



343976

343976

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: EXXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street - NEW YORK,

N.Y. 10017 - EE.UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESALCO
HILACION DE UN COMPUESTO AROMATICO
DESALCOHILABLE".

Prioridad: Patente Estadounidense n.º (se indi. del 10-8-1.966
cará)

ES.



343976

- 9

1 Este invento se refiere a la preparación de un compues
to aromático, en particular a la desalcoholación de un com-
puesto aromático desalcoholable, por ejemplo tolueno, xile-
nos, metilnaftaleno, etc., para preparar el compuesto des-
5 alcoholado, por ejemplo, benceno, tolueno, naftaleno, etc.
Este invento se refiere especialmente a la preparación de
benceno por hidrodesealcoholación térmica de tolueno.

La preparación de benceno a partir de tolueno es muy
antigua. En términos generales la desalcoholación del to-
luego tiene lugar en forma análoga a la desalcoholación de
10 metilnaftaleno para preparar naftaleno o a la desalcoholación
de xilenos a tolueno. Existen dos métodos comercialmen-
te adecuados para esta conversión, a saber, el método cata-
lítico y el método térmico. El método térmico es practicado
15 generalmente haciendo pasar una mezcla de hidrógeno y to-
lueno a través de un horno para elevar la temperatura de las
sustancias reaccionantes hasta cierto umbral, como 1200 a
1300°F (649 a 704°C) y después mantener la temperatura de
reacción entre 1300 y 1500°F (704 y 815°C) durante un perio-
do de tiempo suficiente para obtener el grado de conversión
20 deseado. La presión mantenida sobre las sustancias reaccio-
nantes puede estar comprendida dentro de un amplio interva-
lo, generalmente entre 300 y 1100 psig (21 y 77 kg/cm²), pe-
ro pueden emplearse presiones superiores a 1100 psig (77
25 kg/cm²). En la práctica comercial se ha hallado que la rela-
ción de hidrógeno a tolueno debe ser notablemente superior
a la cantidad estequiométrica para impedir la descomposi-
ción del metano formado en la reacción de desalcoholación y
la carbonización resultante de esta descomposición. En ge-
30 neral, es adecuada una relación en moles de hidrógeno a to-

343976

- 9 A



1 lueno entre 2 y 20, necesitándose relaciones más altas a las
presiones más bajas y siendo aceptables relaciones más bajas
a presiones más altas. Generalmente, a presiones del orden
de 800 a 1000 psig (56 a 70 kg/cm²) es satisfactoria una re-
5 lación de hidrógeno a tolueno de 4 a 6. Además, la concentra-
ción del gas rico en hidrógeno inyectado en la entrada del
horno, es decir la pureza del gas con relación al hidrógeno,
debe mantenerse en un valor no inferior al 60 % en volumen,
preferiblemente entre 70 y 80 % en volumen. Pueden utilizar
10 se concentraciones de hidrógeno más bajas a presiones más
altas en el reactor, tales como 800-1000 psig (56-70 kg/cm²).

El proceso de desalcoholación térmica tiene lugar
adecuadamente en un serpentín de reacción sin relleno colo-
cado en un horno encendido. Generalmente la temperatura de
15 entrada a esta sección del horno se controla por separado
regulando la cantidad de calor suministrada en la sección de
precafección. La temperatura en la sección de reacción de
preferencia se mantiene dentro de límites estrechos median-
te inyección de un gas rico en hidrógeno en dos puntos por
20 lo menos. El primer punto de enfriamiento puede estar situa-
do alrededor de un tercio de la distancia a la entrada del
reactor y el segundo punto de enfriamiento puede estar situa-
do alrededor de un tercio de la distancia de la salida del
reactor. Se utiliza una cantidad importante de enfriamiento
25 o refrigeración con cambiador para reducir la temperatura
en el conducto de transferencia del horno a una temperatura
notablemente inferior, por ejemplo, 100 a 200°F (38 a 94°C),
sin ninguna reducción más en la presión que es asociada con
el paso del efluente del reactor a través del equipo de
30 refrigeración. El efluente enfriado del horno se separa

343976

- 9 AG



1 en un separador de alta presión en una corriente de recicla
do rica en hidrógeno (gas purgado) y un líquido. El líquido
se estabiliza y fracciona para separar el tolueno sin con-
vertir y los productos más ligeros que el benceno. El tolueno
5 no se recicla a la entrada del horno.

El volumen del reactor de serpentín es el requerido
para proporcionar el tiempo de permanencia necesario para
el grado de conversión deseado a la velocidad de alimenta-
ción para la que ha sido diseñada la unidad. Por ejemplo,
10 se ha hallado que el 90 % de conversión de tolueno a benceno
requiere un tiempo de permanencia de 6 segundos por encima
de 1300°F (704°C) para una temperatura de reacción de
1360°F (738°C). El 95 % de conversión requiere un tiempo de
permanencia de 6,6 segundos por encima de 1300°F (704°C) a
15 la misma temperatura del reactor, es decir, 1360°F (738°C).
Con temperaturas más altas y tiempos de permanencia más lar-
gos se obtienen conversiones mayores. Sin embargo, el ritmo
de aumento en el grado de conversión disminuye notablemente
al aumentar los tiempos de permanencia y resulta económica-
20 mente inconveniente diseñar una unidad para una conversión
muy superior al 95 %.

Hemos hallado que la presión parcial de hidrógeno
en la sección de reacción y la temperatura de reacción in-
fluyen sobre la selectividad del proceso de desalcoholación
25 del tolueno para una velocidad de alimentación de tolueno
constante y un tiempo de permanencia en el reactor fijo. He-
mos descubierto que puede determinarse fácil y rápidamente
la selectividad y que pueden variarse los parámetros de ope-
ración para obtener las selectividades deseadas y, con ello,
30 el rendimiento óptimo de productos aromáticos desalcohila-



343976

1 dos, puesto que el rendimiento es el producto de la conver-
sión, en moles de tolueno desaparecidos, por la selectivi-
dad en moles de benceno producidos por mol de tolueno conver-
tido.

5 Por lo tanto, un objeto de este invento es propor-
cionar un procedimiento para la desalcoholación de un hidro-
carburo desalcoholable a la selectividad deseada, en el que
los parámetros se eligen dentro de límites comercialmente
factibles.

10 Otro objeto de este invento es proporcionar un me-
dio para determinar rápidamente y con relativa facilidad las
variaciones en la selectividad, con lo que pueden hacerse
ajustes a mano o mediante control automático para devolver
la selectividad al valor deseado.

15 Estos y otros objetos y ventajas se pondrán más en
evidencia en la siguiente descripción completa y reivindi-
caciones anexas.

En sentido amplio, este invento considera un proce-
dimiento para la desalcoholación de un compuesto aromático
desalcoholable que consiste en cargar hidrógeno y un compues-
to aromático desalcoholable en un reactor, a una temperatura,
presión y relación de hidrógeno a metano en el efluente del
reactor tales que el factor de carbonización, K_c , sea por
lo menos 2,0, donde K_c se define como:

25
$$K_c = \frac{[Y_{H_2}]^2 (P_t)}{[K_e] (Y_{CH_4})}$$
 donde,

Y_{H_2} = concentración de hidrógeno en el gas efluente del
reactor, fracción en volumen,

Y_{CH_4} = concentración de metano en el gas efluente del
reactor, fracción en volumen,

30 P_t = presión total en la zona de reacción, atmósferas



343976

1

(manómetro),

Ke = constante de equilibrio para la reacción $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ a la temperatura máxima en la zona de desalcoholación.

5

La presión parcial de hidrógeno puede alterarse cambiando la presión total en el reactor o cambiando la relación de hidrógeno a hidrocarburo en la alimentación del reactor o variando la pureza de la mezcla hidrogenada suministrada al proceso. Hemos hallado que la selectividad está relacionada con el factor de carbonización, K_c , cuando K_c

10

se define como

$$K_c = \frac{(Y_{H_2})^2 (P_t)}{(K_e) (Y_{CH_4})}$$

donde
 Y_{H_2} = concentración de hidrógeno en el gas purgado del separador de alta presión, fracción en volumen.
 Y_{CH_4} = concentración de metano en el gas purgado, fracción en volumen.

15

P_t = presión total en la zona de reacción, atmósferas.

Ke = constante de equilibrio para la reacción $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ a la temperatura máxima en la zona de desalcoholación.

20

Resulta evidente de la ecuación anterior que K_c aumenta con la presión parcial de hidrógeno y al reducirse la concentración de metano en el efluente del reactor o al disminuir la temperatura. Esto exige que la temperatura del reactor se mantenga lo más baja posible siempre que se mantengan tiempos de permanencia prácticos y elevadas conversiones. Puesto que el elevar la presión y aumentar la velocidad de circulación del hidrógeno lleva consigo graves inconvenientes económicos, es aconsejable operar con un factor de carbonización lo más bajo posible compatible con una buena operación. Por debajo de un factor de carbonización

25

30

343976



1 de 2,0 se observa una carbonización excesiva y a factores de carbonización superiores a 5,0, la selectividad aumenta menos rápidamente, como indican los siguientes datos:

5

Factor de carbonización, K_c	Selectividad moles %	Aumento de la selectividad por unidad de aumento en K_c
2,0	90,3	(carbonización)
3,0	91,8	1,5
4,0	93,1	1,3
5,0	94,0	0,9
6,0	94,6	0,6
7,0	95,1	0,5
8,0	95,4	0,3
9,0	95,7	0,3

15 Como demuestran estos datos, es bastante ventajoso operar por encima de un factor de carbonización de 2,0 pero la ventaja es muy pequeña y se opera muy por encima de un factor de carbonización de 5,0. Evidentemente, para operar en condiciones óptimas es esencial controlar dentro de límites bastante estrechos el factor de carbonización y, por lo tanto, la selectividad. El funcionamiento del proceso con un factor de carbonización comprendido entre 3,0 y 9,0, particularmente entre 4,0 y 7,0, es el caso preferido.

25 Puesto que la relación de hidrógeno a metano en el gas producido refleja el factor de carbonización mantenido en el reactor, puede utilizarse esta relación o alguna medida física que refleje las variaciones en esta relación, tal como el peso específico del gas purgado en el separador de alta presión, para controlar la temperatura, la presión o la velocidad de circulación del hidrógeno para mantener el factor de carbonización en algún valor económico previa-

30



343976

1 mente determinado. La solución más directa al problema de
ajustar las condiciones de operación para mantener un factor
de carbonización constante, y con ello una selectividad cons-
tante, es controlar la presión en el reactor. Sin embargo,
5 las variaciones en la presión del reactor influyen en los
caudales de hidrógeno de enfriamiento en el reactor y ejer-
cen un efecto adverso sobre el funcionamiento del compresor
de gas reciclado. Tampoco es práctico ajustar el caudal del
gas reciclado. Una solución más aconsejable es ajustar la
10 temperatura del reactor para devolver el factor de carboni-
zación al valor deseado. Esto se consigue, por ejemplo, por
uno cualquiera de varios métodos:

(1) Se mantienen constantes los caudales de hidró-
geno de enfriamiento que entran en la sección de reacción y
15 se varía la temperatura de entrada en el reactor ajustando
la intensidad de la combustión en la sección de pre-calefac-
ción. Con esto se aumenta o se disminuye la temperatura de
reacción en toda la sección del horno que actúa como reactor.

(2) Se vuelve a establecer el valor prefijado en los
20 controles de temperatura que regulan los caudales de hidró-
geno que entran en el reactor en los puntos de enfriamiento,
para elevar o reducir la temperatura de reacción general.

(3) Se vuelve a establecer el valor prefijado en
el control de temperatura para el hidrógeno de enfriamiento
25 más próximo a la salida del horno. Esta acción produce el
efecto de variar la longitud del reactor de serpentín y,
con ello, el tiempo de permanencia a la temperatura de reac-
ción.

El método de control preferido es el tercero de los
30 tres descritos. En cualquier caso, las variaciones pueden



343976

1 hacerse a mano sobre la base de la relación de hidrógeno a
metano en el gas reciclado o determinando el peso específi-
co del gas reciclado. Otra alternativa es utilizar un apa-
5 rato capaz de determinar la relación de hidrógeno a metano
o el peso específico para realizar automáticamente los ajus-
tes necesarios para uno cualquiera de los tres métodos de
control señalados más arriba.

10 Con objeto de ilustrar con más detalle la naturaleza
de este invento y la forma de ponerlo en práctica, se dan
los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

15 Se cargan 10 barriles (1432 litros) por hora de to-
lueno en un horno junto con 90.800 SCFH (2542 m³/h.) de gas
que contiene 74 % en volumen de hidrógeno. La relación mo-
lar de hidrógeno a tolueno es de 5,38 aproximadamente. La
mezcla de reacción se calienta a una temperatura máxima de
1400°F (760°C) en una zona de desalcoholación independiente.
La presión sobre las sustancias reaccionantes en el horno y
en la zona de desalcoholación es de 800 psig (56 kg/cm²).
20 El tiempo de permanencia del tolueno y del hidrógeno por en-
cima de 1200°F (649°C) es de 5,4 segundos. Se saca el eflu-
yente de la zona de desalcoholación y se introduce la mez-
cla de líquido y gas en un separador de alta presión del
cual se sacan los constituyentes líquidos para separar el
25 producto del tolueno que no ha reaccionado y reciclar este
tolueno al horno. La relación de hidrógeno a metano en el
gas purgado del separador de alta presión es 1,6, determi-
nada por espectrografía de masas. El factor de carboniza-
ción, K_c, para el proceso es 3,66. La selectividad total de
30 la reacción es 93,2 % y la conversión de tolueno es 93,7 %.



1 El rendimiento de producto (benceno) es de 87,4 % en moles,
sobre la base de la alimentación. Cuando se lleva a cabo el
proceso utilizando las condiciones anteriores, excepto la
5 presión, que se mantiene a 500 psig (35 kg/cm²) y un tiempo
de permanencia ligeramente superior, resulta una relación
molar H₂/CH₄ de 1,22. El factor de carbonización es 1,66 y
la selectividad de reacción es alrededor de 89,3 % para una
conversión de tolueno del 99,2 %. El rendimiento de produc-
to (benceno) es de 88,5 %, sobre la alimentación.

10 Por consiguiente, se ha podido observar que la se-
lectividad de la reacción es afectada cuando varía uno de
los parámetros y esto se refleja en la relación de tolueno
a metano en el gas del separador de alta presión y en el fac-
tor de carbonización que es función de esta relación. En es-
15 te caso, un valor menor de la presión hace disminuir el va-
lor del numerador de la ecuación que define K_c lo que a su
vez hace disminuir el valor del factor de carbonización, K_c.
Cuando este valor es inferior a 2,0, la reacción produce una
carbonización indebida y constituye una operación indesea-
20 ble.

EJEMPLO 2

Se carga en un horno un gas de reciclado que contie-
ne 71,9 % de hidrógeno mezclado con tolueno en la cantidad
requerida para dar una relación molar de 5,50 moles de hi-
25 drógeno por mol de tolueno y la mezcla de reacción se ce-
lienta a 1359°F (737°C) en la zona de reacción. La presión
en el reactor es de 800 psig (56 kg/cm²) y el tiempo de per-
manencia del tolueno y del hidrógeno por encima de 1200°F
(649°C) es de 7,22 segundos. La mezcla de reacción se en-
30 fría y se introduce en un separador de alta presión del cual

343976

-9



1 se sacan los constituyentes líquidos para separar el produc-
to del tolueno que no ha reaccionado y el gas procedente del
separador de alta presión se recicla a la entrada del horno.
El tolueno que no ha reaccionado se separa y se recicla al
5 horno. La relación de hidrógeno a metano en el gas purgado
del separador de alta presión es de 1,46, determinada por
análisis en el espectrógrafo de masas del gas purgado. El
factor de carbonización en este caso es 3,97 y la selectivi-
dad 93,2. Se obtiene una conversión de 88,7 %. El rendimien-
to de benceno es 82,6 %, sobre la alimentación. Cuando la
10 temperatura se reduce a 1325°F (718°C), manteniendo iguales
la presión en el reactor, el contenido en hidrógeno del gas
reciclado y la relación de hidrógeno a tolueno, pero con un
ligero aumento en el tiempo de permanencia, la relación de
15 hidrógeno a metano en el gas purgado aumenta a 1,55. El fac-
tor de carbonización es 5,4 y la selectividad 95,8. Se ob-
tiene una conversión de 92,7 %. El rendimiento de benceno
es 88,7 %, sobre la alimentación.

Resulta evidente de los ejemplos anteriores que es
20 posible variar el factor de carbonización y con ello la se-
lectividad del proceso de desalcoholación del tolueno varian-
do la presión parcial de hidrógeno o la temperatura de reac-
ción a caudal constante, para una disposición del horno da-
do. También se observa fácilmente que se puede determinar,
25 por medios fácilmente asequibles, la relación de hidrógeno
a metano en el gas purgado del separador de alta presión y
utilizar esta información para determinar inmediatamente,
mediante correlaciones fácilmente asequibles, la selectivi-
dad que se está manteniendo. También se puede determinar fá-
cilmente el factor de carbonización y determinar si es fac-
30



343976

1 tible o económicamente aconsejable ajustar los parámetros
de operación para devolver el factor de carbonización a un
valor predeterminado y mantener con ello la selectividad.
Hasta tanto que esto se hace generalmente de la forma más
5 sencilla ajustando el enfriamiento en la sección de salida
del reactor de serpentín, es completamente práctico ajus-
tar automáticamente el grado de enfriamiento mediante un
aparato capaz de apreciar la relación de hidrógeno a metano
en el gas purgado.

10 Los términos y expresiones que han sido empleados
aquí son utilizados como términos descriptivos y no limita-
tivos, puesto que no existe intención en el uso de tales
términos y expresiones de excluir cualesquiera equivalentes
de las características indicadas y descritas o de una por-
15 ción de las mismas. Pero se reconoce que dentro de los lí-
mites del invento reivindicado son posibles varias modifica-
ciones. Por ejemplo, puede comprobarse que en lugar del to-
lueno que ha reaccionado en los ejemplos dados, pueden des-
metilarse los xilenos utilizando exactamente el mismo proce-
20 dimiento para formar tolueno y el tolueno así formado en es-
te proceso puede ser desalcoholado todavía más para prepa-
rar benceno. También puede emplearse el mismo procedimiento
de operación indicado más arriba para convertir el metilnaf-
taleno en naftaleno. Este procedimiento también puede utili-
25 zarse con una selectividad óptima para convertir el metil-
naftaleno en naftaleno, mediante la elección adecuada de los
parámetros de reacción.

En resumen la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

30

343976



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la desalcoholación de un compuesto aromático desalcoholable que consiste en cargar hidrógeno y un compuesto aromático desalcoholable en un reactor a una temperatura, presión y relación de hidrógeno a metano en el efluente del reactor tales que el factor de carbonización, K_c , sea por lo menos 2,0, donde K_c se define como:

5

$$K_c = \left[(Y_{H_2})^2 (P_t) \right] / \left[(K_e) (Y_{CH_4}) \right] \quad \text{donde,}$$

10

Y_{H_2} = concentración de hidrógeno en el gas efluente del reactor, fracción en volumen,

Y_{CH_4} = concentración de metano en el gas efluente del reactor, fracción en volumen,

15

P_t = presión total en la zona de reacción, atmósferas (manómetro),

K_e = constante de equilibrio para la reacción $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ a la temperatura máxima en la zona de desalcoholación.

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el factor de carbonización está comprendido entre 3,0 y 9,0.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el factor de carbonización está comprendido entre 4,0 y 7,0.

25

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que dicho factor de carbonización es 5,0.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el compuesto aromático desalcoholable es tolueno.

30

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que la temperatura en la zona de desalcoholación es alrededor de 1375°F (746°C) y la presión está comprendida entre

- 14 -
343976



1 500 y 1100 psig (35 y 77 kg/cm²).

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

5 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESALCOHILACION DE UN COMPUESTO AROMATICO DESALCOHILABLE".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografías.

Madrid, 9 de agosto de 1967.

BERNARDO UNGRIA.

p.p.

10

15

20

25

30