

P - 36.852

U.S. 596.158

347403

18 FEB 1968

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Gulf Building, 7th Avenue and Grant Street,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDRODESALCOHILACION TERMI-
CA DE TOLUENO" (Clase Internacional C07c)



Este invento se refiere a un procedimiento para la hidrodeshidratación térmica de compuestos alcohil-bencénicos. Más particularmente, este invento se refiere a un procedimiento en el que la alimentación hidrocarbonada al sistema de hidrodeshidratación térmica contiene cantidades significativas de parafinas pesadas y/o alcohil-bencenos superiores, así como tolueno.

El tolueno puede ser desalcoholado para formar benceno sometándolo, en la presencia de hidrógeno, a temperatura elevada y a presión elevada, durante un periodo de tiempo controlado. Como resultado de dichas condiciones de reacción, el grupo metilo es separado o disociado del tolueno y es reemplazado por hidrógeno. El mecanismo de la hidrodeshidratación térmica del tolueno implica probablemente varias reacciones en cadena, iniciadas por la formación de átomos de hidrógeno y radicales de bencilo. Estos son objeto de reacciones adicionales, y el tolueno original forma benceno y metano. Cuando la alimentación contiene alcohil-bencenos superiores, el grupo alcohilo es disociado o separado, y se combina con hidrógeno para formar el correspondiente alcano superior. Si el alcohil-benceno superior contiene varios grupos alcohilo, se forman los correspondientes alcanos, junto con benceno.

Como la reacción de hidrodeshidratación térmica es muy exotérmica, se desarrollan grandes cantidades de calor en el reactor. La presencia de parafinas pesadas y/o de alcohil-bencenos superiores en la alimentación a un reactor de hidrodeshidratación térmica, provoca un excesivo desarrollo de calor en el reactor debi-



do a la naturaleza exotérmica extremadamente alta de la descomposición o hidrocraqueo de las parafinas pesadas y/o de los alcanos producidos por la hidrodeshidratación térmica de alcohol-bencenos superiores. Esto hace que el reactor resulte difícil de hacer funcionar y de controlar, y hace al procedimiento de hidrodeshidratación térmica muy sensible a las fluctuaciones de las temperaturas de entrada, de las composiciones y de los caudales. Es decir, un ligero aumento de la temperatura de entrada y/o una disminución del caudal de la alimentación al reactor dan como resultado un aumento mucho mayor en la temperatura del fluido saliente del reactor.

Por las precedentes razones, los alcohol-bencenos superiores y las parafinas pesadas son eliminados o retirados normalmente de un material de alimentación hidrocarbonado, por ejemplo por extracción con disolvente, antes de que éste sea introducido en un reactor de hidrodeshidratación térmica. Sin embargo, los costos de inversión y de funcionamiento para eliminar los alcohol-bencenos superiores y las parafinas pesadas, con el fin de producir una alimentación de tolueno esencialmente puro, o de tolueno y benceno, son tales que sería económicamente deseable el que fuera posible hacer trabajar o funcionar de manera eficaz a un procedimiento de hidrodeshidratación térmica utilizando una alimentación que contuviese cantidades significativas de parafinas pesadas y/o alcohol-bencenos superiores.

Este invento crea un procedimiento para la hidrodeshidratación térmica de una alimentación hidrocarbonada que contiene cantidades significativas de



parafinas pesadas y/o de alcohol-bencenos superiores.

Además, este invento crea un tal procedimiento que da como resultado una aumentada selectividad para el benceno, y en que los reactores de hidrodeshilación térmica son menos sensibles a las fluctuaciones de las temperaturas de entrada, de las composiciones y de los caudales.

Estas y otras realizaciones se logran por la práctica de este invento, el cual comprende, brevemente, crear una mezcla gaseosa que comprende tolueno e hidrógeno. La mezcla gaseosa también puede contener xilenos., alcohol-bencenos superiores (es decir, en los que el grupo alcohol contiene dos o más átomos de carbono) y/o parafinas pesadas (es decir, que contienen seis o más átomos de carbono). Una porción de esta mezcla gaseosa es introducida en cada una de las zonas de una pluralidad de zonas de reacción conectadas en serie. Preferiblemente, se emplean tres zonas de reacción. En cada zona de reacción, la mezcla gaseosa es sometida a una temperatura de reacción entre aproximadamente 538 y 816°C. El fluido saliente de cada zona de reacción (con la excepción de la última zona de la serie), es hecho pasar de forma sucesiva a la siguiente zona de reacción de la serie. El fluido saliente de la última zona de reacción de la serie es transformado o tratado adicionalmente después de esto para recuperar el producto, benceno, desde el mismo, por técnicas conocidas. Se prefiere hacer pasar al fluido saliente de la última zona de reacción a un separador a alta presión, en el que es separado bajo alta presión en una fase líquida y en una fase gaseosa. Al me



nos una porción de la fase gaseosa procedente del separador a alta presión, que comprende principalmente metano e hidrógeno, es reciclada o recirculada entonces, y es combinada con la alimentación a cada una de las zonas de reacción. La fase líquida del separador a alta presión, que comprende principalmente benceno, es tratada o transformada adicionalmente para recuperar de la misma el deseado producto hidrodesalcoholado.

El invento será ilustrado adicionalmente con referencia a los dibujos anejos.

Refiriéndonos a los dibujos, el material de alimentación hidrocarbonado líquido de nueva aportación es alimentado en el sistema por medio de la conducción 11. La alimentación líquida comprende tolueno y puede contener parafinas pesadas y/o alcohol-bencenos superiores. Los alcohol-bencenos presentes en la alimentación pueden ser, por ejemplo, tolueno, meta-xileno, para-xileno, orto-xileno, xilenos mixtos, etilbenceno, propilbenceno, butilbenceno y otros alcohol-bencenos C_9 y C_{10} , y mezclas de cualquiera de éstos. Aunque, desde el punto de vista de hacer mínimo el consumo de hidrógeno, se prefieren alimentaciones que contienen la mayor proporción prácticamente posible de tolueno, los alcohol-bencenos superiores pueden estar presentes en la alimentación en cualquier proporción, con buenos resultados. Las parafinas pesadas que pueden estar presentes en la alimentación pueden ser, por ejemplo, hexanos, heptanos, octanos, nonanos, decanos, etc., y mezclas de los mismos. La alimentación hidrocarbonada contendrá comunmente de 4 a 12% en volumen de parafinas pesadas y, generalmente, de 6 a



10%. Como el procedimiento de este invento está diseñado específicamente para hidrodesalcoholar materiales de alimentación que contienen cantidades significativas de parafinas pesadas y/o de alcohol-bencenos superiores, se evitan los costos de inversión y de funcionamiento que se requieren normalmente para producir tolueno esencialmente puro.

La alimentación líquida a la conducción 11 es dividida en tres porciones. Una porción de la alimentación, que comprende aproximadamente 35% de la alimentación total, es hecha pasar a través de la conducción 12, a la conducción 13. Las otras dos porciones, que comprenden cada una aproximadamente 32,5% de la alimentación total, son hechas pasar, por las conducciones 14 y 16, a las conducciones 15 y 17, respectivamente.

Un gas de reposición que contiene hidrógeno a una presión elevada es introducido en el procedimiento por la conducción 18 que comunica con la conducción 13. La corriente gaseosa de hidrógeno de reposición no necesita ser hidrógeno puro. Puede contener entre aproximadamente 50 y 100% en volumen de hidrógeno y, preferiblemente, más de 85% de hidrógeno. El hidrógeno de reposición es alimentado al sistema con una velocidad o caudal de 62,3 a 124,6 metros cúbicos en condiciones normales por 100 litros de alimentación líquida de nueva aportación y, preferiblemente, de 71,2 a 97,9 metros cúbicos en condiciones normales.

El gas de recirculación que contiene hidrógeno, obtenido a partir de un separador a alta presión que se describe seguidamente de forma más completa, es -



introducido en las conducciones 13, 15 y 17 por la conducción 19. Aproximadamente el 50% del gas de recirculación total es introducido en la conducción 13, y el gas de recirculación remanente es dividido en partes iguales entre las conducciones 15 y 17. El gas de recirculación que contiene hidrógeno puede contener entre aproximadamente 35 y 70% en volumen de hidrógeno y, preferiblemente, entre aproximadamente 40 y 55%.

Las cantidades combinadas de hidrógeno - contenidas en la corriente de gas de reposición introducida por la conducción 18 y en el gas de recirculación introducido por la conducción 19, son tales que la proporción en moles de hidrógeno a hidrocarburo aromático en la conducción 13 se encuentra dentro del margen entre aproximadamente 1 y 25 y, preferiblemente, entre 2 y 15.

La corriente de alimentación de reaccionantes en la conducción 13, que comprende tolueno, parafinas pesadas y/o alcohol bencenos superiores, gas de reposición que contiene hidrógeno y gas de recirculación que contiene hidrógeno, puede ser calentada previamente en uno o más cambiadores de calor (no mostrados) en que el calor es suministrado por el fluido saliente caliente procedente de los reactores de hidrodeshidratación térmica. La corriente de reaccionantes es hecha pasar al calentador u horno 20 en que se efectúa el caldeo final de la corriente de alimentación de reaccionantes hasta la temperatura de reacción. La corriente de alimentación al reactor, calentada hasta la temperatura de reacción de aproximadamente 621°C en el calentador u horno 20, es hecha pasar entonces por la conducción 21 al primer reactor.



tor 22 que tiene un volumen de aproximadamente 31,8 metros cúbicos. El tiempo de permanencia nominal o tiempo de retención de la alimentación en este reactor es de aproximadamente 25 segundos. Se recupera un fluido saliente a una temperatura de aproximadamente 721°C en la parte superior del reactor 22 por la conducción 23.

La corriente de alimentación de reaccionantes de la conducción 15, que comprende alimentación hidrocarbonada y gas de recirculación que contiene hidrógeno, es hecha pasar a un calentador 24, en el que es calentada hasta una temperatura de aproximadamente 485°C. Entonces, la corriente es retirada del calentador 24 por medio de la conducción 25 y es introducida en la conducción 23, en la que es combinada con el fluido saliente procedente del reactor 22. Las corrientes combinadas de la conducción 23, que tienen una temperatura de aproximadamente 657°C, son hechas pasar al segundo reactor 26 -- que tiene un volumen de aproximadamente 17,7 metros cúbicos. El tiempo de permanencia nominal o tiempo de retención de la alimentación en este reactor es de aproximadamente 11 segundos. Se recupera un fluido saliente a una temperatura de aproximadamente 721°C en la parte superior del reactor 26, por la conducción 27.

La corriente de la conducción 17, que comprende alimentación hidrocarbonada y gas de recirculación, es hecha pasar a un calentador 28 en el que es calentada hasta una temperatura de aproximadamente 454°C. La corriente calentada es retirada del calentador 28 por la conducción 29 y es combinada con el fluido saliente del reactor 26 en la conducción 27. Las corrientes combinadas, que -



18

tienen una temperatura de aproximadamente 668°C, son introducidas en el tercer reactor 30. Este reactor tiene un volumen de aproximadamente 24 metros cúbicos y el tiempo de permanencia nominal o tiempo de retención de la alimentación en este reactor es de aproximadamente 13 segundos.

Las reacciones de hidrodeshidratación térmica que tienen lugar en los reactores 22, 26 y 30 se conducen a temperaturas entre aproximadamente 538 y 816°C, y a presiones entre aproximadamente 21 y 70 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, con un tiempo total de contacto o de permanencia de los reaccionantes en los reactores entre aproximadamente 10 y 200 segundos. En una realización preferida de este invento, las reacciones se conducen a temperaturas entre aproximadamente 593 y 732°C, y a presiones entre aproximadamente 28 y 42 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, durante aproximadamente 30 a 70 segundos.

Aunque los calentadores 20, 24 y 28 han sido ilustrados como unidades separadas, se sobrentenderá que el invento no está limitado a esto. El caldeo requerido de las corrientes puede efectuarse en un único calentador que comprenda, si se desea, tres serpentines separados.

La gran cantidad de gas de recirculación que está presente en los reactores de hidrodeshidratación térmica (aproximadamente el doble de la que se utiliza normalmente en un procedimiento convencional de hidrodeshidratación térmica), actúa como un sumidero o dissipador de calor para eliminar el calor extra o adicional



generado, y de esta manera hace mínimo el aumento de temperatura en los recipientes de reacción, que tendría lugar de lo contrario, debido a la excesiva cantidad de calor liberado durante el hidrocraqueo, o craqueo con hidrógeno, de las parafinas pesadas presentes. Se ha creado de esta manera un menor aumento de temperatura a través de los reactores lo que da como resultado una baja sensibilidad del procedimiento. La sensibilidad es definida como el cambio del estado de regimen de la temperatura de salida del reactor, para un cambio de una unidad en la temperatura de entrada.

Un fluido saliente a una temperatura de aproximadamente 721°C es recuperado de la parte superior del reactor 30 por la conducción 31. Este fluido saliente no contiene parafinas pesadas que contaminan el producto de benceno, simplificando de esta manera la recuperación del producto de benceno. Además, no están presentes sustancialmente en el fluido saliente alcohol-bencenos más pesados que el tolueno.

El gran volumen de gas de recirculación en la alimentación a los reactores de hidrodeshidratación térmica dan como resultado el que se retire un mayor volumen de fluido saliente del reactor 30 que en los procedimientos convencionales de hidrodeshidratación térmica. Como el fluido saliente contiene una gran cantidad de calor, es conveniente recuperar este calor; por ejemplo, hacerlo pasar por la conducción 31 al generador de vapor de agua 32. Por lo tanto, la práctica de este invento hace posible recuperar mayores cantidades de calor en la forma de vapor de agua que en los procedimientos



convencionales de hidrodeshalcolación térmica.

El fluido saliente es hecho pasar entonces desde el generador de vapor de agua 32, por la conducción 33 a través de refrigerantes apropiados (no mostrados), a un separador a alta presión 34, mantenido a una presión de aproximadamente 28 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos, y a una temperatura de aproximadamente 38°C. En el separador a alta presión 34, se separa una corriente en forma de vapor, que comprende hidrógeno, metano y una pequeña cantidad de producto bencénico arrastrado, a partir de una corriente principal de producto líquido de benceno. Al menos una porción de la corriente en forma de vapor es retirada del separador 34 por las conducciones 19 y 35, y es recirculada a la alimentación para los reactores, tal como se ha descrito anteriormente. Cualquier porción de la corriente en forma de vapor que no sea recirculada es hecha pasar a través de la conducción 36, y puede ser tratada adicionalmente para obtener la máxima recuperación de material de producto de benceno arrastrado, por técnicas conocidas.

La corriente líquida separada en el separador a alta presión 34, y que contiene principalmente benceno y algo de tolueno que no ha sido convertido, es retirada y hecha pasar por la conducción 37 a un aparato fraccionador (no mostrado), en que el producto de benceno es purificado y recuperado. El tolueno que no ha sido convertido es retirado del fraccionador y es recirculado por la conducción 38 a la alimentación en la conducción 38 a la alimentación en la conducción 13.



El procedimiento de este invento da como resultado mayores selectividades para el benceno, con una proporción dada de hidrógeno a alimentación hidrocarbónica, que los procedimientos convencionales de hidrodeshalcolación térmica, y también da como resultado menores exigencias de volumen de reactor con el fin de obtener una conversión dada por ciclo de la alimentación de alcohol-benceno.

Con el fin de simplificar la descripción de este invento, se han omitido numerosas etapas u operaciones que son convencionales en un procedimiento de hidrodeshalcolación térmica. Dichas operaciones o etapas incluyen operaciones tales como el intercambio de calor entre el fluido saliente caliente y la alimentación, el enfriamiento del fluido saliente, la separación, el fraccionamiento, etc. Una descripción más detallada de dichas otras operaciones está incluida en la solicitud número 342.000, presentada el 19 de Junio de 1967, cuya descripción o memoria está incorporada aquí como referencia.

La práctica de este invento permite la utilización de una alimentación que contiene parafinas pesadas y/o alcohol-bencenos superiores en un procedimiento de hidrodeshalcolación térmica. También da como resultado una mejora de la selectividad para el benceno, menos elevación de temperatura a través de los reactores, y menos sensibilidad de los reactores a las fluctuaciones de las temperaturas de entrada, de las composiciones y de los caudales.

El siguiente ejemplo ilustra este invento.

Ejemplo.- Este ejemplo emplea el procedi



miento y aparatos que se ilustran en los dibujos y se describen anteriormente. Una alimentación hidrocarbonada líquida, que tiene el contenido indicado en la tabla siguiente, es alimentada a tres reactores conectados en serie, tal como se describen anteriormente, con una velocidad o caudal de 566 moles por hora. Cada reactor es hecho funcionar a una presión de 35 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos. El gas de recirculación procedente del separador a alta presión es combinado con la alimentación a cada uno de los tres reactores, tal como se describe anteriormente, con una velocidad o caudal total de 2.471 moles por hora. El volumen combinado de los reactores es de 73,6 metros cúbicos. La proporción en moles de hidrógeno a hidrocarburo aromático, en la entrada de cada uno de los tres reactores, es, respectivamente, de 12,22, 7,19 y 5,06. Se obtiene una conversión de 94% por ciclo en la reacción de hidrodeshidratación térmica, con una selectividad para el benceno de 93,5% en moles.

T A B L A

20 Composición de la alimentación líquida, % en volumen

C ₆	Benceno	0,21
C ₇	Tolueno	26,42
C ₈	Alcoholbencenos	32,78
C ₉	Alcoholbencenos	28,58
25 C ₁₀	Alcoholbencenos	3,17
C ₈₋₁₂ *	Parafinas	8,84
		<hr/> 100,00



* Distribución aproximada: $C_8 = 40\%$, $C_9 = 30\%$, $C_{10} = 20\%$,
 $C_{11} = 7\%$, $C_{12} = 3\%$

Con fines de comparación, un procedimiento convencional de hidrodesalcoholación térmica es conducido bajo condiciones de trabajo similares. Un material de alimentación hidrocarbonado líquido, que contiene aproximadamente la misma distribución de compuestos aromáticos que antes, y aproximadamente 2% en volumen de parafinas C_{7-9} mixtas, es alimentado a un único reactor de hidrodesalcoholación térmica a una velocidad o caudal de 520 moles por hora, junto con 1.200 moles por hora de gas de recirculación. La proporción en moles de hidrógeno a hidrocarburo aromático en la alimentación a la entrada del reactor es de 5,0. El reactor tiene un volumen de 73,6 metros cúbicos. El reactor es hecho trabajar o funcionar con una temperatura de entrada de aproximadamente 599°C, y a una presión de 35 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos. El tiempo nominal de permanencia o tiempo de retención en el reactor es de aproximadamente 65 segundos. El fluido saliente es retirado del reactor a una temperatura de aproximadamente 721°C. La conversión de compuestos aromáticos en la alimentación es de aproximadamente 90% por ciclo, y la selectividad para el benceno es de 92% en moles.

La cantidad de gas de recirculación por mol de alimentación de nueva aportación, que se emplea en la alimentación del ejemplo de este invento, es de 2,2 veces la del gas de recirculación contenido en la alimentación del ejemplo comparativo. Se observará que el pro-



cedimiento de este invento da como resultado una mayor conversión por ciclo y una selectividad mejorada con relación a la obtenida por un procedimiento convencional de hidrodeshilación térmica.

5 Un procedimiento convencional de hidrodeshilación térmica no puede ser comparado con el procedimiento de este invento con alimentaciones que contienen más de aproximadamente 2% en peso de parafinas pesadas, ya que un procedimiento convencional de hidrodeshilación térmica no puede hacer frente al excesivo calor que se desprende con el hidrocraqueo de mayores cantidades de parafinas más pesadas.

10

Evidentemente, se pueden efectuar muchas modificaciones y variaciones del invento, tal como se describe anteriormente, sin apartarse del mismo.

15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de Noviembre de 1966, bajo el número 596.158, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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:

5 1.- Un procedimiento para la hidrodeshidratación térmica de tolueno, en que se crea o dispone una mezcla gaseosa de hidrógeno y un material de alimentación hidrocarbonado que comprende tolueno; una porción de dicha mezcla gaseosa es introducida separadamente en cada zona de una pluralidad de zonas de reacción conectadas en serie, en la que es sometida a una temperatura de reacción entre aproximadamente 538 y 616°C; el fluido saliente es hecho pasar sucesivamente desde una zona de reacción hasta la siguiente zona de reacción de la serie; el fluido saliente es retirado de la última zona de reacción de la serie y los productos hidrodeshidratados son recuperados del mismo.

15 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicho fluido saliente de la última zona de reacción de la serie es separado bajo alta presión en una fase líquida y en una fase gaseosa, y al menos una porción de la fase gaseosa es recirculada y combinada con la alimentación a cada una de dichas zonas de reacción.

20 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que la reacción de hidrodeshidratación térmica se conduce en tres zonas de reacción conectadas en serie.

25 4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que dicha reacción de hidrodeshidratación térmica se conduce a una presión entre aproximadamente 21 y 70 kilogramos por

30



chas tres zonas de reacción.

10.- Un procedimiento para la hidrodesealcohilación térmica de tolueno.

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

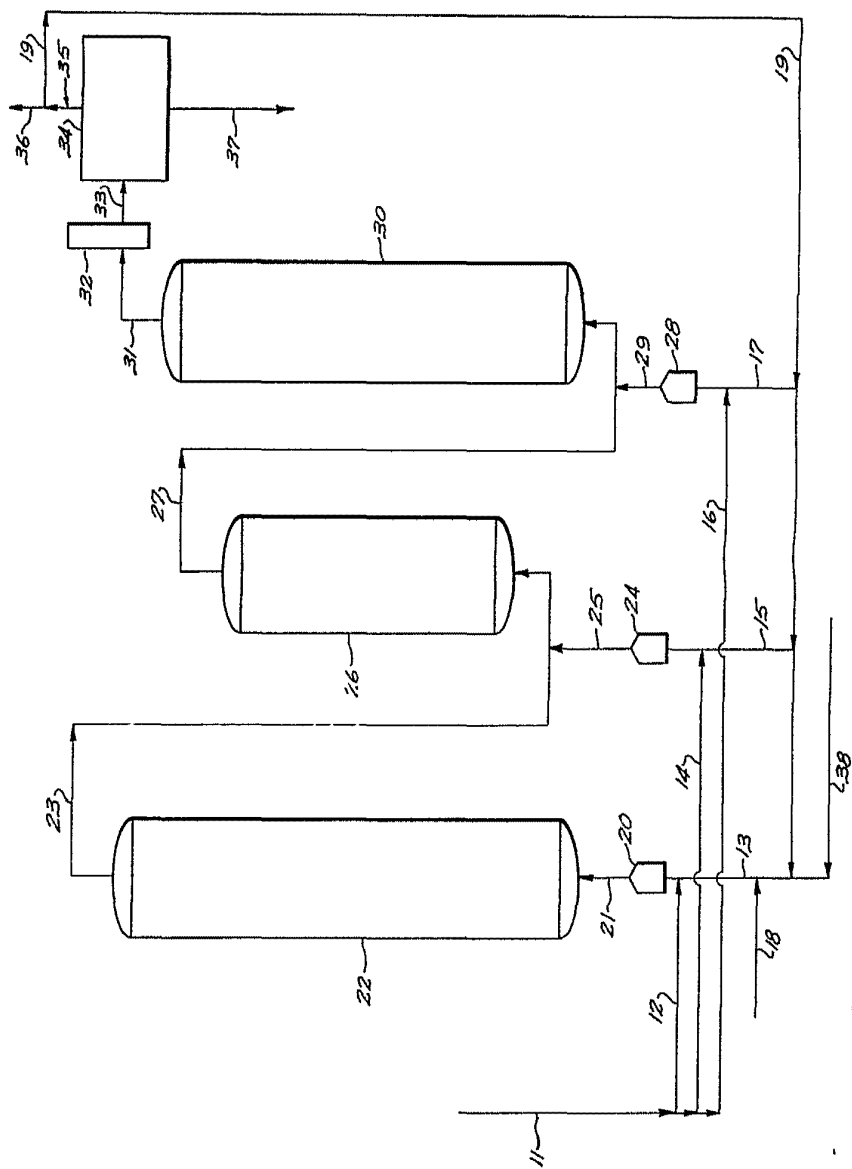
Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

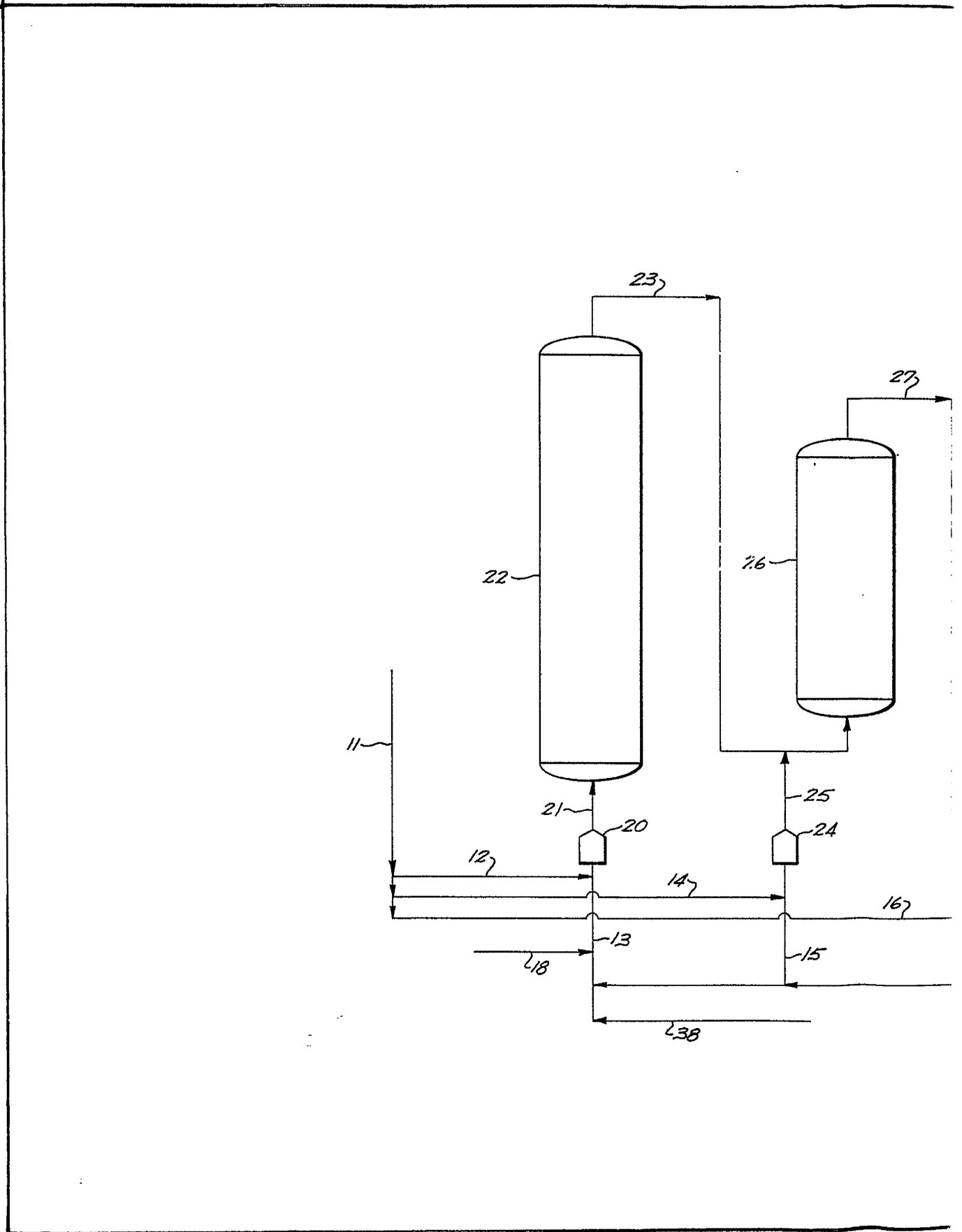
Madrid, 18 ENE 1968

Alberto de Elzaburu
P. S. de



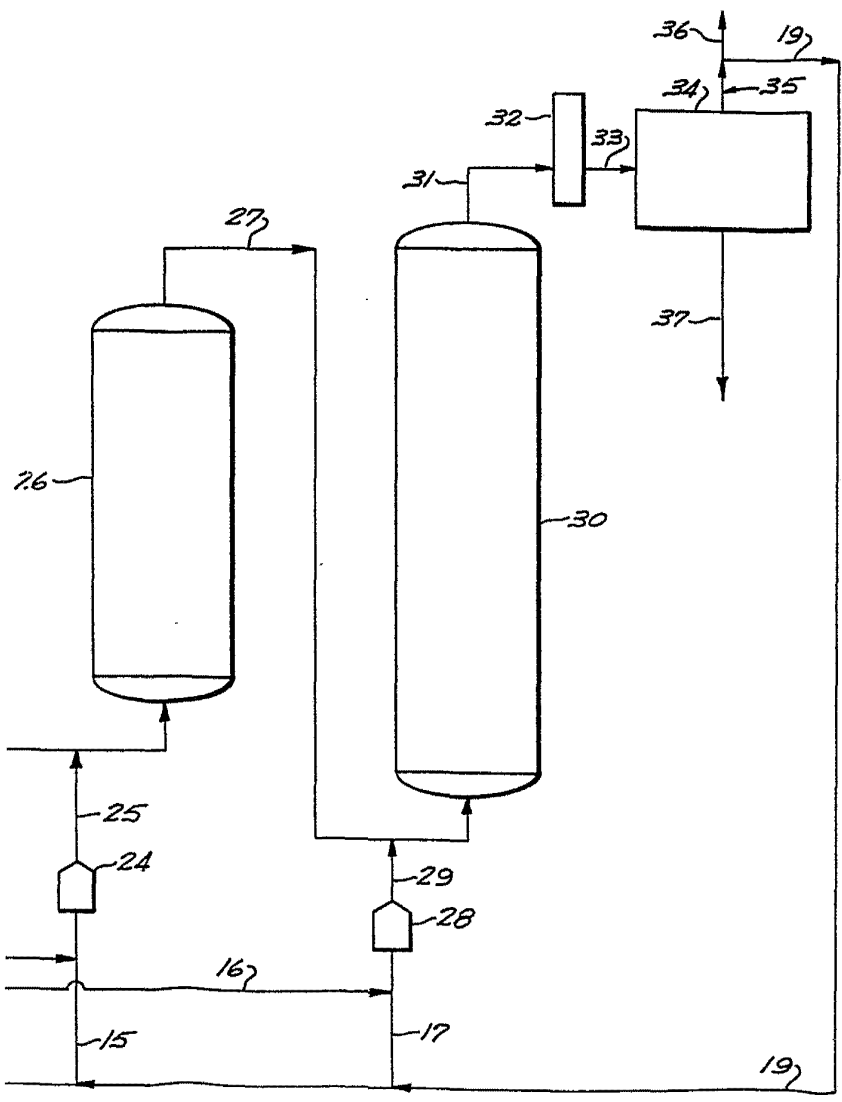
Handwritten signature or initials in the top right corner of the page.





SP 11

P36852



Handwritten signature or mark