

319005

P- 30.539

U.S. 245846

1965



319005

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 28 de Octubre de 1.965, con el número 319.005

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY, entidad nor
teamericana, establecida en Gulf Building, 7th Avenue and -
Grant Street, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de Amé
rica, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA HIDRODESALCOHILAR UN COMPUESTO AROMA-
TICO ALCOHILADO".

=====

Esta invención se refiere a un procedimiento y a un
aparato para la hidrodeshalcolación de compuestos aromáti-
cos alcoholados, y particularmente a la hidrodeshalcolación
térmica de compuestos aromáticos alcoholados.

5

Los compuestos aromáticos alcoholados, tales como el
tolueno, pueden desalcoholarse hasta compuestos aromáticos -
más ligeros, tales como el benceno, sometiendo tales compues
tos aromáticos alcoholados, en presencia de hidrógeno, a una
temperatura elevada y a una presión elevada durante un perio
do de tiempo controlado. Como resultado de tales condiciones

10



319005

de reacción, el grupo alcoholilo se disocia del compuesto aromático alcoholilado y se combina con el hidrógeno presente, para formar un hidrocarburo alifático saturado. El compuesto aromático deseado puede separarse del hidrocarburo alifático saturado y del compuesto aromático alcoholilado e hidrógeno sin reaccionar, si están presentes, de cualquier manera conveniente.

La hidrodeshidratación térmica de hidrocarburos aromáticos alcoholilados, tales como el tolueno, los xilenos, los isómeros de trimetilbenceno, los alcoholinaftalenos y sus mezclas, se lleva a cabo a una temperatura de más de aproximadamente 538°C, pero preferiblemente a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 593° a aproximadamente 816°C. Aun cuando se caliente la mezcla de compuesto aromático alcoholilado e hidrógeno hasta la temperatura definida de hidrodeshidratación, tiene lugar poca o ninguna hidrodeshidratación del compuesto aromático alcoholilado. La pequeña proporción de hidrodeshidratación que puede tener lugar durante la etapa de precalentamiento, tiene lugar a las elevadas temperaturas que hay al final de la misma. La mezcla puede precalentarse hasta la temperatura definida de hidrodeshidratación en cuestión de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 300 segundos.

Una vez alcanzada la temperatura definida de hidrodeshidratación, la hidrodeshidratación tiene lugar rápidamente, y puede completarse en cuestión de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 90 segundos. Como la hidrodeshidratación de los compuestos aromáticos alcoholilados es altamente exotérmica, al comienzo de la reac

319005 

ción la mezcla de reacción tiene tendencia a absorber el calor de reacción y a elevar así su temperatura hasta un nivel que sobrepasa la temperatura de hidrodeshilación deseada. Un poco antes del final del periodo de reacción sólo queda una pequeña cantidad de compuesto aromático alcoholado, y por consiguiente solamente se libera una pequeña cantidad de calor cuando es desalcoholado. Esta pequeña cantidad de calor es más que suficiente, sin embargo, para mantener el nivel deseado de temperatura de hidrodeshilación por encima del nivel de temperatura óptimo deseado. En los casos en los que se desea mantener un nivel de temperatura sustancialmente constante en el dispositivo de reacción para asegurar la uniformidad del producto, las características inherentes de la reacción de hidrodeshilación hacen extremadamente difícil, por lo tanto, conseguir tal resultado.

Se ha comprobado que las dificultades anteriores pueden evitarse, y efectuarse la hidrodeshilación de compuestos aromáticos alcoholados a un nivel de temperatura seleccionado, en una operación esencialmente isoterma según el procedimiento y el aparato descritos en la presente Memoria.

Las ventajas de la presente invención pueden comprenderse por referencia a los dibujos anexos, que forman una parte de esta Memoria descriptiva.

La Fig. 1 es un dibujo isométrico de conjunto, con sus partes despiezadas, que muestra la construcción y diseño del precalentador y del dispositivo de reacción y de sus alojamientos.



La Fig. II es una representación gráfica de los datos que ilustran la operación del procedimiento de esta invención, utilizando el aparato que se ilustra para la misma.

5 Haciendo referencia a la Figura I, se representa un horno precalentador 2 y un horno de impregnación 4. El precalentador comprende un alojamiento 6 en el que está montado un serpentín alargado 8 en el que la mezcla de hidrocarburo aromático alcoholado e hidrógeno se lleva a la temperatura de hidrodeshidratación. El horno impregnador 4 comprende un alojamiento 10 en el que está montado un serpentín alargado 12, en el que la carga precalentada procedente del serpentín 8 se somete a la temperatura de hidrodeshidratación deseada.

10 La carga que comprende hidrocarburo aromático alcoholado e hidrógeno se introduce en el sistema por medio de la conducción 14 junto a la parte superior del alojamiento 6, a una temperatura de aproximadamente 16° hasta aproximadamente 260°C, y a una presión en manómetro de aproximadamente 25 hasta aproximadamente 70 kilogramos por centímetro cuadrado. El serpentín 8, tal como se muestra, se compone de una serie de secciones horizontales empalmadas por medio de los codos de retorno apropiados. Montados sobre ambas paredes del alojamiento 6, junto a las secciones horizontales del serpentín 8, hay número seleccionados de elementos productores de calor, tales como quemadores de gas 18, para elevar la temperatura de la carga en el serpentín 8 hasta la temperatura de desalcoholación. Para facilitar el calentamiento de la carga en el serpentín 8, las sec-

319005



ciones horizontales consecutivas del mismo no se colocan, preferiblemente, inmediatamente unas sobre -
otras, ni en el mismo plano horizontal, sino en un ángulo desde la vertical. Por consiguiente, a medida -
5 que la carga atraviesa el serpentín corriente abajo, -
la temperatura de la carga se hace progresivamente -
más alta, y a medida que sale del alojamiento 6 por -
medio de la conducción 20, la temperatura de la carga
10 está dentro del intervalo de aproximadamente 593° has-
ta aproximadamente 816°C, y la presión en manómetro -
de aproximadamente 1'7 hasta aproximadamente 70 kilo-
gramos por centímetro cuadrado. Si se desea, puede in-
troducirse hidrógeno, a una temperatura de aproxima-
15 damente 27° a aproximadamente 49°C y a una presión de -
aproximadamente 1'7 hasta aproximadamente 70 kilogra-
mos por centímetro cuadrado en manómetro, en el serpen-
tin 8, en uno o más puntos por medio de la conducción
22 y una o más de las conducciones 24, 26 y 28, para -
mantener el control, por enfriamiento y dilución, de -
20 la temperatura de la mezcla en el serpentín 8, para mi-
nimizar la reacción y evitar o controlar una reacción
de embalamiento. Cuando la mezcla sale del horno preca-
lentador 2 por medio de la conducción 20, ha tenido lu-
gar poca o ninguna desalcoholación del compuesto aromá-
25 tico alcoholado. Según la severidad del calentamiento,
y la temperatura y la presión de la mezcla en el ser-
pentín 8, la cantidad de compuesto aromático alcoholado
que puede desalcoholarse en el horno precalentador
2 puede ser desde aproximadamente 0 hasta aproxima-
30 damente 20 por ciento en peso del mismo. Los gases resul-

319005



5 tantes de la combustión en los quemadores 18 se separan de la parte superior del horno precalentador 2 por medio de la chimenea 30. Aunque los serpentines se han mostrado en la Figura I en la realización preferida, es evidente que pueden montarse de cualquier manera de seable dentro del alojamiento 8, y que puede hacerse que la carga de su interior se mueva dentro de ellos en cualquier dirección deseada, con la condición de que la temperatura de la carga se eleve, en el tiempo deseado de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 300 segundos, hasta la temperatura definida de hidrodeshilación.

15 La carga calentada en la conducción 20, ahora a un nivel de temperatura adecuado para su hidrodeshilación, se introduce después junto a la base del alojamiento 10 en el serpentín 12, que está colocado y montado en él de una forma similar al serpentín 8 en el alojamiento 6. Por lo tanto, al entrar la mezcla calentada en el serpentín 12, comienza la desalcoholación sustancial del hidrocarburo aromático alcoholado. Puesto que 20 la hidrodeshilación en el presente caso es altamente exotérmica, la reacción tiene lugar con gran liberación de calor. Si dejase sin controlar, la mezcla de reacción tendría tendencia a absorber el calor de reacción, y su temperatura se elevaría más allá del nivel de temperatura de hidrodeshilación deseado. Según las enseñanzas de esta invención, las partes inferiores de las paredes del horno impregnador 4 junto a las secciones horizontales del serpentín 12, y, si se desea, la base del alojamiento 10, están provistas de aberturas 32 pa-

319005



ra permitir que entre aire frío al alojamiento 10 en
contacto directo con el serpentín 12. De esta forma,-
el aire frío absorbe una cantidad apreciable del calor
de reacción en el interior del serpentín, y ayuda a
5 mantener la temperatura de la mezcla en el serpentín
en el nivel de temperatura deseado. Para controlar la
cantidad de aire que entra en el alojamiento 10 por me
dio de las aberturas 32, pueden proporcionarse disposi
tivos adecuados, tales como las puertas 34, montados -
10 de modo que giren sobre un eje, en el exterior del alo
jamiento 10.

A medida que la mezcla asciende en el interior
del serpentín 12 y tiene lugar la hidrodeshidratación
del compuesto aromático alcoholado, se reduce progresi
15 vamente la cantidad de compuesto aromático alcoholado
que queda. Como es pequeña la proporción de reacción -
que tiene lugar en la parte superior del serpentín 12,
solamente se libera una pequeña cantidad de calor. Por
consiguiente, puede reducirse la velocidad de elimina
20 ción de calor desde esta parte del serpentín, con el -
fin de mantener en él el nivel deseado de temperatura.
Esto puede hacerse manteniendo el nivel de temperatura
del aire junto a los serpentines a los niveles apropia
dos de temperatura. Según las enseñanzas de esta inven
25 ción, cada una de las paredes laterales del alojamien
to 10 está provista, junto a su nivel superior, de nú
meros seleccionados de elementos productores de calor,
tales como los quemadores 36, para ayudar a elevar el
nivel de temperatura del aire en la parte superior del
30 alojamiento 10 hasta un nivel suficiente para contro-

319005



lar la velocidad de eliminación de calor desde la parte superior del serpentín 12, y mantener así la mezcla que hay en su interior en el nivel de temperatura de hidrodeshidratación deseado. Los gases que resultan de la combustión de los gases en los quemadores 36 se separan del horno impregnador 4 por medio de la chimenea 38. Si se desea, puede obtenerse un control adicional de la temperatura en el serpentín 12, introduciendo en él, en uno o más puntos por medios de la conducción 40 y una o más de las conducciones 42, 44 y 46, hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 27° hasta aproximadamente 49°C, y a una presión de aproximadamente 1'7 hasta aproximadamente 70 kilogramos por centímetro cuadrado en manómetro, en una cantidad de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 10 por ciento en peso, con respecto al caudal de mezcla en el serpentín 12.

Las temperaturas en el serpentín 12 se mantienen en una temperatura seleccionada adecuada dentro del intervalo de aproximadamente 593° hasta aproximadamente 816°C y una presión de aproximadamente 1'7 hasta aproximadamente 70 kilogramos por centímetro cuadrado en manómetro. Dentro del serpentín 12 se mantiene una velocidad de espacio del gas (volumen real de mezcla por hora por volumen del dispositivo de reacción) de aproximadamente 100 hasta aproximadamente 300. El producto que sale del horno impregnador 4 por medio de la conducción 48 se enfría hasta una temperatura inferior a 538°C, para prevenir las reacciones secundarias. El producto procedente del horno impregnador 4 puede en-

319005



friarse de cualquier manera adecuada, pero preferible
mente se enfría hasta una temperatura de aproximada--
mente 538°C o menos por mezcla con agente de enfria--
miento frío procedente de la conducción 50. El agente
5 de enfriamiento frío procedente de la conducción 50 -
puede ser un gas rico en hidrógeno como el que se uti
liza para el control de la temperatura en la conduc--
ción 40, una parte del producto de benceno o naftaleno
desalcoholado, u otro medio adecuado para el procedi-
10 miento, y puede estar a una temperatura de aproxima
damente 16° hasta aproximadamente 204°C. Una vez que se
enfría el efluente del dispositivo de reacción, se -
expulsan a la atmósfera el hidrógeno y otros gases de
la mezcla de reacción, y el resto se separa en sus par
15 tes componentes por cualquier medio adecuado, preferi
blemente por destilación a una temperatura de aproxima
damente 79° hasta aproximadamente 121°C, y una presión
de aproximadamente uno hasta aproximadamente 0'7 kilo-
gramos por centímetro cuadrado en manómetro.

20 Como se muestra en el dibujo, el serpentín 12,
al igual que el serpentín 8 anteriormente descrito, se
compone de una serie de secciones horizontales empalma
das por medio de codos de retorno apropiados, y, prefe
riblemente, no estando colocadas sus secciones horizon
25 tales consecutivas inmediatamente una sobre otra, ni -
en el mismo plano horizontal, sino en un ángulo desde
la vertical. Una ventaja de esta disposición es que las
secciones horizontales están junto a las aberturas o -
quemadores en las paredes del alojamiento 10. Además,
30 el diseño preferido permite la elevación hacia arriba

3190059



5 del aire caliente, por encima de los serpentines, en
el horno impregnador 4, y por tanto reduce la canti-
dad de calor que ha de suministrarse al mismo por me-
dio de los quemadores 36. No obstante, si se desea, -
aunque no se prefiere, el serpentín en el alojamiento
10 podría montarse en un plano sustancialmente ho-
rizontal dentro de un alojamiento apropiado, con una
abertura en la pared del alojamiento junto a la prime-
ra parte del serpentín, y quemadores junto a la últi-
ma parte del serpentín.

10 Puede observarse que la temperatura del aire
junto al extremo inferior del alojamiento 10 ha de ser
más baja que la del aire junto a su extremo superior,
ya que ha de absorberse más calor en el extremo infe-
rior del alojamiento que en su parte superior, para -
mantener condiciones sustancialmente isotermas en el
serpentín 12. Aunque es difícil definir específicamen-
te las temperaturas que han de mantenerse en cualquier
punto aislado dentro del alojamiento 10, la temperatu-
ra del aire en su interior se mantiene, en general, -
progresivamente, desde una temperatura baja de aproxi-
madamente 38°C en la base del alojamiento 10, hasta -
una temperatura alta, de aproximadamente 816°C junto
a su parte superior, y preferiblemente desde aproxima-
damente 260° hasta aproximadamente 704°C.

25 Para resistir las elevadas temperaturas impli-
cadas y para evitar la pérdida de tenacidad a causa -
del hidrógeno, los serpentines en el aparato que se -
define pueden fabricarse de aceros austeníticos alta-
mente aleados y estabilizados, tales como los siguien-
30

319005



tes:

	<u>Designación de serie ASME</u>	<u>Tipo</u>	<u>Composición nominal</u>
5	SA- 213	TP304	18Cr - 8Ni
	SA- 213	TP316	16Cr - 13Ni - 3Mo
	SA- 213	TP321	18Cr - 10Ni - Ti
	SA- 213	TP347	18Cr - 8Ni - Cb
	SA- 312	TP304	18Cr - 8Ni
10	SA- 312	TP316	16Cr - 13Ni - 3Mo
	SA- 312	TP321	18Cr - 8Ni - Ti
	SA- 376	TP304	18Cr - 8Ni

15 Los serpentines propiamente dichos pueden tener un espesor de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 milímetros. El interior de los alojamientos está revestido interiormente con un material refractario.

20 La invención puede ilustrarse además por lo siguiente. El dispositivo de reacción, similar al ilustrado en la figura I, comprende tubos precalentadores que tienen un diámetro interior de 9'53 centímetros y un diámetro exterior de 11'43 centímetros, y tubos reactores que tienen un diámetro interior de 14'29 centímetros y un diámetro exterior de 16'83 centímetros. La longitud total del serpentín, que 25 comprende 20 tubos en el horno precalentador y 18 en el impregnador, es de 232 metros, de los cuales 122 están en la sección del precalentador, y 110 metros en el horno impregnador. El volumen total del 30 serpentín es de 2'628 metros cúbicos, de los que -

319005



0'869 están en la sección del precalentador y 1'76 en la sección del impregnador. Los serpentines del horno precalentador y del impregnador están fabricados de acero inoxidable del tipo 347. En los serpentines del precalentador se introduce tolueno, a una velocidad de 576'3 metros cúbicos por hora, calculados a la temperatura y presión atmosféricas, e hidrógeno a una velocidad de 1728'8 metros cúbicos por hora, calculados a la temperatura y presión atmosféricas, después del calentamiento por medios de intercambio de calor, a una temperatura de 177°C y una presión de 26'25 kilogramos por centímetro cuadrado en manómetro.

Los datos obtenidos anteriormente se han representado gráficamente en la figura II. Los datos no incluyen las pérdidas de calor por radiación desde la superficie de los tubos, y se basan en un movimiento de aire alrededor de los tubos del dispositivo de reacción a una velocidad de 30'5 centímetros por segundo. Los datos no tienen en cuenta la superficie o volumen de los codos de retorno de los serpentines ni la pequeña cantidad de tubería que va desde el horno precalentador hasta el impregnador. En el gráfico, las secciones horizontales de los tubos en el precalentador se indican en orden inverso, considerándose como tubo nº 20 la primera sección horizontal, y siendo el número uno la última sección, o sección de descarga, de las tuberías. Los datos del gráfico de la figura II muestran que solamente ha tenido lugar aproximadamente el 11 por ciento de conversión en el momento en que la -

319005



carga precalentada se introduce en el horno impregnador. Para mantener el nivel de temperatura de 732°C deseado en los serpentines junto a la entrada de los mismos, se requiere una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1890 calorías-gramo por hora y por centímetro cuadrado de superficie del serpentín. A medida que las sustancias reaccionantes avanzan a través del serpentín y aumenta el grado de conversión, disminuye la velocidad de reacción. A medida que se aproxima la salida del dispositivo de reacción, disminuye también la velocidad de liberación de calor, y la velocidad de enfriamiento requerida disminuye a aproximadamente 80 calorías-gramo por hora y por centímetro cuadrado de serpentín. Esta menor velocidad de enfriamiento se mantiene gracias al aire que se calienta por medio del calor de reacción y por medio de los quemadores situados en la parte superior del horno impregnador.

Naturalmente, pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones de la invención, como se ha expuesto anteriormente, sin separarse de la misma.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para hidrodeshidratación de un compuesto aromático alcohilado, caracterizado por



calentar una mezcla que comprende esencialmente un -
aromático alcoholado e hidrógeno en una zona alarga-
da a una temperatura de aproximadamente 593° a apro-
ximadamente 816°C y hacer pasar dicha mezcla calenta-
5 da a una zona de reacción alargada, en la que dicha
mezcla es mantenida a una temperatura isoterma selec-
cionada dentro de un margen de aproximadamente 593°
a aproximadamente 816°C, manteniéndose dicha temperatu-
ra seleccionada haciendo pasar aire en contacto indi-
10 recto con la mezcla en dicha zona alargada de reac-
ción.

2.- Un procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque dicha temperatura selecciona-
da se mantiene haciendo pasar aire que tiene una tem-
15 peratura de aproximadamente 38° a aproximadamente -
816°C en contacto indirecto con la mezcla en dicha -
zona alargada de reacción.

3.- Un procedimiento para hidrodesalcoholar
un compuesto aromático alcoholado.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que -
antecede, representado en los dibujos que se acompañan
y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de catorce hojas, es
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 9 FEB. 1966

P.A.

Alberto de las Heras
Alberto de las Heras

319005

90

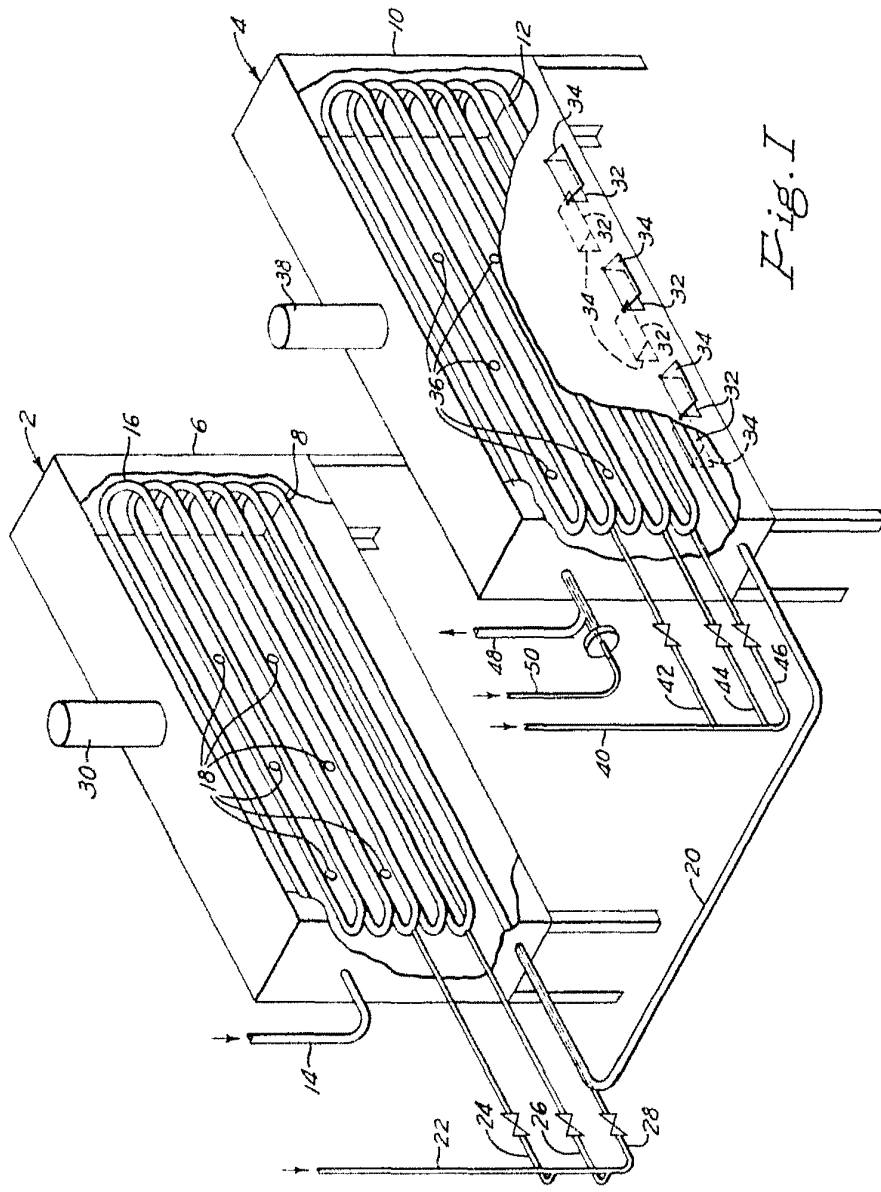


Fig. I

Alberto De Benedetti
Per Padova

SCAL A VARIABLE

319005

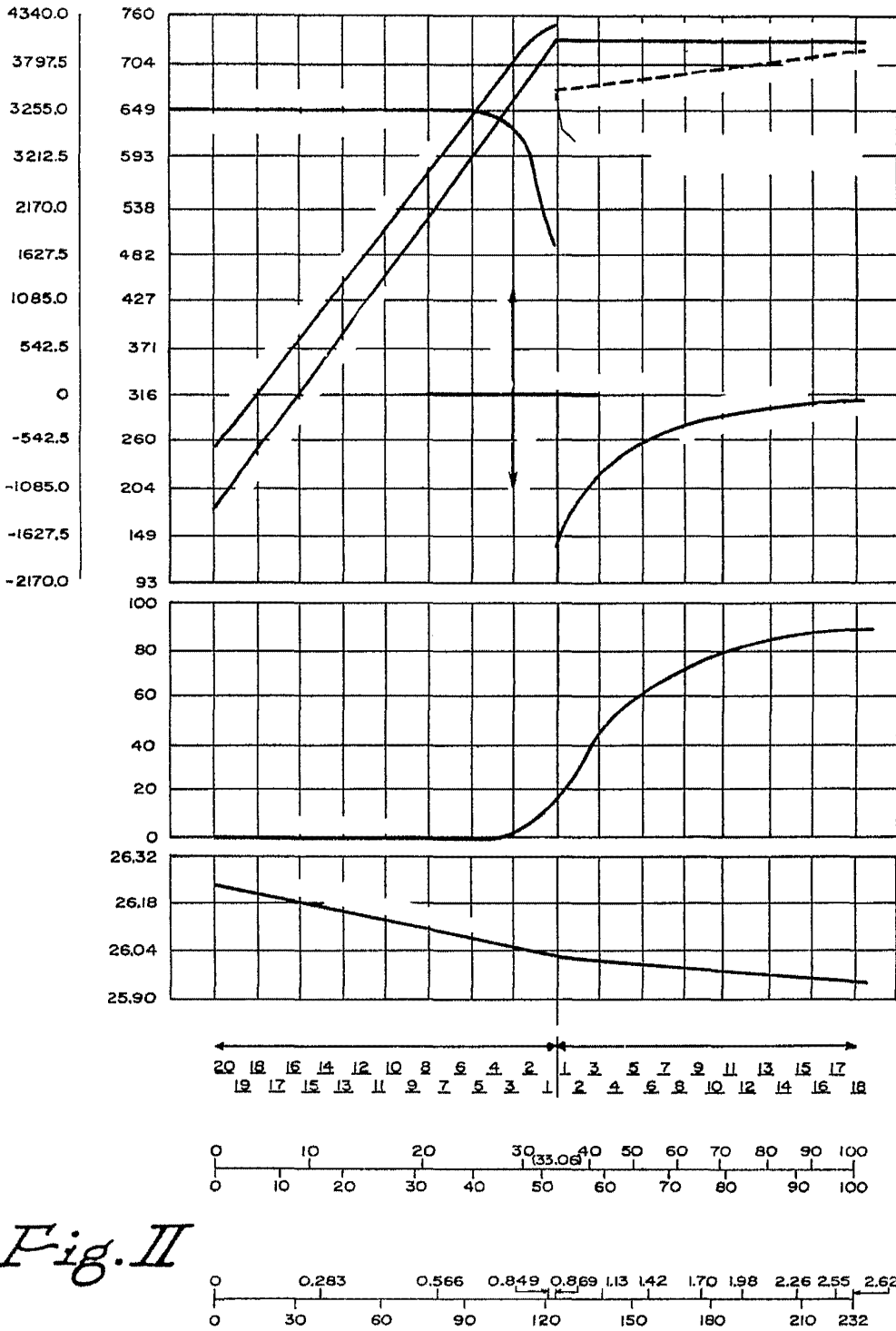


Fig. II

[Handwritten signature]