

5



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK,

N.Y. 10017, Estados Unidos.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE BENCENO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 636.359 del 5.5.67

NK/



1 Este invento se refiere a la preparación de un compuesto aromático. Más especialmente, este invento se refiere a la preparación de benceno a partir de un alquilbenceno, por ejemplo tolueno.

5 En términos generales, existen dos métodos que son comercialmente adecuados para la preparación de benceno a partir de tolueno, a saber el método catalítico y el método térmico. El método térmico se realiza haciendo pasar una mezcla de hidrógeno y tolueno al calentador para elevar la temperatura de las sustancias reaccionantes entre 1100 y 1500°F (593 y 815°C) aproximadamente. Las sustancias reaccionantes así calentadas se pasan a continuación a un reactor en el que la presión sobre dichas sustancias se mantienen dentro de un amplio intervalo, generalmente entre unas 300 y 1000 psig (21,1 y 70,3 kg/cm²). El hidrógeno se encuentra presente como mínimo en cantidad estequiométrica, aunque en la práctica comercial se ha encontrado que para impedir la carbonización o descomposición del metano así formado a cok, la relación de hidrógeno a tolueno debe ser notablemente superior a la correspondiente a la cantidad estequiométrica. En general, es adecuada una relación molar de hidrógeno a tolueno comprendida entre 2 y 12, especialmente entre 4 y 6. En el reactor, las sustancias reaccionantes se enfrían en diversos lugares, después de la reacción con hidrógeno, para mantener el control de la reacción ya que ésta es extraordinariamente exotérmica y sensible a la temperatura y una temperatura superior a la deseada y una adición de calor indebida a las sustancias reaccionantes podría producir la formación de cok o el craqueo del benceno así formado a compuestos alifáticos menos deseables, con la consiguiente pér-

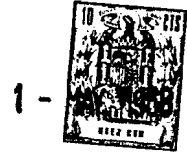
10

15

20

25

30



1 dida de benceno. Las sustancias reaccionantes se sacan del
reactor y se procesan en la forma habitual. La selectividad
de la reacción es del orden de 90-98, es decir los moles de
benceno recuperados guardan una relación con los moles de
5 tolueno desaparecidos de alrededor de 90-98 %. La selecti-
vidad está expresada como el número de moles de benceno re-
cuperados sobre el número de moles de tolueno que desapare-
cen en el proceso multiplicado por 100.

10 En las operaciones comerciales se forman inevitable-
mente pequeñas cantidades de compuestos aromáticos pesados
tales como xilenos, bifenilo, metilbifenilo y compuestos de
anillos múltiples más pesados. No obstante, los bifenilos
son reciclados de acuerdo con la patente estadounidense
2.929.775 después de separarlos del benceno. La masa de bi-
15 fenilos es reciclada después de separar una pequeña corrien-
te de desecho de los compuestos aromáticos más pesados que
se separan por ejemplo por destilación. El reciclado de los
bifenilos retrasa la formación de bifenilos adicionales por
la ley de la acción de masas y de esta forma pueden ser uti-
lizados con ventaja. Los xilenos formados también pueden
20 ser reciclados de forma similar o bien pueden ser extraídos
para otros usos.

25 El hidrógeno gaseoso que no ha reaccionado es también
recuperado y reciclado a la reacción ya sea con la alimenta-
ción de tolueno en la entrada del calentador o como gas de
enfriamiento en la zona de reacción. El tolueno que no ha
reaccionado proporcionado por el proceso también puede ser
reciclado mezclándolo con la alimentación de tolueno nuevo
o con el reciclado de bifenilo.

30 Aunque la reacción prosigue hasta que se ha completado



1 - MAY 1960

1 en un alto porcentaje en comparación con muchas reacciones
químicas orgánicas, para ser comercialmente factible la
selectividad debe ser lo más alta posible, preferiblemente
5 mayor de 95, ya que los productos de degradación tienen po-
co valor en relación con el valor de la alimentación de to-
lueno o del benceno producido. Como la reacción es muy exo-
térmica y las temperaturas excesivas perjudican a la selec-
tividad, es muy conveniente proporcionar un procedimiento
que controle la entrada de calor a las sustancias reaccionan-
10 tes, suprima la formación de gas y de cok y reduzca al míni-
mo la producción de compuestos aromáticos pesados indesea-
bles. Un procedimiento de este tipo, para ser económicamen-
te valioso, debe ser realizado en los aparatos actuales o en
aparatos de fácil construcción sin necesidad de emplear mé-
15 todos no factibles económicamente para limitar o controlar
la temperatura en toda la zona de reacción. Hasta ahora, la
mayor parte de las reacciones de desalquilación térmica se
han realizado generalmente en un equipo que presenta una o
más características costosas.

20 Este invento proporciona un procedimiento para la hi-
drodesalquilación térmica de un compuesto aromático, tal co-
mo el tolueno o el xileno. Proporciona un procedimiento co-
mercialmente factible para la producción de benceno a par-
tir de tolueno, con una gran selectividad de reacción y por
25 lo tanto reduce al mínimo la producción de compuestos aromá-
ticos pesados, indeseables, como productos secundarios.

Este invento considera un procedimiento para la pro-
ducción de benceno a partir de tolueno, xileno o etilbence-
no, que consiste en:

30 1. Pasar tolueno, xileno o etilbenceno e hidrógeno a



1 - PA

1 través de una zona de calefacción, tal como un calentador
tubular encendido, en el que las sustancias reaccionantes
adquieren una temperatura ligeramente superior a la nece-
saria para iniciar la reacción. Esta temperatura de inicia-
5 ción se encuentra normalmente en el intervalo de 1150° a
1300°F (621° a 704°C). La inversión en el calentador pue-
de ser reducida empleando unos flujos mayores de los norma-
les, tales como 12.000 a 20.000 BTU/hora/ft² (BTU signifi-
ca British Thermal Units) (3260 a 5430 cal/hora/cm²).

10 2. Pasar la mezcla de reacción a través de una segunda
zona de reacción caliente, con un flujo de calor aplicado
a los tubos calentadores que contienen la mezcla de reac-
ción comprendido entre 180 y 280 BTU/mol-lb/seg (100 y
156 cal/mol-g/seg) durante un periodo comprendido entre
15 2,0 y 4,0 segundos, para aumentar la temperatura de la mez-
cla de reacción hasta 1325-1425°F (718-774°C); y después
enfriando la mezcla de reacción con hidrógeno frío a una
temperatura comprendida entre 1250 y 1350°F (677 y 732°C).

20 3. Pasar la mezcla de reacción a través de una tercera
zona de reacción caliente, con un flujo de calor aplicado
a los tubos calentadores que contienen la mezcla de reac-
ción comprendido entre 250 y 350 BTU/mol-lb/seg (139 y
195 cal/mol-g/seg), durante un periodo comprendido entre
3,5 y 5,0 segundos; y enfriar la mezcla de reacción con
25 hidrógeno frío en uno o más puntos dentro de la zona en la
medida necesaria para mantener la temperatura entre 1250°
y 1425°F (177 y 774°C).

4. Sacar la mezcla de reacción de la tercera zona de
reacción caliente, enfriar y recuperar el benceno.

30 Preferiblemente la relación molar de hidrógeno a to-



1 lueno, xileno o etilbenceno, a la que nos referiremos en
adelante como relación molar de hidrógeno a tolueno, en la
alimentación a la primera zona de reacción está comprendida
entre 4 y 6, especialmente 5, y las sustancias reaccionan-
5 tes se calientan entre 1200 y 1250°F (649 y 677°C). De pre-
ferencia el flujo de calor aplicado a los tubos calentado-
res que contienen la mezcla de reacción en la segunda zona
de reacción caliente está comprendido entre 200 y 260 BTU/
mol-lb/seg (111 y 145 cal/mol-g/seg), la duración del paso
10 de la mezcla de reacción a través de la segunda zona de
reacción caliente está comprendida entre 2,7 y 3,3 segun-
dos y la temperatura de la mezcla de reacción en la segunda
zona de reacción caliente está comprendida entre 1350 y
1400°F (732 y 760°C). Todavía se prefiere mejor que el flu-
15 jo de calor aplicado a los tubos calentadores que contienen
la mezcla de reacción en la tercera zona de reacción calien-
te esté comprendido entre 280 y 330 BTU/mol-lb/seg (156 y
183 cal/mol-g/seg), la duración del paso de la mezcla de
reacción a través de la tercera zona de reacción caliente
20 esté comprendida entre 3,7 y 4,3 segundos y las temperatu-
ras de la zona de reacción no pase de 1400°F (760°C). Lo
más adecuado es que el gas contenga de 40 a 100 % en volu-
men de hidrógeno, normalmente de 75 a 85 %.

25 Para ilustrar con más detalle la naturaleza de este
invento y la forma de ponerlo en práctica, nos referiremos
al diagrama de flujo simplificado que se incluye en esta
memoria, que ilustra un método de practicar el invento.

30 La alimentación de tolueno nuevo entra en el conduc-
to 2 y pasa a la torre de absorción 4 de gas de reciclado
en la que se admite un gas de reciclado rico en hidrógeno



1 procedente del conducto 6. Una parte del tolueno es utiliza-
zada como fluido de barrido y entra en la torre de absor-
ción 4 de gas de reciclado a través del conducto 88, mien-
tras que el resto entra a través del conducto 3. El gas ri-
co en hidrógeno procede de una fuente adecuadamente situa-
5 da en otra zona de, por ejemplo, la planta de refino de pe-
tróleo, tal como la unidad de reformación catalítica. El
gas que contiene el hidrógeno procedente de la unidad re-
formadora o similar entra en el conducto 8 de alimentación
de hidrógeno y pasa a la unidad 10 de purificación criogé-
10 nica de hidrógeno a través del conducto 90. El gas recicla-
do que contiene una pequeña cantidad de vapor de benceno se
pone en contacto en contracorriente con la porción del to-
lueno que entra en la torre de absorción 4 de gas de reci-
15 clado a través del conducto 88, barriendo con ello el gas
y preparándolo para la purificación criogénica. Esto reduce
la concentración de benceno de elevado punto de congelación
de forma que existe una relación de tolueno de bajo punto
de congelación a benceno de elevado punto de congelación
20 suficiente para impedir la congelación del equipo criogénico.
El gas barrido es dirigido a la unidad de purificación de
hidrógeno a través del conducto 90. Cualquier líquido hidro-
carbonado recuperado en la unidad de purificación de hidró-
geno puede ser dirigido a las instalaciones de fracciona-
25 miento secundarias en el conducto 12. La corriente de meta-
no de desecho que contiene pequeñas cantidades de hidróge-
no y parafinas ligeras abandonan la unidad de purificación
de hidrógeno 10 y pasa al conducto colector de gas combus-
tible 14. El hidrógeno purificado abandona la unidad de pu-
rificación de hidrógeno 10 a través del conducto 16 y pasa
30



1 al conducto 18 donde se mezcla con cualquier gas de reci-
clado que no haya pasado por la unidad de purificación de
hidrógeno. Entonces el hidrógeno, etc., pasa a un compresor
26 y continúa por el conducto 28. Este último alimenta el
5 conducto 31 de hidrógeno reciclado, así como los conductos
34 y 36 de enfriamiento y el conducto 32 de equilibrado de
la presión.

También se introduce en la torre de absorción 4 de gas
reciclado, a través de los conductos 38 y 3, una corriente
10 reciclada que puede contener la totalidad o parte del to-
lueno y de los bifenilos separados del benceno producido
en la sección de fraccionamiento 82. En la sección inferior
de la torre de absorción 4 del gas de reciclado, la alimen-
tación nueva y el tolueno reciclado, el bifenilo reciclado,
15 el benceno liberado del gas reciclado, el hidrógeno disuelto
y las parafinas ligeras se combinan y pasan al conducto 42.
Una cantidad de hidrógeno procedente del conducto de hidró-
geno 31 es admitida en el conducto 42 en cantidad suficien-
te para ajustar la relación de hidrógeno a tolueno entre 4
20 y 6, por ejemplo. El hidrógeno está presente en la corrien-
te gaseosa procedente del conducto 31 en un porcentaje en
volumen comprendido entre 40 y 100 %. La mezcla de reacción
continúa a través del cambiador de calor 46 en el conducto
42 y cambia calor con la mezcla de reacción efluyente que
25 abandona la caldera de calor desperdiciado 54 en el conduc-
to 48. A continuación las sustancias reaccionantes parcial-
mente precalentadas pasan a través del conducto 50 hasta
la sección de convección 52 que también sirve como economi-
zador. La mezcla de reacción precalentada en el conducto 50
30 entra después en la célula de calor radiante A de la calde-



1 ra encendida 40. En la célula A las sustancias reaccionan-
tes se calientan hasta una temperatura ligeramente superior
a la temperatura umbral de reacción, es decir, entre 1150 y
5 1300°F (621 y 704°C), preferiblemente entre 1200 y 1250°F
(649 y 677°C). Las sustancias reaccionantes calientes en
el conducto 50 salen después de la célula A y pasan a tra-
vés de la célula B dentro del conducto 53. El flujo de ca-
lor aplicado a los tubos calentadores que contienen la mez-
cla de reacción en la célula B se mantiene cuidadosamente
10 entre 200 y 260 BTU/mol-lb/seg (111 y 145 cal/mol-g/seg),
preferiblemente entre 220 y 240 BTU/mol-lb/seg (122 y
133 cal/mol-g/seg) y la duración del paso está comprendida
entre 2 y 4 segundos, preferiblemente alrededor de 3 segun-
dos. La temperatura resultante de la mezcla de reacción en
15 el conducto 53 en la célula B es de 1325-1425°F (718-774°C).
Al salir de la célula B, la mezcla de reacción dentro del
conducto 53 es enfriada con hidrógeno frío que entra a tra-
vés del conducto 36 hasta una temperatura de 1250-1350°F
(677-732°C) aproximadamente. La mezcla de reacción así en-
20 friada pasa después a la célula C donde es mantenida cuida-
dosamente a una temperatura comprendida entre 1250 y 1425°F
(677 y 774°C) mediante la aplicación de un flujo de calor
a los tubos calentadores que contienen la mezcla de reac-
ción en la célula C comprendido entre 290 y 310 BTU/mol-lb/
25 seg (161 y 172 cal/mol-g/seg) y la duración del paso de la
mezcla de reacción se proyecta para que sea aproximadamen-
te 4 segundos. Hacia la mitad del periodo de paso de la mez-
cla de reacción a través de la célula C del calentador 40,
se admite en el conducto 53, a través del conducto 34, un
30 hidrógeno gaseoso de enfriamiento suficiente para contro-



1 lar la temperatura de salida del calentador en el valor deseado de 1350 a 1400°F (732 a 760°C), preferiblemente en
2 1375°F (746°C). La mezcla de reacción efluyente pasa después al conducto 48 donde se mezcla con el hidrógeno introducido desde el conducto 32 equilibrador de la presión. La
5 temperatura de la mezcla de reacción así enfriada estará comprendida normalmente entre 1260 y 1325°F (682 y 718°C), generalmente alrededor de 1285°F (696°C). La mezcla de reacción efluyente que ahora contiene un gran porcentaje del
10 producto, es decir, de benceno, pasa a través de la caldera de calor desperdiciado 54 y después pasa por el cambiador de calor 46, enfriándose con ello la mezcla de reacción efluyente y calentándose la mezcla de reacción del conducto 42 en su camino hacia el calentador 40. A continuación
15 la mezcla de reacción efluyente pasa a través de un refrigerante de aire 56 y después a través de otro refrigerante 58, entrando finalmente en el tambor de evaporación instantánea 60. La mezcla de reacción efluyente se separa allí y la porción líquida que contiene benceno, tolueno sin
20 reaccionar, una pequeña cantidad de xilenos, bifenilos y algunos otros productos aromáticos pesados, pasa al conducto 62 como colas y entra en el fraccionador de producto 64. El gas de evaporación instantánea que contiene hidrógeno, metano y pequeñas cantidades de parafinas ligeras, tales
25 como etano, sale por la parte superior del tambor de evaporación instantánea 60 al conducto 66. El conducto 66 se divide en los conductos 6 y 70. El conducto 6 lleva el gas evaporado desde el conducto 66 a la torre de absorción de gas reciclado 4 para separar el benceno y dirigir a continuación a la unidad de purificación de hidrógeno 10. La
30



1 -

1 velocidad del gas de evaporación instantánea a través del
conducto 6 se ajusta en la forma necesaria para permitir
que la velocidad de expulsión del metano de la unidad de
purificación de hidrógeno mantenga el contenido de metano
5 del gas reciclado dentro del intervalo de operación desea-
do. El gas de evaporación instantánea en exceso pasa a tra-
vés del conducto de derivación 70 de la unidad de purifica-
ción de hidrógeno y se une al conducto 16 procedente de la
unidad de purificación de hidrógeno 10. Esta mezcla gaseosa
10 reciclada de gas de evaporación instantánea e hidrógeno pu-
rificado continúa hasta el compresor de reciclado 26 en el
conducto 18 y es procesada de acuerdo con la descripción
anterior. Los hidrocarburos líquidos que entran en el sepa-
rador de producto 64 sufren una nueva separación para eli-
15 minar el hidrógeno disuelto y los hidrocarburos normalmen-
te gaseosos como el metano y el etano. Los gases que salen
del separador abandonan el separador de producto 64 por el
conducto 72 y son dirigidos hacia el sistema de gas combus-
tible.

20 El benceno que contiene los hidrocarburos aromáticos
más pesados antes mencionados sale por la parte inferior
del separador de producto 64 al conducto 74, a través del
refrigerante 76 y hasta el conducto 80. Los productos aro-
máticos líquidos son entonces tratados adecuadamente con
25 arcilla en una vasija de tratamiento 81 que emplea arcilla
atapulgita y después son dirigidos hacia la sección de frac-
cionamiento 82 en la que el benceno producto se separa de
los aromáticos de punto de ebullición más alto por fraccio-
namiento convencional. A continuación el benceno es extraí-
do como fracción líquida en el conducto 87 para posterior
30



1 procesado, etc., o para su distribución. El tolueno se sa-
ca como fracción líquida y se recicla en el conducto 83 al
conducto 2 de alimentación de tolueno. Una fracción de bife-
nilos rica en bifenilo y metilbifenilo se extrae como frac-
5 ción vaporizada, se condensa pasándolo a través del conden-
sador 85 y se recicla por los conductos 38 y 3 a la torre
de absorción 4 de gas de reciclado. Es conveniente inyectar
suficiente tolueno a través del conducto 84 en el vapor de
bifenilos para impedir la solidificación de este material
10 de elevado punto de fusión cuando se enfría. Las colas que
contienen productos aromáticos más pesados se sacan como
corriente de cola de la torre. Como se ha indicado más arri-
ba, la presencia de bifenilos en la mezcla de reacción re-
trasa la formación de nuevos bifenilos y por consiguiente
15 contribuye a aumentar la selectividad de la reacción y la
eficiencia del proceso global. Los bifenilos son recicla-
dos continuamente junto con el tolueno. No es necesario
añadir bifenilos nuevos, ni se añaden, a la mezcla de reac-
ción durante el proceso. Haciéndolo así, solamente se obtie-
ne una pequeña producción neta de productos aromáticos pe-
20 sados. Los productos aromáticos pesados son desechados en
el conducto 89 como colas de la torre de fraccionamiento 82.

25 El vapor de agua producido por el intercambio de ca-
lor en la caldera 54 de calor desechado pasa a través del
conducto 86 en forma de vapor a gran presión y puede ser
utilizado apropiadamente para proporcionar energía mecáni-
ca en otra zona de la planta, etc. El agua de alimentación
de la caldera entra en la caldera 54 de calor desechado a
través del conducto de entrada 55.

30 Puede obtenerse una selectividad superior a 95 sin



1 -

1 utilizar un aparato que suponga una inversión inicial de ca
pital elevada. El calentador 40 encendido, en el que la re-
lación de longitud a diámetro es alta, provisto de los pun-
tos únicos de enfriamiento doble descritos, proporciona
5 fácilmente el gradiente de temperatura deseado y el gradien
te de flujo de calor para controlar la reacción altamente
exotérmica, suprime la formación de cok y reduce al mínimo
la pérdida de benceno en reacciones no selectivas.

10 Debe tenerse en cuenta que en la realización del proceso
de este invento, la observación de algunos de los paráme-
tros antes establecidos es más importante que la de otros.
Por ejemplo, el flujo de calor y el tiempo de permanencia
en la célula A del calentador encendido 40 no son críticos
ya que la reacción está produciéndose solamente a pequeña
15 velocidad a las temperaturas bajas preferidas establecidas
en la célula A. Sin embargo, la temperatura de salida re-
sultante de la célula A debe ser controlada cuidadosamente
puesto que es también la temperatura de entrada en la célu-
la B.

20 Las mayores velocidades de reacción se producen en la
última porción de la célula B. Aunque las temperaturas no
son más altas en la célula B que en la célula C, las concen-
traciones de sustancias reaccionantes son más elevadas y
las velocidades resultantes de formación de benceno y de
desprendimiento de calor exotérmico son máximas en la cé-
25 lula B. Son importantes las grandes velocidades de reacción
controladas en la célula B. Más del 50 % de la conversión
total de tolueno en la unidad se produce en la célula B en
un volumen de tubo calentador equivalente a un tiempo de
30 permanencia de 2 a 4 segundos solamente.



1 El flujo de calor suministrado a la célula B y el tiempo de permanencia dentro de los tubos de la misma deben ser controlados cuidadosamente. Si la temperatura es superior a
5 unos 1450°F (788°C), entonces a presiones de 500 a 1200 psig (35 a 84 kg/cm²), especialmente 700-800 psig (49-56 kg/cm²), se producen reacciones indeseables que son la causa de la descomposición no selectiva del benceno y/o del tolueno o contribuyen a ello. Debe observarse que al establecer la temperatura que ha de ser el límite superior para la calefacción
10 de la célula B, es indiferente si esta temperatura es debida al calor suministrado por las propias reacciones exotérmicas o al calor suministrado desde una fuente independiente. A la salida de esta segunda zona de calefacción se añade una corriente de enfriamiento continua para controlar positivamente la velocidad de reacción y evitar unas temperaturas
15 excesivas que podrían dar lugar a reacciones no selectivas. Para un volumen dado del tubo de la célula B, la temperatura de entrada y el flujo de calor suministrado deben ser controlados cuidadosamente para limitar la temperatura de salida de la célula B a un valor inferior a 1450°F (788°C),
20 preferiblemente 1350-1400°F (732-760°C). El hidrógeno frío de enfriamiento se introduce a través del conducto 36. La adición de hidrógeno en una etapa anterior, por ejemplo durante su paso a través de la segunda zona de reacción caliente, es decir después de haber transcurrido alrededor de
25 la tercera parte del tiempo de paso, es una alternativa adecuada pero menos conveniente. Es preferible introducir una corriente de enfriamiento de hidrógeno inicial inmediatamente después de que la mezcla de reacción ha pasado a través de una segunda zona de reacción caliente y enfriar todavía
30



1 -

1 más tarde la mezcla de reacción en la tercera zona de reac-
ción caliente para mantener la temperatura de la mezcla de
reacción en un nivel controlable que permita que la reac-
ción prosiga sin una excesiva descomposición no selectiva.

5 Los parámetros de operación en la célula C no son tan
importantes como los de la célula B, ya que la concentración
de las sustancias reaccionantes es considerablemente menor
en la célula C. No obstante, otra característica de este in-
vento es la adición positiva de calor para mantener la tem-
10 peratura de reacción y la velocidad de reacción resultante
a un nivel elevado controlado con objeto de reducir al mí-
nimo el tiempo de permanencia requerido y la inversión en
el reactor (calentador encendido). Se consigue también una
ventaja económica mediante la simplicidad del diseño de la
15 célula C, habiendo solamente un punto de enfriamiento y un
único valor del flujo de calor. Resulta fácilmente eviden-
te que el tiempo de permanencia requerido para obtener la
conversión de tolueno deseada, puede reducirse aún más au-
mentando más la temperatura de reacción media. Esto puede
20 realizarse proporcionando más puntos de enfriamiento, em-
pleando cada uno de ellos una cantidad de gas de enfriamien-
to menor. La temperatura de reacción media también puede
aumentar dividiendo la célula C en subzonas con un flujo
de calor progresivamente variable, es decir unos valores del
25 flujo mayores en aquellas secciones de la zona de calefac-
ción en el que la velocidad de la reacción exotérmica es
menor. El número de puntos de enfriamiento a emplear y el
número de zonas o subzonas de calefacción en la célula C es
un detalle de diseño que debe ser decidido por el análisis
30 económico de los diversos diseños posibles.



1

Es evidente que la célula B también puede estar equipada de puntos de enfriamiento y/o dividida en dos o más zonas con los mismos valores diferentes del flujo de calor para aumentar la temperatura de reacción media controlable y permitir la reducción del tiempo de permanencia requerido para obtener la conversión de tolueno deseada.

5

10

15

20

25

30

El procedimiento descrito anteriormente de puesta en práctica de este invento implica en el segundo y tercero pedáños o zonas de calefacción (célula B y célula C) una calefacción positiva de la mezcla de reacción y una refrigeración positiva de forma que la temperatura y la velocidad de la reacción exotérmica se mantengan dentro de los límites más adecuados para obtener una reacción rápida controlada sin excesiva descomposición no selectiva. Este método de control de la velocidad de reacción y el gradiente de temperatura proporcionado por el mismo es claramente distinto de las técnicas de control convencionales. Los métodos convencionales mantienen un intervalo de temperatura estrecho o relativamente constante mediante una refrigeración controlada o un enfriamiento periódico, mientras que ahora hemos hallado que se obtiene un control más satisfactorio desde el punto de vista de la selectividad y de la economía mediante el uso de una adición positiva de calor para acelerar la reacción, simultáneamente con la adición positiva de un refrigerante, por ejemplo hidrógeno frío, en momentos seleccionados durante la reacción, para limitar la temperatura máxima de reacción. Por lo tanto, el máximo control de esta reacción exotérmica se consigue no simplemente empleando un medio de refrigeración para contrarrestar el aumento de temperatura sino más bien calentando positivamente la



1 mezcla de reacción para obtener una velocidad de reacción
alta dentro de un intervalo de temperatura relativamente es-
trecho limitado por la refrigeración positiva.

5 Con objeto de detallar más especialmente e ilustrar la
naturaleza del invento se incluye el siguiente ejemplo. En
el mismo, la temperatura se da en grados Fahrenheit, la pre-
sión se da en psig y las cantidades de material que pasa
por los diversos conductos se dan en libras por hora, dándo-
se entre paréntesis los valores correspondientes en °C,
10 kg/cm² y kg/hora, respectivamente.

EJEMPLO

Refiriéndonos ahora al diagrama de flujo esquemático
que acompaña a la memoria, se introducen a través del con-
ducto 2 alrededor de 9357 libras (4244 kg) por hora de to-
lueno nuevo. Alrededor del 60 % del tolueno así introducido
15 en el proceso pasa por el conducto 2 y entra en la torre de
absorción de gas reciclado en 3. El resto del tolueno entra
en la torre de absorción 4 de gas reciclado como aceite del-
gado que entra a través del conducto 88. En la unidad de pu-
rificación de hidrógeno 10, se introducen a través del con-
ducto 8 alrededor de 1282 libras (581 kg) por hora de gas
20 procedente de un proceso de refino de petróleo en el cual
el hidrógeno constituye alrededor del 78 % en volumen, sien-
do el resto de los ingredientes principalmente alcanos de
bajo peso molecular. También se introduce en el conducto 8,
25 a razón de 2732 libras (1239 kg) por hora, algo de hidrógeno
reciclado que contiene benceno y tolueno que pasa desde la
torre de absorción 4 de gas reciclado a través del conduc-
to 90. También se introducen a través del conducto 38 en la
torre de absorción 4 de gas reciclado alrededor de 708 li-
30



1 bras (321 kg) por hora de un reciclado rico en bifenilos.
Esta corriente contiene 499 libras/hora (226 kg/hora) de
tolueno reciclado diluyente. En la torre de absorción 4 de
5 gas reciclado se introduce también, a través del conducto 6,
hidrógeno gaseoso junto con una cantidad de metano y peque-
ñas cantidades de etano, siendo la carga de estos ingredien-
tes a la torre de absorción de gas de reciclado 4 alrededor
de 2870 libras (1302 kg) por hora. La mezcla líquida de ali-
mentación de reacción se extrae de la torre de absorción 4
10 de gas de reciclado en el conducto 42 a razón de unas 10213
libras (4628 kg) por hora. La cantidad de bifenilos en el
conducto 42 es del orden del 2,0 % en peso. El gas rico en
hidrógeno procedente de los conductos 28 y 31 es introducido
en el conducto 42 a razón de 3431 libras (1556 kg) por hora
15 para ajustar la relación molar de hidrógeno/tolueno a 5:1
aproximadamente. La mezcla de reacción pasa al cambiador de
calor 46 intercambiando calor con el efluente de reacción
que atraviesa el cambiador en el conducto 48, enfriando así
el efluente de la reacción y calentando la mezcla de reac-
20 ción que no ha reaccionado en el conducto 42. La mezcla de
reacción pasa a través de la porción de convección 52 del
calentador encendido 40 en el conducto 50. La sección de
convección del calentador 40 sirve como economizador para
elevar la temperatura de la mezcla de reacción hasta un va-
25 lor más próximo a la temperatura umbral para la conversión
del tolueno a benceno. La mezcla de reacción entra en la
célula A del calentador 40, mantenida con un flujo de calor
medio de 15.000 BTU/hora/ft² (4070 cal/hora/cm²) aplicado a
la mezcla de reacción en el conducto 50, calentándose la
30 mezcla de reacción hasta una temperatura de 1250°F (677°C)

1 - MAY.



1 aproximadamente y bajo una presión de unas 750 psig (52,7
kg/cm²) antes de entrar en el conducto 53. Este último, que
se extiende a través de la célula B, también se calienta,
aumentando la temperatura de la mezcla de reacción en el con
5 ducto 53 dentro de la célula B hasta un máximo de 1375°F
(746°C) aproximadamente y siendo la duración del paso de la
mezcla de reacción a través de la célula B del orden de 2,9
segundos. La célula B tiene un flujo de calor medio de unos
230 BTU/mol-lb/seg (128 cal/mol-g/seg). La mezcla de reac-
10 ción, que ahora contiene una gran proporción de benceno, pa-
sa a una tercera zona de reacción caliente del calentador 40
designada por célula C. Entre la célula B y la célula C se
introduce en la mezcla de reacción un gas de enfriamiento,
rico en hidrógeno frío, a unos 150°F (65°C) a través del
15 conducto 36, introduciéndose el hidrógeno a razón de unas
517 libras (234 kg) por hora para enfriar la mezcla de reac-
ción a 1300°F (704°C). La mezcla de reacción atraviesa la
célula C en 4,0 segundos, saliendo a una temperatura de unos
1375°F (746°C). La célula C tiene un flujo de calor medio
20 de alrededor de 300 BTU/mol-lb/seg (167 cal/mol-g/seg). La
mezcla de reacción es también enfriada con una cantidad adi-
cional de gas rico en hidrógeno después de haber pasado al-
rededor del 45 % a través de la célula C para reducir la
temperatura de la mezcla de reacción desde unos 1375°F
25 (746°C) hasta unos 1315°F (713°C). Este gas rico en hidró-
geno entra en la mezcla de reacción a través del conducto 34
a razón de unas 443 libras (201 kg) por hora. La temperatu-
ra de la mezcla de reacción así enfriada aumenta de nuevo
hasta unos 1375°F (746°C) a la salida del calentador 40. La
mezcla de reacción abandona el calentador 40 a una presión
30



1 de unas 700 psig (49 kg/cm²) en el conducto 48, a razón de
unas 14.646 libras (6643 kg) por hora. Ahora se introduce a
través del conducto 32 un exceso de gas de enfriamiento a
razón de 720 libras (327 kg) por hora. La mezcla total o
5 efluyente pasa después a través de la caldera de calor de
desecho 54, desde allí a través del cambiador de calor 46,
sirviendo ambos para enfriar la mezcla de reacción efluyen-
te, utilizándose el último para calentar la mezcla de reac-
ción en el conducto 42 que está pasando al calentador 40. La
10 mezcla de reacción efluyente tiene una temperatura en este
punto comprendida entre 267° y 340°F (130 y 171°C). La mez-
cla de reacción así enfriada se enfría todavía más pasándola
a través del refrigerante de aire 56 a 140°F (60°C). La mez-
cla de reacción efluyente pasa después a través de un refri-
15 gerante 58 siendo enfriada a 100°F (38°C) y desde aquí al
tambor de evaporación instantánea 60 bajo una presión de
655 psig (46 kg/cm²). El hidrógeno e importantes cantidades
de metano, alrededor de la tercera parte en volumen, junto
con etano y algo de benceno se descarga por la parte supe-
20 rior del tambor de evaporación instantánea 60 al conducto 66.
Una porción de esta mezcla pasa a través del conducto 6 y
entra en la torre de absorción 4 de gas reciclado donde la
mayor parte del benceno es barrido con tolueno. El resto de
la mezcla entra en el conducto 70 y desde allí al conducto
25 18 a razón de 3104 libras (1408 kg) por hora en su camino
hasta el compresor de reciclado 26. Los hidrocarburos más pe-
sados que contienen el producto benceno, tolueno y bifeni-
los y algunos compuestos aromáticos del grupo C₈ más algo de
hidrógeno e hidrocarburos ligeros disueltos sale del tambor
30 de evaporación instantánea 60 al conducto 62 y entra en el



1 separador de producto 64 a una temperatura de 100°F (38°C)
y una velocidad de 9094 libras/hora (4125 kg/hora). El sepa-
rador 64 de producto hervido dos veces funciona a unas 110
5 psig (7,7 kg/cm²). El hidrógeno y los hidrocarburos ligeros
tales como el metano y el etano que pudieran no haber sido
separados en el tambor de evaporación instantánea 60 salen
del conducto 72 a una temperatura del orden de 104°F (40°C) a
razón de 77 lb/hora (35 kg/hora) procedente del separador de
producto 64 y puede ser dirigido al gas combustible o para
10 recuperación del pequeño contenido en benceno en equilibrio.
El resto de los ingredientes se sacan del separador de pro-
ducto 64 al conducto 74 a razón de 8612 libras/hora (3906
kg/hora) y atraviesan el refrigerante 76 pasando al conducto
15 80. La temperatura del material del conducto 80 se ajusta
hasta un valor inferior al punto de ebullición de la fracción
más baja y se trata con arcilla de atapulgita en el tratador
de arcilla 81. El material tratado entra en la sección de
fraccionamiento 82 que separa el producto benceno en forma
de corriente lateral líquida en el conducto 87, a razón de
20 7218 libras/hora (3274 kg/hora). Una corriente de vapor que
contiene bifenilos y xileno es extraída en el conducto 38 y
entra en la torre de absorción 4 de gas reciclado como pro-
ducto para reciclado. Las colas aromáticas pesadas son de-
sechadas de la sección de fraccionamiento en el conducto 89,
25 a razón de 478 libras/hora (217 kg/hora). El tolueno se saca
como corriente secundaria líquida y una parte se recicla al
conducto 2 de alimentación de tolueno. El resto se inyecta
en el conducto 38 para impedir la solidificación de los bi-
fenilos reciclados. Haciéndolo así se producen alrededor de
30 8612 libras (3906 kg) por hora de una mezcla de benceno y



1 -

1 tolueno que contiene bifenilo antes del fraccionamiento en
la sección de fraccionamiento 82. La carga del compresor 26
contiene alrededor del 79 % en volumen de hidrógeno y pasa
5 al compresor 26 a razón de unas 5141 libras (1332 kg) por
hora. Esta composición gaseosa abandona el compresor 26 y
entra en el conducto 28. El hidrógeno de enfriamiento que
pasa a través de los conductos 32, 34 y 36 es alimentado por
este conducto de enfriamiento 28, como muestra el esquema
que se incluye en esta memoria. La selectividad de la reac-
10 ción es alrededor del 97 % y la conversión del tolueno es
del 90 %.

Los términos y expresiones que han sido empleados son
utilizados como términos descriptivos y no limitativos, ya
que no tenemos ninguna intención, en el uso de tales térmi-
15 nos y expresiones, de excluir ningún equivalente de las ca-
racterísticas mostradas y descritas o de parte de las mis-
mas, pero se reconoce que son posibles varias modificacio-
nes dentro de los límites de la invención reivindicada. Por
ejemplo, debe observarse que pueden emplearse una o más zo-
20 nas de reacción calientes separadas y que no es necesario
que estas zonas estén dentro del mismo calentador, ya que
pueden emplearse calentadores separados para las zonas de
reacción calientes independientes. En algunos casos, puede
utilizarse una zona de reacción caliente con flujos de ca-
25 lor distintos. Además, para el funcionamiento del proceso
del invento no es necesario utilizar un calentador encendido
siempre que se disponga de algún medio de proporcionar los
flujos de calor especificados. Igualmente pueden emplearse
más puntos de enfriamiento.

30 El procedimiento puede ser utilizado para convertir



1 xilenos en benceno pasando el xileno a través de una prime-
ra operación de desalquilación para producir tolueno y pro-
cesando el tolueno para producir benceno o bien introducien
do directamente el xileno en el calentador para convertirlo
5 directamente en benceno a partir de una alimentación de xi-
leno. El etilbenceno puede ser desalquilado térmicamente
mediante este proceso a tolueno y/o benceno sin variar los
procedimientos de manipulación de este invento.

10 Evidentemente pueden utilizarse otros medios distintos
de la unidad de purificación de hidrógeno criogénica para
rechazar el metano formado en la reacción. Para separar el
metano del hidrógeno en el gas del tambor de evaporación
instantánea puede emplearse la absorción, adsorción u otros
sistemas o bien el gas de evaporación instantánea puede ser
15 extraído del sistema en cantidad suficiente para eliminar
el metano formado en la reacción.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
recaerá sobre las siguientes:

20

25

30



REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de benceno a partir de un hidrocarburo aromático que es tolueno, un xileno o etilbenceno, cuyo procedimiento consiste en:

a) pasar tolueno, xileno o etilbenceno e hidrógeno a través de una primera zona de reacción que se calienta para alcanzar una temperatura de iniciación de la reacción de 1150° a 1300°F (621 a 704°C);

b) pasar la mezcla de reacción a través de una segunda zona de reacción caliente en la que se aplica un flujo de calor a los medios que contienen la mezcla de reacción comprendido entre 180 y 280 BTU/mol-lb/seg (100 y 156 cal/mol-g/seg), durante un periodo de tiempo comprendido entre 2,0 y 4 segundos, mientras se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción hasta 1325-1425°F (718-774°C); enfriar la mezcla de reacción con hidrógeno hasta una temperatura de 1250° a 1350°F (677° a 732°C);

c) pasar la mezcla de reacción a través de una tercera zona de reacción caliente en la que se aplica un flujo de calor a los medios que contienen la mezcla de reacción entre 250 y 350 BTU/mol-lb/seg (139 y 195 cal/mol-g/seg), durante un periodo de tiempo comprendido entre 3,5 y 5,0 segundos, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla de reacción entre 1250 y 1425°F (677 y 774°C) por enfriamiento con hidrógeno; y

d) sacar la mezcla de reacción de la tercera zona de reacción caliente, enfriar y recuperar el benceno.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la sustancia reaccionante aromática es tolueno.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en



1 el que la sustancia aromática reaccionante es xileno.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la sustancia aromática reaccionante es etilbenceno.

5 5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que la relación molar de hidrógeno a tolueno, xileno o etilbenceno en la alimentación a la primera zona de reacción caliente está comprendida entre 4 y 6.

10 6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que se aplica a la primera zona de reacción caliente un flujo de calor medio comprendido entre 12.000 y 20.000 BTU/hora/ft² (3260 y 5430 cal/hora/cm²) para alcanzar una temperatura de iniciación de la reacción de 1200° a 1250°F (649 a 677°C).

15 7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que la mezcla de reacción de la segunda zona de reacción caliente es enfriada a la salida de dicha zona.

20 8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que el flujo de calor aplicado a la segunda zona de reacción caliente está comprendido entre 200 y 260 BTU/mol-lb/seg (111 y 145 cal/mol-g/seg) y el periodo de paso de la mezcla de reacción a través de la segunda zona de reacción caliente está comprendido entre 2,7 y 3,3 segundos.

25 9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que el flujo de calor aplicado a los tubos calentadores que contienen la mezcla de reacción en la tercera zona de reacción está comprendido entre 280 y 330 BTU/mol-lb/seg (156 y 183 cal/mol-g/seg),

30



1 el periodo de paso de la mezcla de reacción a través de la
tercera zona de reacción caliente está comprendido entre
3,7 y 4,3 segundos y la temperatura de la mezcla de reac-
5 ción en la tercera zona de reacción caliente no es supe-
rior a 1400°F (760°C).

10 10. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes Reivindicaciones, en el que las sustancias reaccio-
nantes pasan a través de una sección de convección de un
calentador antes de ser introducidas en la primera zona de
reacción caliente.

15 11. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes Reivindicaciones, en el que el tiempo de permanen-
cia en la segunda zona de reacción caliente se reduce a me-
nos de 2,7 segundos empleando como mínimo un enfriamiento
intermedio y un flujo de calor mayor de 260 BTU/mol-lb/seg
(145 cal/mol-g/seg).

20 12. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes Reivindicaciones, en el que el tiempo de permanen-
cia en la segunda zona de reacción caliente es reducido di-
vidiendo la zona de calefacción por lo menos en dos subzo-
nas que tienen diferentes flujos de calor.

25 13. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes Reivindicaciones, en el que el tiempo de permanencia
en la tercera zona de reacción caliente es reducido emplean-
do como mínimo un enfriamiento intermedio y dividiendo la
zona de calefacción en dos subzonas por lo menos con dife-
rentes flujos de calor.

30 14. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes Reivindicaciones, en el que una fracción rica en bi-
fenilos producida es reciclada junto con la alimentación



1 de hidrógeno e hidrocarburo aromático.

15. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE BENCENO".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 2 de Mayo de 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

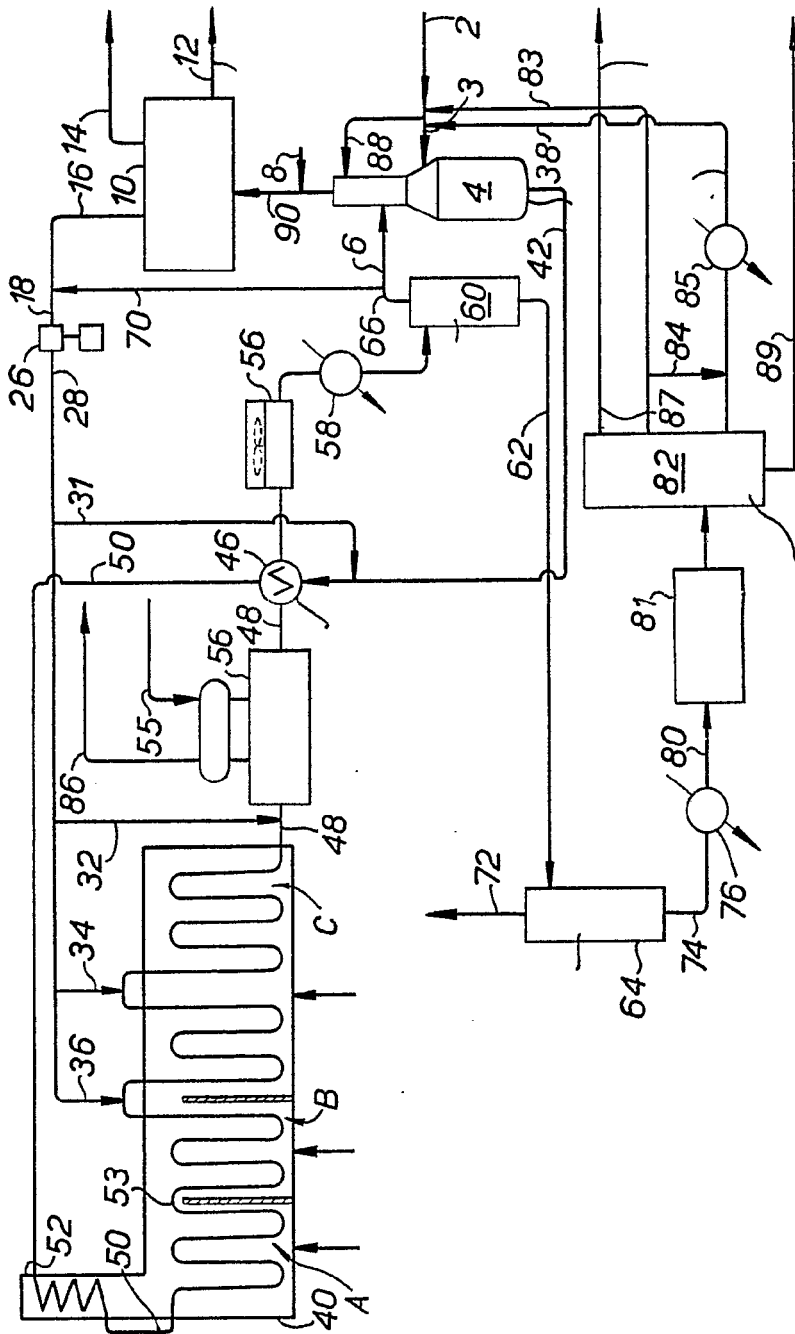
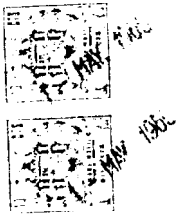
10

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 2 DE MAYO DE 1968
 BERNARDO UNGER
 P. P.

917

