



322786

P - 31.135

U.S. 245.846

9 FEB 1966

322786

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Gulf Building, 7th Avenue and Grant Street, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN APARATO PARA HIDRODESALCOHILAR UN COMPUESTO AROMATICO ALCOHILADO"

Esta invención se refiere a un procedimiento y a un aparato para la hidrodeshalcolación de compuestos aromáticos alcohilados, y particularmente a la hidrodeshalcolación térmica de compuestos aromáticos alcohilados.

5 Los compuestos aromáticos alcohilados, tales como el tolueno, pueden desalcoholarse hasta compuestos aromáticos más ligeros, tales como el benceno, sometiendo tales compuestos aromáticos alcohilados, en presencia de hidrógeno, a una temperatura elevada y a una presión elevada durante un periodo de tiempo controlado. Como resultado de tales condiciones

10

322786



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 o hidrógeno sin reaccionar, si están presentes, de cualquier manera conveniente.

La hidrodeshidroxilación 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 hidrodeshidroxilación, tiene lugar poca o ninguna hidrodeshidroxilación del compuesto aromático alcoholilado. La pequeña proporción de hidrodeshidroxilación 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 hidrodeshidroxilación en cuestión de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 300 segundos.

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



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 hidrodesealcoholación 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 hidrodesealcoholación por encima del nivel de temperatura óptima 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 hidrodesealcoholación hacen extremadamente difícil, por lo tanto, conseguir tal resultado.

Se ha comprobado que las dificultades anteriores pueden evitarse, y efectuarse la hidrodesealcoholación 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.

322786



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.-
10 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.

15 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
25 calentamiento de la carga en el serpentín 8, la sec-
30

322786



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 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 está dentro del intervalo de aproximadamente 593° hasta aproximadamente 816°C, y la presión en manómetro de aproximadamente 1'7 hasta aproximadamente 70 kilogramos por centímetro cuadrado. Si se desea, puede introducirse hidrógeno, a una temperatura de aproximadamente 27° a aproximadamente 49°C y a una presión de aproximadamente 1'7 hasta aproximadamente 70 kilogramos por centímetro cuadrado en manómetro, en el serpentín 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 la temperatura de la mezcla en el serpentín 8, para minimizar la reacción y evitar o controlar una reacción de embalamiento, Cuando la mezcla sale del horno precalentador 2 por medio de la conducción 20, ha tenido lugar poca o ninguna desalcoholación del compuesto aromático alcoholado. Según la severidad del calentamiento, y la temperatura y la presión de la mezcla en el serpentín 8, la cantidad de compuesto aromático alcoholado que puede desalcoholarse en el horno precalentador 2 puede ser desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso del mismo. Los gases resul

322786

9 FEB



5 tantes de la combustión en los quemadores 18 se sepa
ran 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 desea
10 do de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 300 se-
gundos, hasta la temperatura definida de hidrodesealco-
hilación.

15 La carga calentada en la conducción 20, ahora a
un nivel de temperatura adecuado para su hidrodesealcohi-
lación, se introduce después junto a la base del aloja-
miento 10 en el serpentín 12, que está colocado y monta-
do en él de una forma similar al serpentín 8 en el alo-
jamiento 6. Por lo tanto, al entrar la mezcla calentada
en el serpentín 12, comienza la desalcoholación sustan-
20 cial del hidrocarburo aromático alcoholado. Puesto que
la hidrodesealcoholación en el presente caso es altamen-
te exotérmica, la reacción tiene lugar con gran libera-
ción de calor. Si dejase sin controlar, la mezcla de reac-
ción tendría tendencia a absorber el calor de reacción,
25 y su temperatura se elevaría más allá del nivel de tem-
peratura de hidrodesealcoholación deseado. Según las en-
señanzas de esta invención, las partes inferiores de las
paredes del horno impregnador 4 junto a las secciones -
horizontales del serpentín 12, y, si se desca, la base
30 del alojamiento 10, están provistas de aberturas 32 pa-

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 medio de las aberturas 32, pueden proporcionarse dispositivos adecuados, tales como las puertas 34, montados -
10 de modo que giren sobre un eje, en el exterior del alojamiento 10.

A medida que la mezcla asciende en el interior del serpentín 12 y tiene lugar la hidrodeshidratación del compuesto aromático alcoholado, se reduce progresivamente la cantidad de compuesto aromático alcoholado que queda. Como es pequeña la proporción de reacción -
15 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 eliminación 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 apropiados de temperatura. Según las enseñanzas de esta invención,
20 cada una de las paredes laterales del alojamiento 10 está provista, junto a su nivel superior, de números 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
25 alojamiento 10 hasta un nivel suficiente para contro-
30

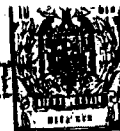
322786

9 FEB



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 hidrodesealcoholación deseado. Los gases que resulten 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, con 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--



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 30. 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
desalcohilado, u otro medio adecuado para el procedi-
10 miento, y puede estar a una temperatura de aproximada
mente 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

322786



del aire caliente, por encima de los serpentines, en el horno impregnador 4, y por tanto reduce la cantidad de calor que ha de suministrarse al mismo por medio de los quemadores 36. No obstante, si se desea, -
5 aunque no se prefiere, el serpentín en el alojamiento 10 podría montarse en un plano sustancialmente horizontal dentro de un alojamiento apropiado, con una abertura en la pared del alojamiento junto a la primera parte del serpentín, y quemadores junto a la última 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 inferior del alojamiento que en su parte superior, para -
15 mantener condiciones sustancialmente isotermas en el serpentín 12. Aunque es difícil definir específicamente las temperaturas que han de mantenerse en cualquier punto aislado dentro del alojamiento 10, la temperatura del aire en su interior se mantiene, en general, -
20 progresivamente, desde una temperatura baja de aproximadamente 38°C en la base del alojamiento 10, hasta una temperatura alta, de aproximadamente 816°C junto a su parte superior, y preferiblemente desde aproximadamente 260° hasta aproximadamente 704°C.
25

Para resistir las elevadas temperaturas implicadas y para evitar la pérdida de tenacidad a causa - del hidrógeno, los serpentines en el aparato que se define pueden fabricarse de aceros austeníticos altamente aleados y estabilizados, tales como los siguen
30

322786

9 FEB



tes:

	Designación de <u>serie ASME</u>	<u>Tipo</u>	Composición <u>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 mi-
 límetros. El interior de los alojamientos está reveg-
 tido 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 precalen-
 tadores que tienen un diámetro interior de 9'53 cen-
 tímetros 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 -
 25 centímetros. La longitud total del serpentín, que -
 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 me-
 30 tros en el horno impregnador. El volumen total del
 serpentín es de 2'628 metros cúbicos, de los que -

322786



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 5'76'3 metros cúbicos por hora, calculados a la temperatura y presión atmosféricas, e hidrogeno 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 -

322786

9 FEB



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 5 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. 15

Naturalmente, pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones de la invención, como se ha expuesto anteriormente, sin separarse de la misma. 20

- 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: 25

1.- Un aparato para hidrodeshidratación un compuesto aromático alcoholado, caracterizado por un pri

322786

-9F



mer alojamiento y un segundo alojamiento, provisto ca
da uno de una chimenea, a un primer serpentín alarga-
do que se extiende dentro de dicho primer alojamiento
dispuesto en él y extendiéndose hacia afuera de él, -
5 elementos productores de calor dentro de dicho primer
alojamiento, un segundo serpentín alargado que se ex-
tiende dentro de dicho segundo alojamiento, dispuesto
en él y extendiéndose hacia afuera de él, medios que
comunican con dicho primer serpentín y dicho segundo
10 serpentín, medios junto a la entrada de dicho segundo
serpentín en dicho segundo alojamiento para permitir
la entrada de aire en dicho segundo alojamiento, y me-
dios productores de calor en dicho segundo alojamen-
to junto al extremo de salida de dicho segundo serpen-
15 tín.

2.- Un aparato según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el segundo serpentín alargado se ex-
tiende dentro de dicho segundo alojamiento junto a su
base y se extiende hacia afuera de dicho segundo aloja-
20 miento junto a su parte superior, estando los medios -
para permitir la entrada de aire en dicho segundo alo-
jamiento junto a la base de dicho segundo alojamiento
y estando los elementos productores de calor en dicho
segundo alojamiento junto a su parte superior.

25 3.- Un aparato según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque unos primeros medios de tubería se
extienden a intervalos seleccionados dentro de dicho
primer serpentín alargado para introducir en él un agen-
te de enfriamiento, y unos segundos medios de tubería
30 que se extienden a intervalos seleccionados dentro de

322786

9 FEB 1961



dicho segundo serpentín alargado para introducir un -
agente de enfriamiento en él.

4.-"Un aparato para hidrodeshalcoholar un com-
puesto aromático alcoholado".

5

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

La presente Memoria consta de quince hojas, -
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 FEB 1961

P.A.

Alfonso de Elzaburu
Por Poder

BDG/0. 11/61



322,786

470

322786

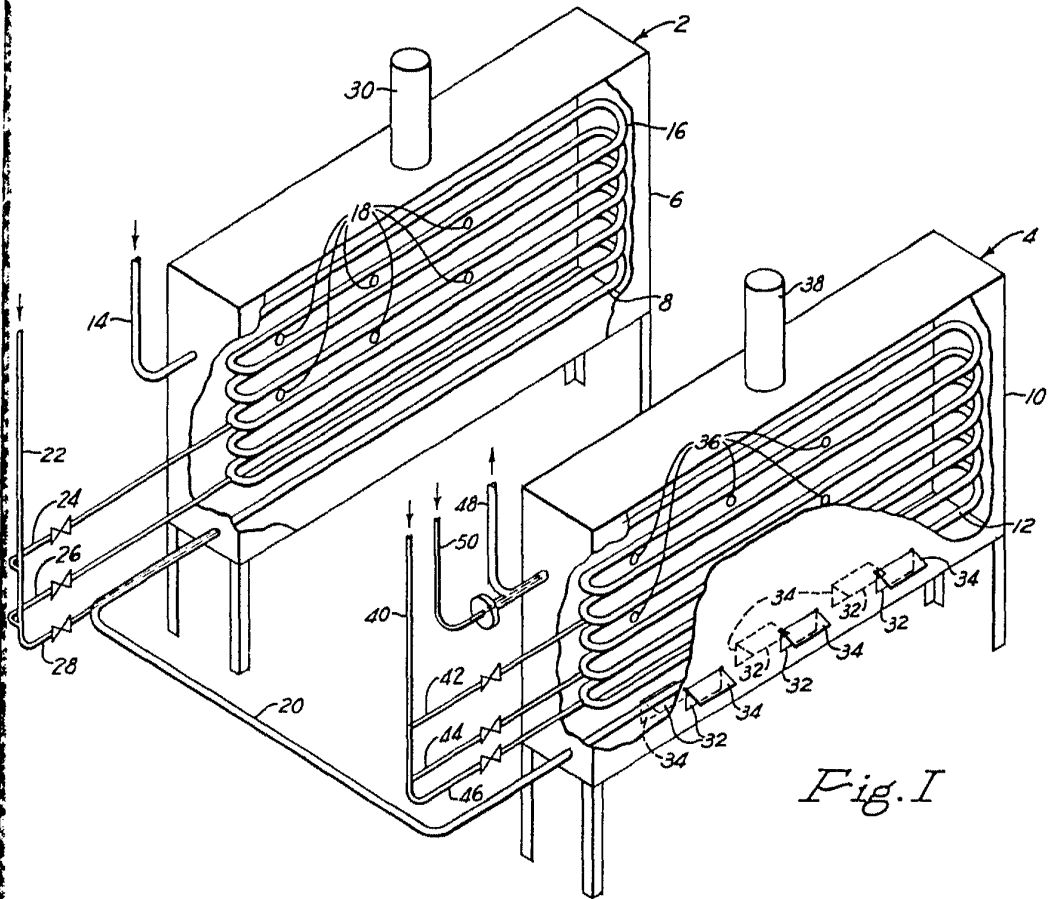
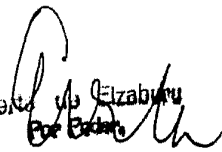


Fig. I


 Elizabeth
 For Patent



322.786

322786

2700

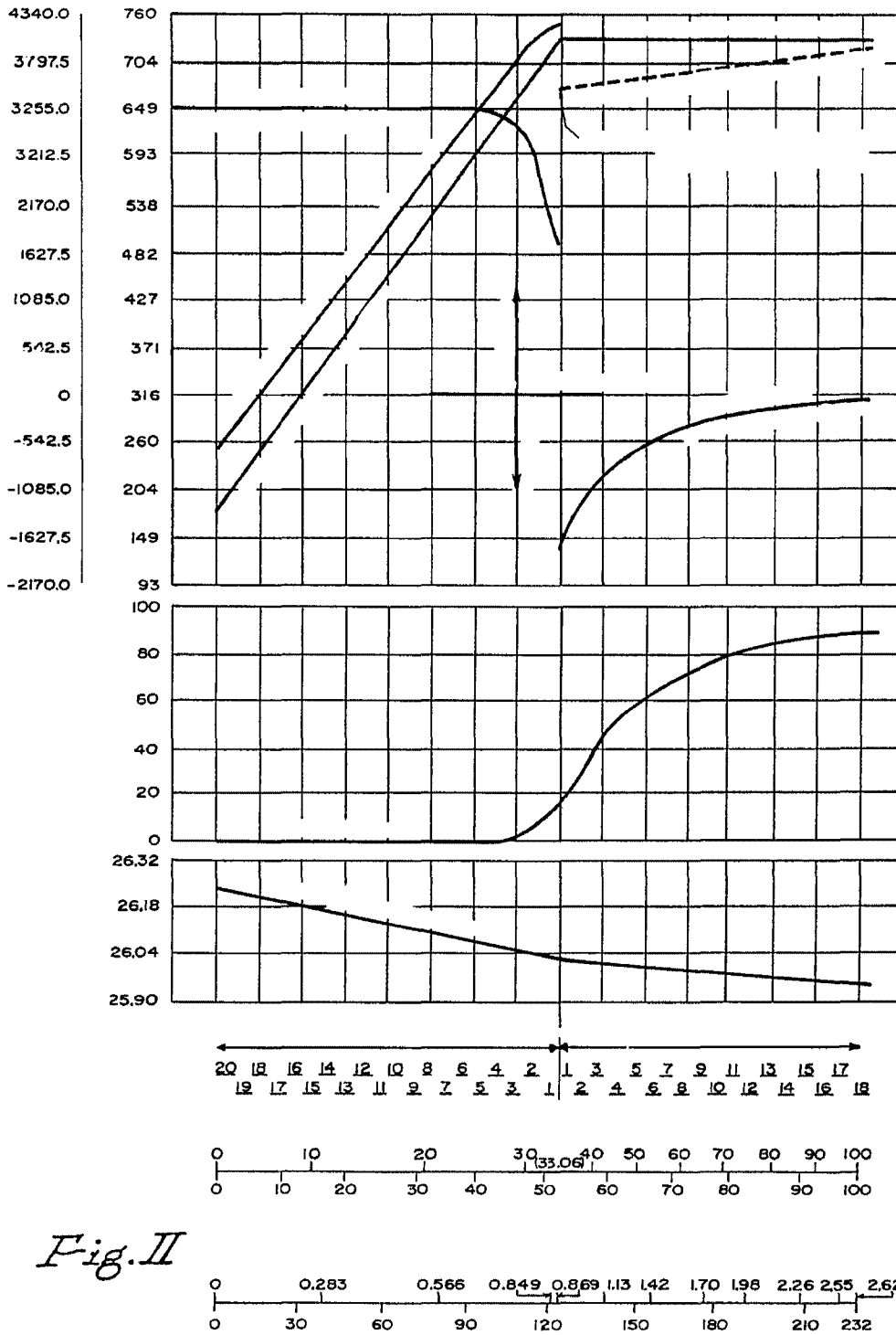


Fig. II

Elizabeth For Rodes