



PATENTE DE INVENCION

B.A. No. 13309
=====

343130

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de hidrocarburos cicloalifáticos".

- - - - -

Solicitante: AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC., entidad norteamericana, residente en Widener Building, 1339 Chestnut Street, Filadelfia, Pensilvania, EE. UU. de A.

- - - - -

Esta invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado para hidrogenar catalíticamente hidrocarburos aromáticos, convirtiéndolos en sus correspondientes hidrocarburos cicloalifáticos.

5. Entretanto que el procedimiento de esta invención re

343130

17



sulta de interés para convertir benceno en ciclohexano, tolueno en metilciclohexano, xilenos en dimetilciclohexano y naftaleno en tetra o decahidronaftaleno, el procedimiento es particularmente aplicable para fabricar ciclohexano de gran pureza de benceno y para simplificar, la invención será descrita en términos de dicha conversión de benceno en ciclohexano.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

El ciclohexano se emplea para la extracción de aceites esenciales, como una pintura y removedor de barniz y como un disolvente en la industria de los plásticos, particularmente para resinas usadas en el revestimiento de alambres o cables. Sin embargo, el empleo más importante para el ciclohexano es como un producto químico, intermedio en la preparación de ciclohexanol, ciclohexanona y ácido adípico. La mayoría del ciclohexano producido hoy en día se destina a la fabricación de nylon-6 y nylon-6,6, en la cual se prefiere ciclohexano de gran pureza (99 %).

Debido a la similitud en los puntos de ebullición de los hidrocarburos hallados en las fracciones de petróleo, al igual que la tendencia de los hidrocarburos cíclicos a formar azeotropos, la mayoría del ciclohexano producido hoy en día está basada en la hidrogenación de benceno más bien que en la recuperación de ciclohexano natural de chorros de refinerías. Sin embargo, la mayoría de los conocidos procedimientos catalíticos para la hidrogenación de benceno, tienen el inconveniente de una baja conversión a altas velocidades espaciales y un di

343 130

17



fácil control de la temperatura, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de hidrogenación.

5. Se ha descubierto ahora que los hidrocarburos cicloalifáticos, tales como ciclohexano, pueden ser obtenidos con una pureza del 99,9% aproximadamente en una conversión de sustancialmente el 100% del material de alimentación, en operaciones conducidas en tres zonas de reacción.

10. De acuerdo con la presente invención, el benceno y el hidrógeno se ponen en contacto con el catalizador de hidrogenación, en una primera zona de reacción, a una velocidad espacial, por peso, de 25 a 50% (peso de benceno, por hora, por peso, de catalizador), para efectuar la hidrogenación del 30 al 45% aproximadamente del benceno cargado; el efluente proveniente de la primera zona de reacción se enfría entonces y se pone en contacto con el catalizador de hidrogenación, en una segunda zona de reacción, a una velocidad espacial, por peso, de 10 a 25, para efectuar la hidrogenación del 35 al 50% del benceno cargado a la primera zona de reacción; el efluente de la segunda zona de reacción se enfría y se pone en contacto con el catalizador de hidrogenación, en una tercera zona de reacción, a una velocidad espacial, por peso, de 0,5 a 4, aproximadamente para efectuar la hidrogenación sustancialmente completa del benceno restante; y el efluente proveniente de la tercera zona de reacción se pasa entonces a un tambor de evaporación instantánea, u otro medio adecuado, para recuperar ciclohexano sustancialmente puro.

15.

20.

25.

30.

- 4 -
343130



- Este proceso para obtener hidrocarburos cicloalifáticos, sustancialmente puros, tales como ciclohexano, en un proceso continuo, se adapta bien a operaciones comerciales en gran escala. El empleo de una velocidad espacial muy elevada y conversión controlada, particularmente en el primer reactor y en el segundo, mantiene completa y efectivamente un deseado control de la reacción de hidrogenación exotérmica, por consiguiente, evitando el exceso, de calentamiento local del catalizador lo que puede conducir a la isomerización y contaminación del producto.
- 5.
- 10.

- El procedimiento de esta invención está ilustrado en el dibujo que se acompaña, el cual muestra esquemáticamente una incorporación preferida. Mientras que en el dibujo están mostrados cuatro reactores distintos, se sobreentenderá que se puede, emplear un número mayor o uno menor y que los reactores pueden ser incorporados en una envuelta común, o que se pudiera emplear una vasija que tenga zonas separadas. Ciertas válvulas, bombas, calentadores, condensadores, compresores, etc., han sido omitidos del dibujo con el fin de simplificar la ilustración.
- 15.
- 20.

- En el dibujo, el benceno que se halla en la tubería 2, se combina con gas hidrogenado proveniente de la tubería 58, en una proporción de 1 mol de benceno por 3 a 20 moles de gas hidrogenado y la mezcla se pasa por las tuberías 4 y 6 que son reguladas por la válvula 3 y por las tuberías 54, 56 y 57 que son reguladas por la válvula 55. La mezcla se pasa entonces por las tuberías 59 y 10 y hacia
- 25.
- 30.



343130

la primera zona de reacción. Por lo menos, dos reactores 16 y 18, funcionando alternativamente, constituyen la primera zona de reacción. Entretanto que, uno de estos reactores está circulando, el catalizador que se halla en el otro reactor, o reactores, de la primera zona de reacción, puede ser regenerado o reemplazado con catalizador nuevo. Por tanto, a las válvulas 13, 14, 24 y 26 se las hace funcionar para permitir el flujo consecutivo de la mezcla que se halla en la tubería 10, o por la tubería 11, el reactor 16 y la tubería 20 hacia la tubería 28, o por la tubería 12, el reactor 18 y la tubería 22 hacia la tubería 28.

En la primera zona de reacción, la carga original se pone en contacto con un catalizador de hidrogenación, en condiciones de hidrogenación, incluyendo una temperatura de reacción de 120°C a 260°C aproximadamente, y a una velocidad espacial de 25 a 50 (peso de benceno, por hora, por peso, de catalizador), para efectuar la hidrogenación de, por lo menos, 30% y no más de un 45%, en peso de benceno cargado.

La temperatura del efluente proveniente de la primera zona de reacción se ajusta, si se desea, por contacto directo, por ejemplo, por templado con una a tres moles y, preferiblemente, de una a 2,5 moles de ciclohexano reciclado, por mol de material bencénico de carga, ó antes ó después que el efluente salga de la zona de reacción, ó por medios indirectos ó tanto por medios directos como por

343130

17



- medios indirectos. En particular, el ciclohexano re
ciclado que se halla en la tubería 30, se pasa por -
las tuberías 31 y 32 para inyectarlo a través de --
una ó más tuberías 33, 35, 37 y 39, para enfriar el
5. efluente proveniente de la primera zona de reacción. . .
El flujo de ciclohexano reciclado, en estas tuberías,
se regula por las válvulas 40, 41, 42, y 43. El efluenu
te proveniente de la primera zona de reacción, que -
se halla en la tubería 28, se pasa entonces por el --
10. intercambiador de calor 5, en donde el efluente pue--
de ser empleado para precalentar el chorro de alimenu
tación antes de enviarlo, a través de las tuberías -
45 y 47, a la segunda zona de reacción. Cualquier -
adicional ajuste en la temperatura que se desee, se
15. puede obtener en el intercambiador de calor 46, de -
modo que la temperatura en la segunda zona de reac-
ción se mantenga dentro de los límites prescritos.

- En la segunda zona de reacción, -
el efluente con la temperatura ajustada y proveniente
20. de la primera zona de reacción (a una temperatura -
de 120°C a 205°C aproximadamente,) se pone en con-
tacto con el catalizador de hidrogenación, en condi-
ciones de hidrogenación, en el reactor 49, incluyen-
do una temperatura de reacción fluctuando de 135°C a
25. 260°C, y una velocidad espacial de 10 a 25, por con-
siguiente, efectuándose del 35 al 50% aproximadamen-
te de hidrogenación del benceno originalmente carga-
do a la primera zona de reacción. Este grado de conu
versión se obtiene a pesar del uso de ciclohexano re
ciclado, para absorber calor de hidrogenación del -
- 30.

343130

17 JUN



efluente de la primera zona de reacción.

5. Al efluente proveniente de la segunda zona de reacción, que se halla en la tubería 51, se le puede ajustar la temperatura en el intercambiador de calor 52 con el benceno de alimentación que se halla en las tuberías 54, 56 y 57 que son reguladas por la válvula 55. Al efluente proveniente de la segunda zona de reacción se le puede ajustar la temperatura adicionalmente por medios tales como el intercambiador de calor 61, antes de que pase (a una temperatura de 120°C a 190°C aproximadamente) por la tubería 62 hacia la tercera zona de reacción.

15. En la tercera zona de reacción, el efluente con la temperatura ajustada y proveniente de la segunda zona de reacción se pone en contacto con el catalizador de hidrogenación que se halla en el reactor 64, en condiciones de hidrogenación, incluyendo una temperatura de reacción que fluctúa de 135°C a 232°C, y una velocidad espacial de 0,5 a 4, para efectuar la hidrogenación sustancialmente completa de todo el benceno cargado a la tercera zona de reacción.

20. La temperatura del efluente proveniente de la tercera zona de reacción, que se halla en la tubería 66, es ajustada por medios adecuados, tales como el intercambiador de calor 67, hasta una temperatura de 20°C a 65°C aproximadamente, y se pasa por la tubería 68 a un tambor 70 de evaporación instantánea, en donde son separadas la fase líquida y la de vapor. La fase de vapor, que se halla en la

343130



- tubería 72, comprende un gas rico en hidrógeno. A una parte de esta fase de vapor se le dá salida en la tubería 73, entretanto que el resto se recicla en la tubería 75 y se combina con suficiente gas hidrogenado, de relleno, proveniente de la tubería 76, para suministrar de 3 a 20 moles de gas rico en hidrógeno, en la tubería 58, por mol de carga original de benceno, en la tubería 2. De manera similar, una parte de la fase líquida, que se halla en la tubería 78, se recicla por la tubería 30 a las tuberías 31 y 32, mientras que el resto de la fase líquida se recupera en la tubería 80, como el ciclohexano sustancialmente puro (99 %), producido.

- El catalizador empleado en el presente sistema es catalizador de hidrogenación, convencional, y puede ser el mismo, o uno distinto, en cada zona de reacción. Dichos catalizadores incluyen níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, hierro o rutenio, preferiblemente soportados en un material tal como alúmina, sílice, piedra pómez, asbestos, kieselguhr, tierra de diatomeas, etc. Estos catalizadores pueden ser usados en la forma de un lecho fijo, móvil o flúido. Sin embargo, se prefiere el lecho fijo.

- Aunque se puede emplear el hidrógeno en forma pura, tal pureza no se requiere. Similarmemente, la pureza del hidrógeno de relleno no es crítica y puede fluctuar entre 30 y 100%. Sin embargo, para gas hidrogenado cuyos contenidos en hidrógeno puro sean inferiores al 60%, puede que se requie-

343 130



1957

ra el ajuste de las condiciones de operacion, lo que puede afectar el costo de inversión y de operación. Normalmente, hidrógeno mezclado con gases diluyentes, tales como nitrógeno o metano, se emplea como el gas hidrogenado. Si se deseara, todo el chorro de gas re-
5. ciclado, o parte del mismo, puede ser purificado, por ejemplo, por licuación, para separar uno o más de los gases inertes o diluyentes del chorro de hidrógeno.

Se pueden emplear presiones de o-
10. peración de 13,5 a 37,5 atmósferas aproximadamente. Una presión elevada ocasionará la iniciación de reac- ciones destructoras, a una temperatura inferior. Me- diante la reducción de la presión de operación, la - temperatura a la cual comienzan las reacciones destruc-
15. toras, sería aumentada pero, simultáneamente, sería necesaria una temperatura más alta, para iniciar la reacción de hidrogenación.

En una incorporación preferida, -
20. los reactores se cargan con catalizador convencional soportado en níquel y kieselguhr, de modo que cada - uno de los reactores en la primera zona de reacción contiene aproximadamente 363,2 kilogramos de catali- zador aproximadamente, la segunda zona de reacción - contiene 635,6 kilogramos de catalizador aproxima-
25. damente, y en la tercera zona de reacción, se hallan - presentes 4086 kilogramos de catalizador aproxima- damente. Sobre una base por hora, de aproximadamente 148 moles de benceno, 562 moles de metano y 1656 mo- les de hidrógeno, se cargan a la primera zona de reac-
30. ción la cual se mantiene a una temperatura de 1352 a

260°C.

343130



5. El efluente proveniente de la primera zona de reacción se temple con 296 moles de ciclohexano reciclado. El chorro de efluente de la primera zona de reacción y el ciclohexano reciclado, combinados, comprendiendo 346 moles de ciclohexano y 97,5 moles de benceno, se pone entonces en contacto con el catalizador de hidrogenación que se halla en la segunda zona de reacción la cual se mantiene a una temperatura de 150° a 250°C aproximadamente.

10. La composición del efluente proveniente de la segunda zona de reacción comprende 414 moles de ciclohexano y 31 moles de benceno. Dicho efluente se carga a la tercera zona de reacción la cual se mantiene a una temperatura de 150°C a 205°C aproximadamente. En la tercera zona de reacción se obtiene una conversión sustancialmente completa y el ciclohexano resultante tiene una pureza del 99,9% aproximadamente.

15. Las condiciones de operación en las incorporaciones preferidas y anteriormente mencionadas, incluyen una presión de operación de 30 atmósferas aproximadamente en los reactores y velocidades espaciales de 31,9 aproximadamente en la primera zona de reacción, de 12 aproximadamente en la segunda zona de reacción y de 0,58 aproximadamente en la tercera zona de reacción.

20. La presente invención no solamente efectúa el control de la temperatura, sin que sea necesario diseñar especialmente medios de enfriamiento

30.

343130

17 JUL



to del reactor, sino que, también, tiene la ventaja de que se usa una cantidad relativamente pequeña de catalizador en la primera zona de reacción, en donde tiene lugar la mayor desactivación del catalizador.

5. El uso de reactores de oscilación, en la primera zona de reacción permite la regeneración o reemplazo del catalizador, sin bajas en el tiempo del proceso.

- Es obvio que se pueden hacer muchas modificaciones y variaciones de la invención, -
10. tal como se la ha descrito con anterioridad en la presente, sin apartarse del espíritu y alcance de la misma y, por consiguiente, sólo deben imponerse las limitaciones que están indicadas en las reivindicaciones anexas.

- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de -
20. modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente - presentada en Norteamérica con fecha 21 de Julio de 1.966, bajo el número Ser. nº 566.815, acogiéndose -
25. por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye - la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE HIDROCARBUROS CI
30. CLOALIFATICOS"; caracterizándose por lo siguiente:



343130

1ª.- Procedimiento de obtención -

- de hidrocarburos cicloalifáticos, mediante hidrogenación catalítica de hidrocarburos aromáticos, caracterizado porque, en una primera zona de reacción, se pone en contacto una mezcla de un hidrocarburo aromático y gas hidrogenado, en presencia de un catalizador de hidrogenación, a una velocidad espacial del orden de 25 a 50 aproximadamente, de manera que se hidrogene del 30 al 45% aproximadamente del hidrocarburo aromático cargado; el efluente de la primera zona de reacción se enfría mezclándolo con hidrocarburo cicloalifático, reciclado, correspondiente al hidrocarburo aromático cargado en la primera zona de reacción; en una segunda zona de reacción, se pone en contacto la mezcla efluente líquida resultante con catalizador de hidrogenación, a una velocidad espacial del orden de 10 a 25 aproximadamente, de manera que se hidrogene del 35 al 50% del hidrocarburo aromático cargado, en la primera zona de reacción; el efluente de la segunda zona de reacción se enfría; en una tercera zona de reacción, el efluente frío que proviene de la segunda zona de reacción se pone en contacto con catalizador de hidrogenación a una velocidad espacial del orden del 0,5 a 4 aproximadamente, de manera que se realice la hidrogenación sustancialmente completa del hidrocarburo aromático restante; el efluente que proviene de la tercera zona de reacción se separa en materiales de fase líquida y de vapor; una parte, por lo menos, del material de fase de vapor, que comprende hidrógeno, se recicla a la primera zona de reac-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



343130 17 JUL 1967

5. ción; una parte del material de fase líquida, que -
comprende hidrocarburo cicloalifático, se recicla -
para utilizarla en el enfriamiento del efluente de -
la primera zona de reacción y, la parte restante del
material de fase líquida se recupera como hidrocarburo
cicloalifático.

10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque para enfriar el
efluente de la primera zona de reacción, se reciclan
de 1 a 3 moles de hidrocarburo cicloalifático por mol
de carga de alimentación de hidrocarburo aromático.

15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la carga de
alimentación en la primera zona de reacción es una -
mezcla de benceno y gas hidrogenado en una proporción
molar de 3 a 20 moles de gas hidrogenado por mol de
benceno, y de 1 a 3 moles de ciclohexano se reciclan
para enfriar el efluente de la primera zona de reac-
ción.

20. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque el efluente de -
la primera zona de reacción se enfría hasta una tem-
peratura del orden de 120°C a 205°C. aproximadamente
antes del paso a la segunda zona de reacción y el -

25. efluente de la segunda zona de reacción se enfría -
hasta una temperatura del orden de 120°C a 190°C., -
aproximadamente, antes del paso a la tercera zona de
reacción.

30. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque la temperatu

343130

17



ra en la primera zona de reacción se mantiene entre 135°C y 260°C, aproximadamente y la temperatura en la tercera zona de reacción se mantiene entre 135°C y 237°C, aproximadamente.

5. 6ª.-, Procedimiento, según la reivindicación 3, 4 ó 5, caracterizado porque la presión de operación en las zonas de reacción se mantiene entre 13,5 y 37,5 atmósferas aproximadamente.

10. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque el efluente del reactor que proviene de la segunda zona de reacción se emplea para precalentar la carga de alimentación, de benceno, a la primera zona de reacción.

15. 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado porque el efluente del reactor que proviene de la primera zona de reacción se emplea para precalentar la carga de alimentación, de benceno, a la primera zona de reacción.
- 20.

9ª.- Procedimiento de obtención de hidrocarburos cicloalifáticos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el adjunto dibujo.

343130

- 15 -

17 JUL



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

Madrid,

17 JUL 1967

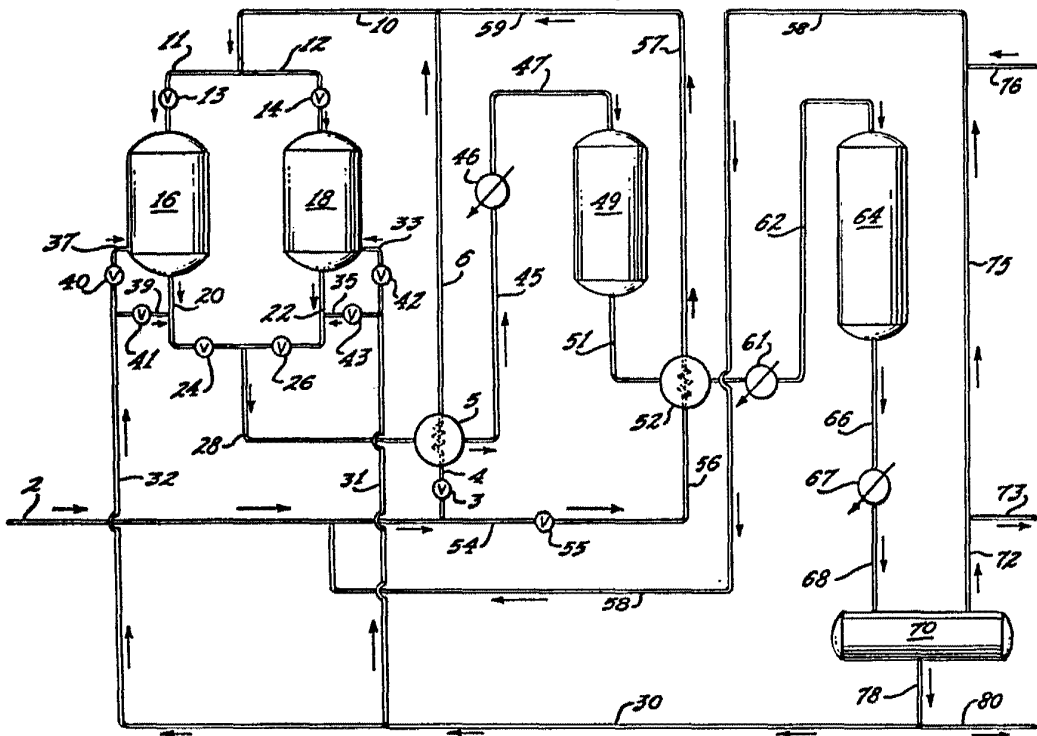
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.,

J. GOMEZ ACOSTA Y MODESTO
por el Firmante de ANTONIO BRAVO

343130



ESCALA
VARIANTE



7 JUL 1967
Madrid

J. GOMEZ AGUIRRE Y MODOET
INGENIEROS DE OFICINA