La salida del primer reactor se envió directamente al segundo reactor sin adición de nuevos reactantes. Para cada reactor, la temperatura se mantuvo en el intervalo de 300-337 °C a presión ambiente. El proceso se ejecutó
35 de forma continua durante un periodo de cuarenta y tres días, con una composición de la alimentación que varía dentro de los intervalos establecidos. Se detectó un perfil de presión anormal inmediatamente aguas abajo del segundo reactor y antes de un condensador aguas abajo. El proceso se detuvo por disparo de la alarma de alta presión del reactor y se desconectó la línea de salida del segundo reactor. Tras la inspección se detectaron incrustaciones, ocluyendo las incrustaciones aproximadamente el 40 % de la sección transversal de la tubería. El análisis de la incrustación mediante GC-MS identificó ácido/anhídrido maleico como los principales componentes probables (>90 %) con cantidades más pequeñas de ácido acético y una cantidad mínima de ácido 1,2-benceno dicarboxílico. Las incrustaciones se eliminaron casi inmediatamente al pasar agua a través de la tubería. Los resultados muestran que las incrustaciones se pueden eliminar con agua y que un experto en la materia familiarizado con las disposiciones de flujo multifásico podría diseñar entradas para la introducción de agua en las tuberías aguas abajo de un reactor de
40 ODH de la manera divulgada por el método divulgado en el presente documento.
45

Aplicabilidad industrial

50 El método descrito es aplicable para su uso con reactores de deshidrogenación oxidativa (ODH) para prevenir o eliminar incrustaciones solubles en agua en las líneas de salida aguas abajo de un reactor de ODH.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para eliminar o prevenir la acumulación de incrustaciones (7), sustancialmente solubles en agua, en la tubería (5, 11) aguas abajo de un reactor de ODH (3) inactivo u operativo, que comprende introducir disolvente en una o más ubicaciones dentro de dicha tubería, estando al menos una de dichas una o más ubicaciones (8) en una posición aguas arriba de las incrustaciones o en donde es probable que se desarrollen las incrustaciones, y en donde el disolvente se introduce principalmente en estado líquido a la presión y la temperatura dentro de dicha tubería en la ubicación de introducción;
- 10 **caracterizado por que**
- 15 el disolvente se introduce a un caudal o una presión que promueven un flujo anular de disolvente sustancialmente en contacto con la superficie interna de dicha tubería; o **por que** el reactor de ODH está operativo y el disolvente se introduce a un caudal o una presión que promueven el flujo por tramos de disolvente y durante un periodo de tiempo lo suficientemente corto como para no interrumpir el funcionamiento de dicho reactor de ODH.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde el disolvente es agua.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el disolvente es ácido acético diluido.
- 25 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente se introduce en al menos una de dichas una o más ubicaciones a través de una disposición de tubería en tubería.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el disolvente se introduce en al menos una de dichas una o más ubicaciones a través de un atomizador (16) en la corriente.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el disolvente se introduce por una pluralidad de orificios (18) alrededor de la circunferencia de la tubería.
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente se introduce en al menos una de dichas una o más ubicaciones de forma continua durante el funcionamiento del reactor de ODH.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el agua se introduce en al menos una de dichas una o más ubicaciones de forma intermitente durante el funcionamiento del reactor de ODH.

FIGURA 1

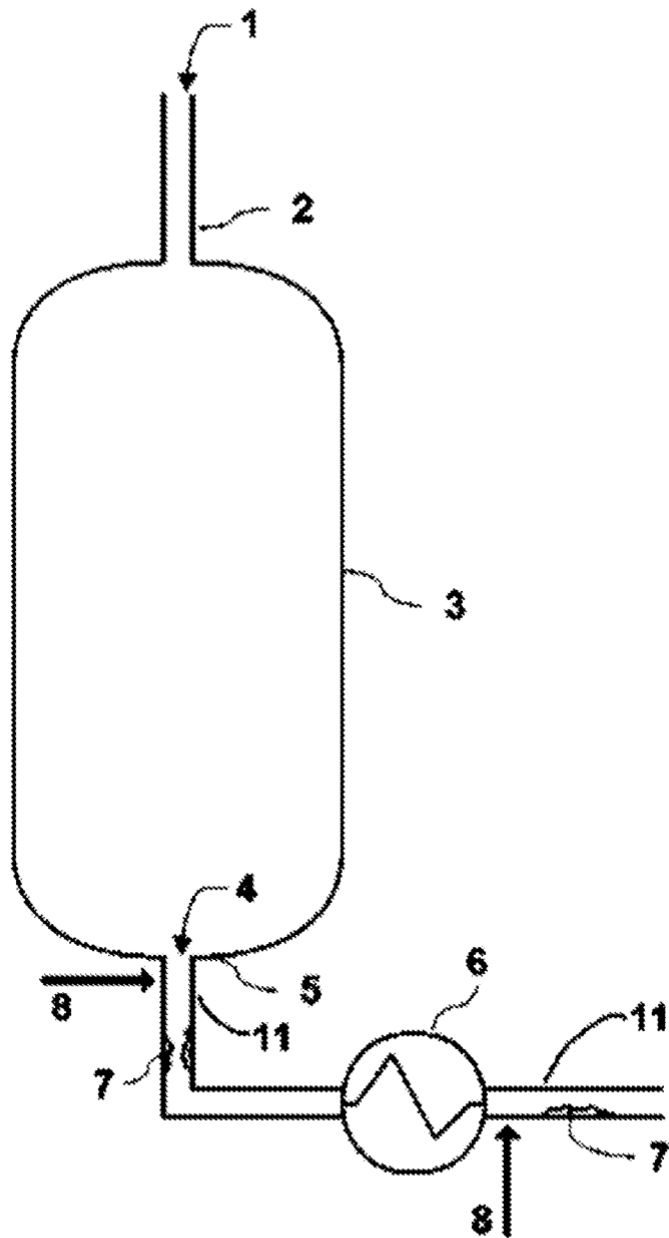


FIGURA 2

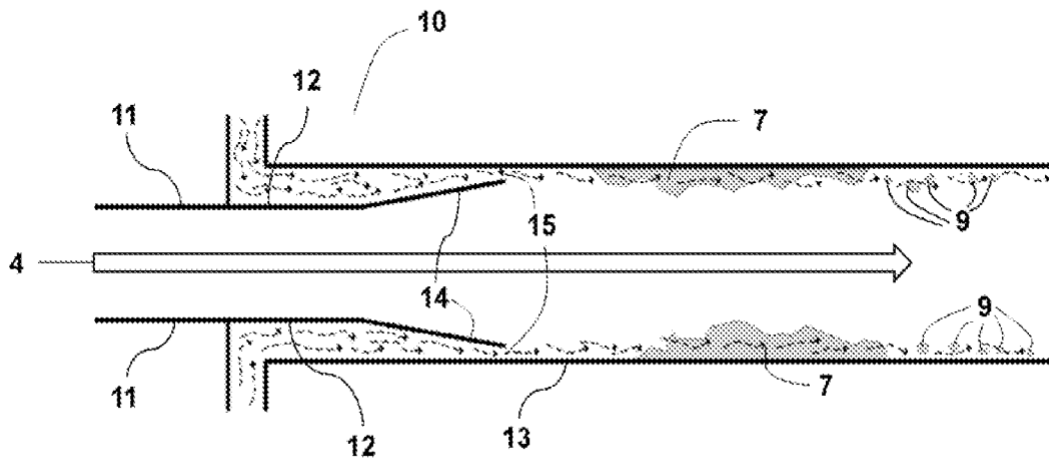


FIGURA 3

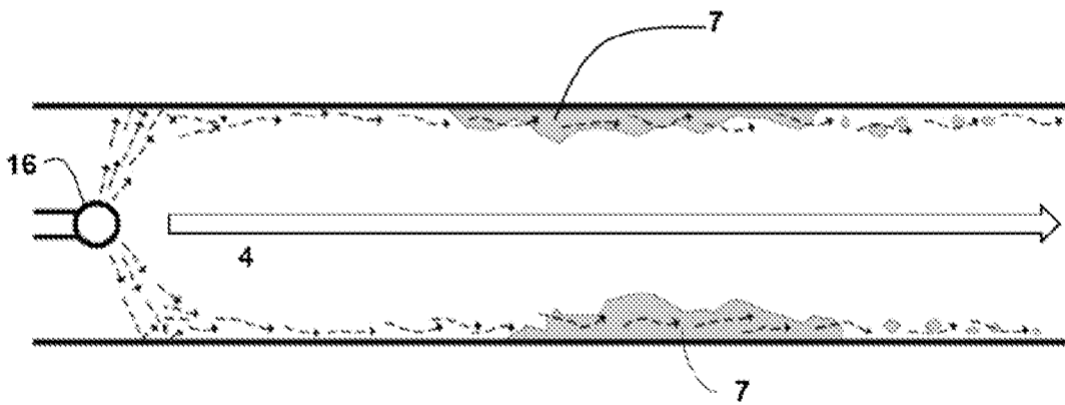


FIGURA 4A

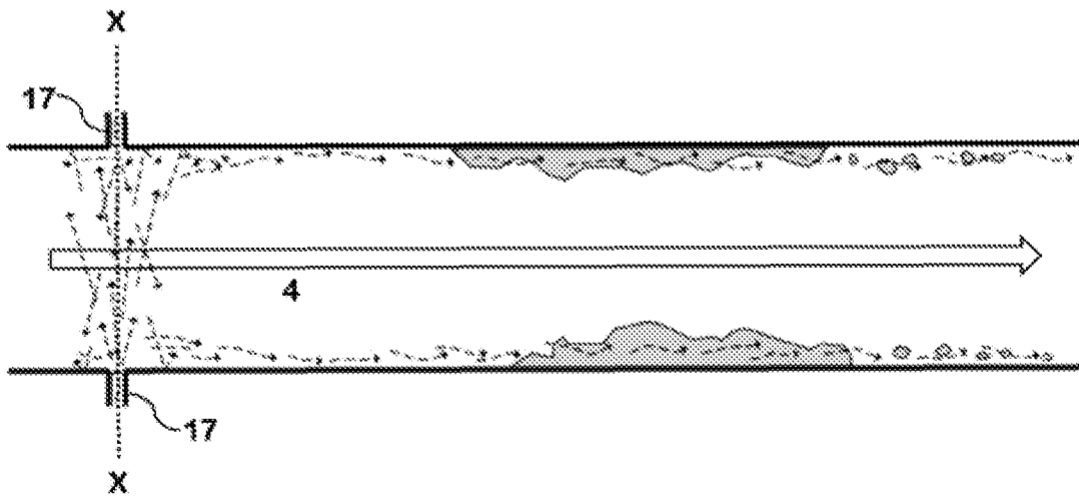


FIGURA 4B

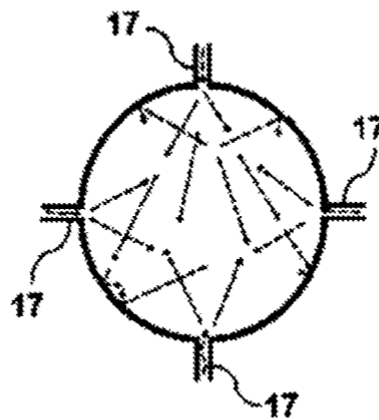


FIGURA 5A

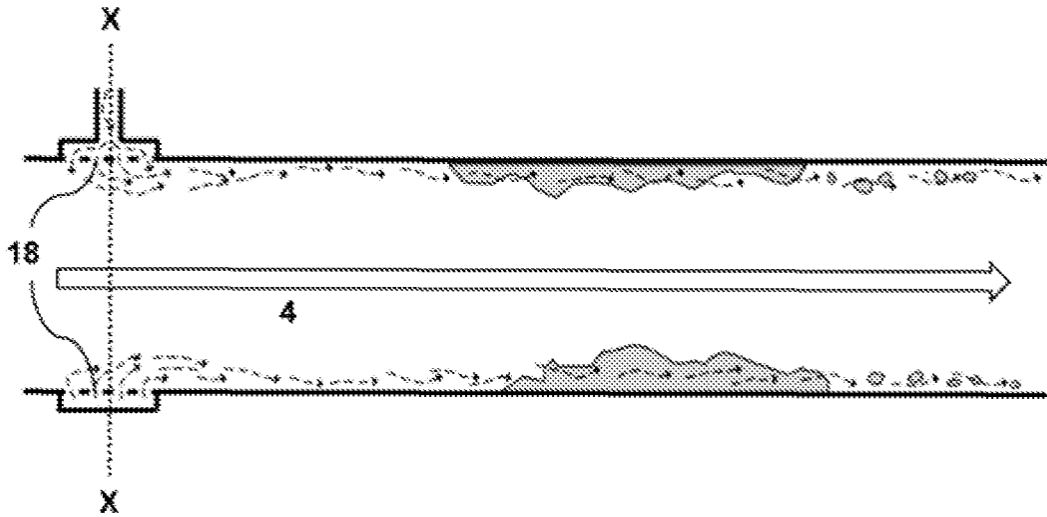


FIGURA 5B

