

386352

P.- 46.494

U.S. Ser Nº
885.066



20 ENE 1971

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE B 01	C 07
SUBCLASE J	e

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA 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 METODO PARA OPERAR UNA INSTALACION PETROQUIMICA"

(Clase Internacional B01j)

386352

20 ENE



Esta invención se refiere a medios y métodos para controlar la reactividad en procedimientos petroquímicos y más particularmente a una determinación del nivel de reactividad manteniendo cuidadosamente las condiciones del reactor por encima del punto de rocío del fluido o fluidos del reactor.

Durante el curso de esta descripción, se desarrollará la invención en conexión con un procedimiento petroquímico particular que implica la hidrogenación de benceno a ciclohexano de muy alta pureza, esto es, aproximadamente de una pureza del 99,95%. La impureza de benceno es aproximadamente de 50 partes por millón o menos, y las parafinas C_6 , menos de aproximadamente 1000 partes por millón. Se entenderá, no obstante, a medida que progrese la descripción, que los principios de esta invención pueden adaptarse con facilidad a procedimientos petroquímicos o químicos afines y de otros tipos.

En procedimientos previos y conocidos para producir ciclohexanos, una extremada pureza ha sido un objetivo perseguido durante muchos años con grados diversos de falta de éxito. Los requisitos de pureza han de incorporarse necesariamente en el procedimiento petroquímico básico, debido a las dificultades de purificación final. Las impurezas comunes en el procedimiento del ciclohexano son, por supuesto, benceno y n-hexano. La impureza primera representa evidentemente una reacción incompleta, mientras que el último producto procede de una reacción secundaria que es causada fundamentalmente por la falta de un control adecuado de la reactividad. Se ha descubierto, de acuerdo con esta invención, que el desarro

386352

20 FNE



llo de medios y métodos adecuados para controlar los procedimientos petroquímicos puede eliminar esencialmente estas impurezas excepto en cantidades traza.

5 La extrema dificultad inherente a la purificación final resulta evidente sin más que considerar la proximidad de los puntos de ebullición del producto ciclohexano y de las impurezas de benceno y n-hexano. Esta condición hace que sea prácticamente imposible la aplicación de técnicas económicas de separación.

10 En procedimientos anteriores de fabricación de ciclohexano, el desarrollo de "puntos calientes" localizados en el reactor o reactores ha constituido un problema durante mucho tiempo. La resolución del problema se ha visto impedida debido a la extremada reactividad de las sustancias reaccionantes y a una falta de conocimiento de
15 causa. Los esquemas previos de control han sido inadecuados para prevenir la formación de "puntos calientes" controlando adecuadamente las condiciones que afectan a las sustancias reaccionantes no sólo en las corrientes de
20 alimentación, sino a través de todo el sistema del reactor. Asimismo, no ha existido programa apropiado alguno para la detección precoz de los "puntos calientes", en caso de que existan, y para la imposición inmediata de acciones correctoras apropiadas. Se han desarrollado, de acuerdo
25 con esta invención, métodos y medios adecuados para comprobar y controlar cuidadosamente las diversas corrientes de sustancias reaccionantes que van a parar al reactor o a los reactores con objeto de reducir al mínimo o de impedir completamente aquellas condiciones que llevan a la
30 formación de puntos calientes localizados. Si se producen

386352



tales puntos calientes accidentalmente, no obstante, el esquema de control de esta invención permite una detección rápida seguida de una acción correctiva inmediata.

5 En la producción de ciclohexano, como en muchos otros procedimientos petroquímicos, se consigue y se desea mantener un grado de reactividad deseado gracias al empleo de un catalizador adecuado. Debido al costo de catalizador que lleva consigo la reacción, es altamente beneficioso prolongar la vida útil del catalizador en la mayor medida posible. En procedimientos conocidos, las exigencias de catalizador han sido críticas en cada uno de los reactores y su vida útil ha resultado innecesariamente acortada. Es también importante prevenir el deterioro del catalizador, que obliga a su reposición y da lugar a períodos de parada de la instalación, improductivos y costosos. Estas situaciones complican el diseño del reactor y reducen la productividad de la operación. De acuerdo con esta invención, se ha puesto a punto un sistema para eliminar el carácter crítico del catalizador en algunos de los reactores, para prolongar la vida del catalizador, y para compensar la pérdida de actividad del catalizador. Esto proporciona al reactor o reactores afectados una capacidad adicional al propio tiempo que se obtiene un producto de la máxima pureza. De acuerdo con esta invención, se han descubierto varios factores que dan por resultado desactivación del catalizador y se han desarrollado métodos y medios para prevenir la desactivación del catalizador. Por ejemplo, aunque el catalizador se someta a temperaturas elevadas en su preparación, se ha encontrado que la operación del procedimiento del ci-

386352



clohexano a ciertas temperaturas considerablemente inferiores a estas temperaturas de preparación dará por resultado una rápida desactivación del catalizador. En condiciones de temperaturas superiores a aproximadamente 288°C en una atmósfera que contiene hidrógeno, y durante períodos del orden de unas cuantas horas, puede producirse una desactivación irreversible del catalizador. Esto sucede en ausencia de hidrocarburos (C₆) y a presiones de operación bajas o normales. Parece ser que la desactivación del catalizador a alta temperatura se produce siempre que las temperaturas locales exceden del máximo del procedimiento, o sea de 288°C. Parece ser también que el grado de desactivación es del orden correspondiente a una reducción de la actividad a su mitad. Controlando estas y otras características operativas de acuerdo con esta invención, se ha producido un procedimiento controlado que puede operar durante un período de tiempo mucho mayor.

Se ha encontrado también, de acuerdo con esta invención, que la eliminación de ciertas impurezas en las corrientes de alimentación, por ejemplo, compuestos de azufre en el hidrógeno de aporte y en la alimentación de benceno, y el mantenimiento de presiones parciales de hidrógeno adecuadas contribuyen también a la retención de un alto nivel de actividad del catalizador. La operación ha de controlarse ulteriormente para evitar la desintegración física o fracturación del catalizador resultante de desbocamientos imposibilidad de controlar de la temperatura, tales como los puntos calientes antes mencionados, y de elevadas caídas de presión a través del lecho o lechos de catalizador. La evitación de ope-

386352



raciones que dan por resultado coquización en el interior y alrededor de las partículas del catalizador, minimiza también el deterioro físico del catalizador.

5 En el pasado, las reacciones secundarias de la operación de ciclohexano han producido parafinas C_6 , principalmente n-hexano. Estas reacciones secundarias, que implican la hidrogenólisis del ciclohexano, han sido difíciles de suprimir sin un esquema de control adecuado. En el caso de la utilización de un cierto número de reac-
10 tores en serie, las impurezas debidas a reacciones secundarias han sido máximas en la producción del primer reactor, en tanto que la impureza de benceno sin reaccionar ha sido más acusada en la producción del último reactor. Se ha encontrado, de acuerdo con esta invención, por ejemplo,
15 que un aumento de $6,6^{\circ}C$ en la temperatura de salida del primer reactor hace aumentar la cantidad de trazas de parafinas aproximadamente 1,8 veces.

Hasta ahora, se ha puesto de relieve la necesidad de reducir al mínimo las impurezas del ciclohexano, a fin de impedir la desactivación del catalizador, y
20 de evitar (a) "puntos calientes", (b) condiciones de desbocamiento de la temperatura del reactor, y (c) aumento de la caída de presión a través de los reactores. Dos importantes criterios de diseño del reactor y de control
25 han de seguirse para conseguir la pureza del ciclohexano de especificación. Las temperaturas han de mantenerse por debajo de $288^{\circ}C$ en todo momento para impedir la desactivación. Han de evitarse las condiciones del punto de rocío (la aparición de fase líquida en el fluido del reactor) a fin de impedir "puntos calientes" en el reactor.
30 Han de mantenerse la proporción adecuada y el control

386352

20 FEB 1971



5 raturas en el reactor. Incluso para apariciones localiza-
das de condiciones de fase líquida, ambas alimentaciones
de benceno y ciclohexano deberían interrumpirse totalmente
en los reactores. Esto debe hacerse inmediatamente, para
evitar toda posibilidad de una condición de desbocamiento
de la temperatura.

10 Para evitar incluso condiciones de fase lí-
quida localizadas, han de mantenerse los fluidos del reac-
tor por encima de sus puntos de rocío a través de todo el
sistema. Esto se consigue manteniendo todas las temperatu-
ras de entrada al reactor por encima del punto de rocío
anticipado; manteniendo un caudal de gas de reciclaje pre-
determinado; evitando caudales excesivos de reciclaje de
15 ciclohexano; manteniendo una composición predeterminada
del gas de reciclaje, por ejemplo alrededor de 65% de hidró-
geno y 25% de metano; y evitando variaciones comparativa-
mente grandes en la alimentación, sobrecargas u otras
desviaciones dinámicas.

20 Un aspecto importante de esta invención es
el descubrimiento de la necesidad de mantener condiciones
de fase vapor a través de todos los reactores durante el
curso de la operación, a fin de evitar puntos de rocío y
operación en dos fases. Si la operación se controla de
acuerdo con esta invención, se asegura el mantenimiento
25 de condiciones uniformes en fase de vapor. Se ha demostra-
do la gravedad de las consecuencias de las desviaciones
por debajo de los puntos de rocío de los reactivos, aun-
que no se ha llegado a conocer, ni siquiera a definir,
hasta ahora la causa de los problemas de puntos calien-
tes.
30



Como se ha indicado previamente, para una operación eficiente y productiva máxima, es deseable eliminar o al menos reducir el carácter crítico de la relación actividad-sobrecarga del catalizador. Esta relación crítica se ha eliminado esencialmente de acuerdo con esta invención, en un sistema de reactor múltiple mediante un paso en derivación de benceno alrededor de un segundo reactor a un tercer reactor. Como resultado, el sistema de reacción queda dotado de una capacidad adicional, al mismo tiempo que se obtiene un producto de mayor pureza. Para capacidad máxima es deseable una alimentación separada al último reactor de una serie de reactores múltiples, dependiendo de la actividad del catalizador contenido. La tubería de paso en derivación aumenta también la flexibilidad del procedimiento, ya que la cantidad de la corriente derivada puede alterarse a medida que cambia la actividad del catalizador.

De hecho, el catalizador activo puede vaciarse, depurarse y volverse a utilizar sin pérdida alguna apreciable de actividad. Esta invención proporciona condiciones en las que esto puede hacerse fácilmente.

En la realización de esta invención, la necesidad de la utilización de instrumentación adecuada y convencional, así como de control del procedimiento será evidente a medida que avance esta descripción. Por ejemplo, son importantes la información y el registro de las temperaturas, así como los diversos caudales implicados en cada reactor. El control de la operación de esta manera puede conseguirse mediante instrumentación convencionalmente localizada para suministrar la información requerida para

386352

ZUENE



la realización de este nuevo procedimiento. Por ejemplo, es deseable el uso de un analizador convencional de hidrógeno en conexión con la tubería de gas de reciclo para este nuevo método y estos medios de control.

5 Para impedir la introducción de "tapones" de líquido de alimentación en el sistema de reactor, es esencial mantener la temperatura de las corrientes fluidas de entrada en el procedimiento del ciclohexano por encima de aproximadamente 143°C a fin de eliminar la posibilidad de
10 la formación de fase líquida. Por otra parte, se produce una desactivación excesiva del catalizador si se permite que la temperatura de la reacción se eleve apreciablemente por encima de 288°C.

15 La operación puede transcurrir satisfactoriamente a temperaturas de salida del reactor superiores aproximadamente a 260°C, pero debe prestarse una estricta atención a la operación. Siempre que se prevea que se puedan registrar temperaturas elevadas, esto es, de aproximadamente 288°C o superiores, deberá interrumpirse la
20 alimentación de benceno y de ciclohexano al reactor o reactores. La alimentación líquida debería interrumpirse también en el caso de un bajo caudal de gas. La "supresión" del benceno se opera deseablemente de modo automático mediante interruptores de seguridad adecuados, circuitos
25 sensibles, etc., siempre que la temperatura de salida se aproxima a 288°C o que el caudal de gas sea inferior a un nivel predeterminado. La alimentación de benceno deberá suprimirse también en el caso de la supresión de la corriente de hidrógeno de aporte durante períodos mayores...
30 de 5 minutos aproximadamente. Pérdidas temporales de hi-



20 FMS

drógeno pueden tolerarse usualmente durante intervalos más breves en el supuesto de que haya un hidrógeno de reciclo adecuado, con una pureza superior a 50% en moles aproximadamente. Si el contenido del gas de reciclo cae por debajo de aproximadamente 50% de hidrógeno, la alimentación de benceno deberá interrumpirse inmediatamente después de la pérdida del caudal de hidrógeno de aporte.

Cuando se pone en marcha la operación, la velocidad a que se introduce el benceno en el sistema del reactor debe regularse con gran cuidado. Esto se aplica a todas las demás situaciones en las que se requiere una regulación del caudal de benceno. Han de evitarse aumentos repentinos en el caudal de benceno para impedir la introducción de benceno líquido en el lecho de catalizador y desbocamientos de temperatura o puntos calientes. El caudal de benceno puede aumentarse en incrementos seguros de hasta aproximadamente 10% del caudal diseñado. Después de cada aumento incremental en el caudal de benceno, la alimentación de benceno deberá mantenerse constante hasta que el procedimiento exhiba condiciones de estado estacionario antes de hacer un aumento adicional del caudal de benceno.

Debe disponerse de indicaciones de la caída de presión en el reactor sobre una base continua a través de cada reactor del sistema de reactores. Si se produce una caída de presión excesiva bruscamente a través de cualquier reactor, ello justificará la interrupción de los caudales de la alimentación de benceno y del reciclo de ciclohexano. En general, deberá evitarse el efectuar cambios repentinos a propósito en cierto número de varia-

15.1.71

386352

ZUENE



bles del procedimiento, por ejemplo, temperaturas de reactor, caudales de benceno a los reactores, caudal de gas de recicló, caudal de hidrógeno de aporte, presiones del sistema, y caudal de ciclohexano de recicló. Hade satisfacerse todas las condiciones del procedimiento en cuanto a caudales y temperaturas, antes de que se introduzca la alimentación de benceno.

El problema primario al que debe hacer frente la operación es el de mantener los diversos fluidos del reactor totalmente en la fase de vapor, es decir, por encima de sus puntos de rocío. En relación con esto, debe indicarse que el ciclohexano de recicló ha de combinarse con el hidrógeno de recicló de tal manera que el ciclohexano permanezca por encima de su punto de rocío cuando se mezcla con el hidrógeno de recicló. En condiciones normales de caudal y composición del recicló, la temperatura de entrada al sistema del primer reactor es deseablemente 28-33°C superior al punto de rocío para los diversos reactivos. Sin embargo, debido a la inclusión accidental de grandes cantidades de ciclohexano en el fluido de recicló, el punto de rocío de los reactivos alimentados al primer reactor puede elevarse hasta aproximadamente 146°C. De acuerdo con ello, es necesario un precalentamiento adecuado de los reactivos para evitar temperaturas de punto de rocío.

Así, pues, es esencial una temperatura mínima de entrada al reactor, para evitar condiciones de dos fases en cualquier punto dentro de la sección del reactor y las consiguientes desviaciones de temperatura. Estas desviaciones pueden ocasionar formación de cok, altas



caídas de presión a través de los reactores, puntos calientes localizados, y destrucción del catalizador. Además, un punto caliente localizado puede inutilizar el sistema total del reactor en un espacio de segundos. Por otra parte, una temperatura máxima de operación es impuesta por la necesidad de evitar una desactivación irreversible del catalizador. Esta invención considera, en particular, un esquema de control y procedimiento de operación para conseguir estos resultados deseables.

De acuerdo con ello, esta invención proporciona una instalación petroquímica que comprende medios de reactor que incluyen un catalizador capaz de inducir una reacción exotérmica catalítica en aquéllos, medios para controlar las temperaturas de entrada y salida de dichos medios de reactor, medios para suministrar reactivos que incluyen un reactivo normalmente líquido a dichos medios de reactor, y medios de control para mantener la temperatura de dichos reactivos por encima del punto de rocío de los mismos en cualquier parte de dichos medios de reactor.

Asimismo, esta invención proporciona deseablemente un procedimiento petroquímico similar en el que se dan medios adicionales para limitar las temperaturas máximas de dichos reactivos en cualquier punto dentro de dichos medios de reactor a una temperatura inferior a una temperatura predeterminada de desactivación de dicho catalizador.

Esta invención proporciona también deseablemente un procedimiento petroquímico similar en el que dichos medios de reactor incluyen varios reactores y dichos

386352

20 ENE 1971



medios de control incluyen medios de intercambio de calor regenerativos para calentar y vaporizar una corriente de alimentación líquida para uno de dichos reactores por intercambio de calor con una corriente efluente de otro de dichos reactores.

5

Esta invención proporciona también deseablemente un procedimiento petroquímico similar en el que dicha corriente de alimentación líquida incluye un líquido reactivo y un líquido diluyente, y se proporcionan medios para variar el caudal de cada uno de dichos líquidos con relación al otro fin de controlar la temperatura de dicha corriente de alimentación mezclada y dicha corriente de efluente del reactor después de pasar por dichos medios de enfriamiento brusco y a fin de controlar la reactividad de aquélla en dicho primer reactor.

10

15

Además, esta invención proporciona un procedimiento petroquímico similar en el que dichos medios de control de la temperatura incluyen, además, medios para transportar una corriente adicional de dichos reactivos a dicho otro reactor y a un reactor adicional en serie, y están acoplados medios adicionales de intercambio de calor a dicha corriente adicional y a un efluente de dicho primer reactor donde la temperatura máxima de dicho otro reactor está limitada por un conducto de derivación provisto de válvula(s) que va desde dichos medios adicionales de intercambio de calor directamente a dicho reactor adicional.

20

25

El procedimiento de la invención se hace más

20 ENE 19



versátil y productivo alimentando también benceno al reactor final. Esto puede hacerse con tal que no se violen las limitaciones del procedimiento.

5 Durante la exposición precedente, se han indicado varios objetos, características y ventajas de la invención. Estos y otros objetos, características y ventajas de la invención, junto con detalles estructurales de la misma se expondrán durante la descripción próxima de ciertas realizaciones actualmente preferidas de la invención
10 y ciertos métodos actualmente preferidos de llevar a la práctica la misma.

En los dibujos que se acompañan se han mostrado ciertas realizaciones actualmente preferidas de la invención y se han ilustrado ciertos métodos actualmente
15 preferidos de llevar a la práctica la misma, donde:

La Figura 1 es un diagrama de proceso esquemático de una forma de procedimiento petroquímico dispuesto de acuerdo con esta invención para la producción de ciclohexano de alta pureza;

20 la Figura 2 es un gráfico que muestra condiciones de temperatura en un reactor del sistema de reactores utilizado en la disposición de la Fig. 1;

la Figura 3 es un gráfico que muestra variaciones de temperatura dentro de otro de los reactores;

25 la Figura 4 es un gráfico que muestra variaciones de temperatura en un tercer reactor del sistema de reactor;

la Figura 5 es una representación gráfica de una variación en las temperaturas del punto de rocío en el sistema de reactores como consecuencia de cambios en la
30

386352

20



presión del sistema, basada en cambios en las cantidades totales de ciclohexano y benceno en el fluido total, y en cambios de la relación molar gas/líquido de la alimentación;

5 las Figuras 6 y 7 son representaciones gráficas que muestran la relación entre temperaturas de entrada en el reactor y temperaturas de punto de rocío en función de porcentaje del caudal de alimentación de diseño, en un sistema de reactor múltiple;

10 las Figuras 8-10 son representaciones gráficas de perfiles de temperatura en el reactor basados en distancia de lechos de catalizador en un sistema de reactor múltiple; y

15 la Figura 11 es una representación gráfica de las relaciones espacio -tiempo-temperatura en un sistema de reactor múltiple.

En procedimientos de ciclohexano conocidos, se ha empleado un sistema de reactores múltiples en el que los reactores son esencialmente idénticos unos a otros. 20 Las condiciones de operación en cada uno de los reactores se mantienen tan aproximadamente iguales como sea factible. Por ejemplo, el campo de temperatura de operación y los caudales de alimentación de benceno e hidrógeno son similares en cada reactor, y el ciclohexano de reciclo está 25 repartido uniformemente entre los varios reactores. La orientación básica de operación en esta disposición anterior es que la conversión del benceno sea completa en cada reactor. Como se demuestra en esta memoria, este tipo de sistema de reactores anterior proporciona un control inadecuado del punto de rocío, de tal modo que pueden pro-

30



ducirse desviaciones de temperatura catastróficas.

El nuevo procedimiento de esta invención difiere de la operación antes descrita, aunque puede emplearse un sistema de reactores múltiples. En tal caso, las distribuciones de tamaño de los reactores utilizados en este procedimiento se diferencian por las razones detalladas a continuación y expuestas hasta aquí en líneas generales. El nuevo diseño de esta invención proporciona potencialmente un producto de mayor pureza y un mejor control por encima del punto de rocío. El contenido de benceno puede mantenerse más bajo, y reducirse la impureza de C_6 debido a un bajo espacio de tiempo a temperaturas superiores a $238^{\circ}C$ aproximadamente. Asimismo, de acuerdo con esta invención se emplea una orientación diferente para la operación del reactor, en la cual los balances de calor y materias están relacionados entre sí y acoplados para una capacidad de control mejorada. Además, el grado de conversión en cada reactor difiere no sólo de los sistemas anteriores, sino que difiere también de un reactor a otro en este nuevo sistema. En el sistema ventajoso de tres reactores de esta invención, el reactor intermedio es el más pequeño para proporcionar la ventaja de una elevada pureza (menor contenido de impureza de $n-C_6$) al mismo tiempo que se reduce también al mínimo la cantidad de benceno en el producto ciclohexano.

Este nuevo sistema es necesario debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, en este ejemplo, la hidrogenación del benceno para producir ciclohexano. Es, por consiguiente, necesario mantener un control muy estricto sobre las temperaturas de operación en las entra-

386352

20 EN



das y salidas de cada reactor y asimismo mantener perfiles
particulares de temperatura a través de los lechos de ca-
talizador de los reactores mediante un control interdepen-
diente de ambos balances, de calor y de materias. Un factor
5 importante para el mantenimiento de tales controles
es evitar toda temperatura de punto de rocío, para excluir
toda posibilidad de existencia de una condición localizada
de dos fases en cualquier punto del sistema de reactor. In-
cluso la existencia momentánea de condiciones de punto de
10 rocío puede introducir tapones de reactivos líquidos en el
lecho de catalizador, los cuales se vaporizan después para
producir un área demasiado concentrada de reactivos en un
área subsiguiente de mayor temperatura del lecho de cata-
lizador. Estas áreas producen puntos calientes localizados
15 y desbocamientos potenciales de temperatura de proporcio-
nes catastróficas. De hecho, cambios relativamente peque-
ños de temperatura y cambios de composición compara-
tivamente pequeños podrían dar por resultado deterioro del
reactor, agrietamiento del catalizador, y explosión.

20 El control de la temperatura es también esen-
cial para reducir al mínimo las reacciones secundarias del
benceno, cuyo producto más importante es n-hexano. Cuando
se controla adecuadamente, de acuerdo con esta invención,
el procedimiento produce únicamente cantidades traza del
25 orden de 300 partes por millón. Esta reacción secundaria
aumenta exponencialmente con aumentos de temperatura, al
ritmo de aproximadamente 1,65 veces por cada elevación de
5,5°C en la temperatura. La característica principal de
la operación en fase única descrita es un campo de tem-
30 peratura de operación restringido resultante de temperatu

386352

20 ENE 1971



5 ras de punto de rocío relativamente altas por un lado y de
temperaturas relativamente bajas de desactivación del ca-
talizador y de reacciones secundarias por el otro. En con-
secuencia, al menos una porción de la sección del reactor
tiene que hacerse operar dentro de unos pocos grados (apro-
ximadamente $5,5^{\circ}$ - 11° C) a contar desde la temperatura del
punto de rocío. Una disposición para reducir al mínimo las
temperaturas de operación consiste en diluir la alimenta-
ción de benceno con ciclohexano que actúa como disipador
10 de calor; de lo contrario podrían encontrarse elevaciones
de temperatura de aproximadamente 555° C. La cuantía de
las reacciones secundarias llega a ser importante a tem-
peraturas sustancialmente por encima de 249° C. aproxima-
damente. De acuerdo con ello, en la mayoría de los casos,
15 es deseable limitar las temperaturas de entrada de los
varios reactores a puntos por encima de aproximadamente
 143° C para excluir la existencia de sistemas de dos fases
en estas áreas. La temperatura máxima o temperatura de
salida de cada reactor ha de ser inferior a 288° C, en cu-
20 yo punto el catalizador se desactiva irreversiblemente, y
deseablemente inferior a 249° C para reducir las reacciones
secundarias a un mínimo tolerable.

25 Si se alcanza el punto de rocío en cualquier
lugar dentro del sistema de reactor, la operación puede
deteriorarse en unos minutos. Las perturbaciones del reac-
tor pueden llegar a todo el sistema en cuestión de segun-
dos. Si se produce la condición de punto de rocío en el
sistema, es necesario interrumpir las corrientes de ali-
mentación de reactivos. En algunos casos, se pueden re-
ducir simplemente los caudales de reactivos, o alternati-
30

15.1.71

386352

4 UENE



vamente, se puede añadir calor al sistema mediante los precalentadores de la corriente de alimentación.

5 En general, el esquema de control es complejo por el hecho de que la existencia de temperaturas de punto de rocío en la sección del reactor engendra un sistema de dos fases que ocasiona un desbocamiento de las temperaturas y riesgos afines, a menudo catastróficos. La operación se ve complicada además por el hecho de que la operación del sistema de reactores ha de tener lugar forzosamente dentro de unos pocos grados a contar desde el punto de rocío, por las razones arriba mencionadas. El procedimiento es un sistema dinámico, con el resultado de que las temperaturas del punto de rocío cambian de un modo drástico con el cambio de las condiciones del reactor.

10 Es difícil, si no imposible, si no se dispone de tecnología de computadores, calcular el punto de rocío de un reactor o un área de reactor particulares a partir de consideraciones de temperaturas de salida y entrada, variaciones de presión, concentración de reactivos, proporción de alimentación a diluyente o ciclohexano de ciclo, proporciones líquido/gas, etc. De acuerdo con ello, se utiliza un computador de punto de rocío, es decir, un computador de finalidad especial para controlar las condiciones de punto de rocío de manera continua en combinación con dispositivos automáticos para modificar o interrumpir la alimentación de benceno, si se desea controlar la reacción exclusivamente por una comparación de datos calculados de punto de rocío con temperaturas observadas, tales como temperaturas de entrada y salida del reactor. En muchos puntos del sistema de reactores, la reac-

15
20
25
30



ción ha de transcurrir dentro de un número muy pequeño de
grados contado a partir del punto de rocío. El personal
operario no puede determinar (sin el empleo de un compu-
tador) el área específica en el sistema de reactor en la
5 que se está llegando a valores demasiado próximos al pun-
to de rocío. A continuación se expone un sistema contro-
lado por un computador para este fin, con modificaciones
que pueden adaptarse para incorporación alternativa al
esquema de control de este nuevo sistema.

10 Haciendo ahora referencia más particularmen-
te a la Figura 1 de los dibujos, se ilustran los principios
de esta invención en relación con una instalación de ci-
clohexano 20 que sirve de ejemplo. La instalación 20 in-
cluye una sección de reactor 22 y una sección de estabi-
lizador 24. Comprendiendo la sección de reactor 22 exis-
15 ten varios reactores dispuestos independientemente 26,
28 y 30, cada uno de los cuales contiene un lecho de ca-
talizador 32, 34 ó 36. En la disposición ilustrada, los
lechos de catalizador tienen tamaños diferentes, estando
por ejemplo en la proporción de aproximadamente 6:3:10,
20 respectivamente. El catalizador, en este caso, es un
catalizador de níquel sobre tierra de diatomeas de com-
posición conocida y proporcionado en forma de pequeñas
bolitas. El catalizador puede cargarse desde los extre-
25 mos superiores de los respectivos recipientes 26-30 y
vaciar por la salida de catalizador 38 de cada reci-
piente de reactor adyacente a la extremidad inferior de
su lecho catalítico.

30 En esta disposición, el recipiente reactor
inicial 26 se prolonga en mayor longitud de lo que su

386352 20 FNE SH



lecho de catalizador incluido 32 requeriría, a fin de
incluir una sección de enfriamiento brusco 40. La sección
de enfriamiento brusco 40 puede incluir una pluralidad de
cámaras anulares 42, empleándose tres de tales cámaras en
este ejemplo aunque puede utilizarse un número diferente.
Cada una de las cámaras anulares 42 incluye varias boqui-
llas de pulverización representadas generalmente en 44.
Un sistema de conducción 46 provisto de válvulas y ramifi-
caciones suministra variablemente las cámaras de enfria-
miento brusco 42, a medida que lo requieran las condicio-
nes operativas de la instalación 20, de la manera descri-
ta a continuación.

Se carga benceno nuevo por el conducto de
alimentación 48 y la bomba 52 de un depósito de almace-
namiento u otra fuente adecuada de benceno representada
generalmente en 50. Dispositivos adecuados de válvulas 54
y 192 pueden dosificar la corriente de impulsión de la
bomba de tal manera que, en la instalación de ciclohexano
ilustrada, aproximadamente $1/3$ de la alimentación de ben-
ceno se desvía por el conducto 56. La porción del benceno
de alimentación que pasa por el conducto 56 se mezcla con
las corrientes de ciclohexano de reciclo y gas de reciclo
(conductos 57 y 60, respectivamente), la última de las
cuales se ha mezclado previamente con una corriente de
hidrógeno de aporte (conducto 62) procedente de una fuen-
te adecuada de hidrógeno nuevo representada diagramática-
mente en 64. La corriente combinada de gas de reciclo e
hidrógeno de aporte se añade a la porción de alimenta-
ción de benceno en el conducto 56 y se calienta luego a
la temperatura de reacción (aproximadamente 135°C) en el



5 cambiador de calor regenerativo 68 por intercambio de calor con el efluente caliente (conducto 70) del segundo reactor 28. La corriente de alimentación calentada pasa luego a través del calentador 72 de puesta en marcha de la corriente, el cual se utiliza solamente durante la fase inicial del procedimiento de puesta en marcha, y se descarga en el primer reactor 26 por su boca de entrada 74.

10 En el interior del primer reactor 26, esencialmente la totalidad del benceno se hidrogena catalíticamente a ciclohexano en una reacción fuertemente exotérmica. Los vapores calientes que salen del fondo del lecho catalítico 32 se enfrían bruscamente a aproximadamente 149°C, en la porción inferior o de enfriamiento brusco 15 40 del primer recipiente de reacción. Como se deduce evidentemente de la Fig. 8, la temperatura de los productos de reacción que entran en el área de enfriamiento brusco está próxima a 241°C.

20 El material de enfriamiento brusco líquido comprende alimentación nueva fría para el segundo reactor 28 suministrada por la bomba de alimentación 52 a través del conducto 76 y el conducto ramificado antes mencionado 57 al que se ha añadido ciclohexano de reciclaje por la porción de conducto 57a. El sistema de enfriamiento 25 brusco 42-46 está dispuesto para enfriar bruscamente el vapor efluente del lecho del primer reactor 32a 149°C aproximadamente. Las boquillas de pulverización 44 están dispuestas como se ha indicado previamente para asegurar la vaporización completa del líquido de enfriamiento brusco que pasa a su través.

30

386352

20 ENE 1944



Los vapores de efluente que pasan por el conducto de salida 84 del primer reactor se componen ahora de la alimentación de benceno añadida vaporizada (aproximadamente $2/3$ de la alimentación de benceno total), ciclohexanona de reciclo líquida añadida como parte del líquido de enfriamiento brusco (conductos 57a, y 76), producto de ciclohexano del primer reactor 26, una porción no consumida del hidrógeno suministrado a la porción del primer reactor 26 (aproximadamente $2/3$ de la alimentación de hidrógeno total incluyendo hidrógeno de reciclo y de aporte), y ciclohexano de reciclo gaseoso. La corriente de alimentación así constituida se lleva por el conducto 84 a la boca de entrada 86 del segundo reactor 28. El segundo reactor emplea un lecho catalítico correspondientemente más pequeño 34 debido a que la reacción en el mismo se termina antes de la hidrogenación completa del benceno. Después, en el reactor 28, aproximadamente el 70% de la alimentación de benceno se convierte en ciclohexano y los vapores de efluente caliente se descargan del segundo reactor 28 a una temperatura de aproximadamente 260°C al intercambiador de calor regenerativo 68 previamente descrito. Desde el intercambiador de calor 68, el producto parcialmente enfriado y los vapores de la alimentación procedentes del segundo reactor 28 continúan por el conducto 70 hasta un refrigerante intermedio 88 enfriado por aire en el que la corriente de alimentación para el tercer reactor 30 se enfría a aproximadamente 149°C antes de llegar a la boca de entrada 90 del tercer reactor. En el reactor 30, la totalidad del benceno remanente se convierte en ciclohexano de alta



5 pureza en el lecho de catalizador 36, considerablemente más largo. Los vapores calientes de efluente salen del lecho de catalizador 36 a una temperatura de aproximadamente 193°C y se llevan por el conducto 92 a un condensador 94 en el que se enfrían a aproximadamente 49°C ó menos y se descargan luego en un depósito de separación instantánea a alta presión 96.

10 Controlando así los balances de calor y de materias de los primeros reactores 26 y 28, la composición de la corriente de alimentación que se introduce en el tercer reactor 30 variará muy poco. Es decir, que la aparición de problemas dinámicos en el primer o segundo reactor será apreciable en el reactor o reactores sucesivos. Así, si las condiciones dinámicas de los reactores primero y
15 segundo se controlan completamente como se ha indicado arriba, el control del tercer reactor 30 es relativamente fácil. En este sentido, sólo es necesario proporcionar medios para ajustar la temperatura de la corriente de alimentación al tercer reactor 30 debido a la potencialidad
20 del paso en derivación variable alrededor del cambiador de calor regenerativo 68.

25 En el depósito de separación instantánea 96, los gases no condensados se separan y escapan del depósito por el conducto 103, siendo comprimidos y recirculados a los reactores primero y segundo 26 y 28 como se describe más adelante. El ciclohexano licuado se transporta por el conducto 104 a la sección estabilizadora 24 de la instalación de ciclohexano 20. Una porción del líquido de ciclohexano se recicla por el conducto 100, la
30 bomba 102 y la sección ramificada del conducto 57 y 57a

386352² U.F.N.E.



antes mencionada a los reactores primero y segundo, respectivamente, como se describe arriba.

5 El producto de ciclohexano líquido del
conducto 104 y los gases inevitablemente disueltos en el
mismo se llevan, puestos bajo presión, desde el depósito
de separación instantánea a alta presión 96 al intercambia-
dor de calor regenerativo 105 descrito más adelante, y de
aquí a la torre estabilizadora 106. La torre 106 está di-
10 ñada de una manera convencional para separar los compo-
nentes ligeros o gases disueltos del producto ciclohexano,
saliendo aquéllos de la torre 106 por el conducto 108. Pa-
ra impedir pérdidas innecesarias de ciclohexano, el gas
de salida de la torre estabilizadora 106 se enfría a
aproximadamente 7°C en el refrigerante 110 antes de en-
15 trar en el condensador 112. Cualquier posible cantidad
de ciclohexano condensado se hace volver a la torre 106
mediante la bomba 114 y el conducto 116. Los gases efluen-
tes del condensador 112 se enfrían ulteriormente en el
refrigerante 118 y se envían, pasando por el conducto 120,
20 a un segundo condensador 122, cuyo gas efluente se expul-
sa a la atmósfera en 124. El condensado del segundo con-
densador 122 es bombeado, pasando por el conducto 126,
a la entrada del depósito de separación instantánea 96
para su ulterior separación.

25 El líquido de ciclohexano existente en
la torre estabilizadora 106 puede extraerse por 107 para
su calentamiento adicional, en caso requerido, mediante
el calentador de vapor en derivación 109. El ciclohexano
producido se extrae por el fondo de la torre 106 mediante
30 el conducto 111 que pasa por el intercambiador de calor

386352

ZUENE 19



105 antes mencionado para calentar regenerativamente la corriente de ciclohexano que entra por el conducto 104 a la torre 106. Desde el intercambiador de calor 105, el producto de ciclohexano se lleva al refrigerante 113 y del mismo al depósito 115 ó a otro almacenamiento adecuado.

Los gases no condensados del depósito de separación instantánea 96 que comprenden principalmente vapores de ciclohexano e hidrógeno no consumido se envían por el conducto 103 al condensador 128. La porción condensada de los vapores de ciclohexano se envía a la sección de la instalación estabilizadora 24 por el conducto de fondo 130. Una proporción principal del efluente gaseoso del condensador 128 se envía por el conducto 132 y unidad compresora 134 al sistema de reciclo y de aporte 60-66 y de aquí a la corriente de alimentación al primer reactor por el conducto 56, La porción innecesaria de los gases efluentes del condensador 128 se enfría en el refrigerante 136 y se envía por el conducto 138 a un segundo condensador 140. Sustancialmente la totalidad del ciclohexano contenido se condensa en el condensador 140 y se suministra desde el conducto de fondo 142 a la sección estabilizadora 24 por los conductos 104 y 130.

La amplia variación en puntos de rocío y la dificultad de averiguar un punto de rocío específico en un área particular dentro de la sección 22 del reactor se hace evidente al examinar la Fig. 5. Las curvas de punto de rocío 144 denotan el aumento en las temperaturas del punto de rocío con la presión creciente. Se muestra también un aumento no-lineal en las temperaturas del punto de rocío con el porcentaje de ciclohexano y benceno en la

386352

20 FMS 1971



alimentación fluida total. Al mismo tiempo, las temperaturas del punto de rocío decrecen de modo no lineal e inversamente con las relaciones molares gas/líquido crecientes de las varias corrientes de alimentación al reactor.

5 Como resulta evidente de lo anterior, tanto el porcentaje en moles de ciclohexano como el de benceno en el contenido fluido total en los reactores varían de un reactor a otro, lo que sucede también con la relación gas/líquido total. Las presiones de operación de uno o más de los reactores pueden

10 ser diferentes como se indica abajo.

Con anterioridad, no se conocía la necesidad de evitar temperaturas de punto de rocío dentro del sistema del reactor. Asimismo, han sido desconocidos los medios y el método particular para controlar los diversos

15 balances de materias, flujos de materias, y temperaturas del reactor para evitar temperaturas de punto de rocío.

En las Figs. 6 y 7 se ilustra el efecto de variar los caudales de alimentación desde el 50% de capacidad hasta una capacidad de diseño dada para la instalación de ciclohexano ilustrada. La curva 146 de la Fig. 6 representa la variación en el punto de rocío a la presión de operación cuando se varían los reactivos desde el 50% a plena capacidad de diseño en el primer reactor 26. La variación en punto de rocío es lineal cuando los reactivos se varían no sólo en cantidad sino también en proporción de uno a otro. La variación permisible en temperatura de los reactivos de entrada es limitada pero en la misma dirección general que la progresión del punto de rocío.

20

25

30

En general, la temperatura de entrada ha de mantenerse suficientemente por encima del punto de rocío para evi-



20 FNE 1971

tar la aparición de condiciones de punto de rocío en cualquier área en el interior del lecho catalítico 32 del primer reactor 26 y también para impedir temperaturas inmediatamente altas que podrían desactivar irreversiblemente el catalizador.

5

Una situación diferente se alcanza en los reactores segundo y tercero 28 y 30, como se deduce evidentemente de la Fig. 7. Así, a medida que estos reactores se varían desde el 50% a plena capacidad, sus puntos de rocío siguen las curvas 150 y 152 respectivamente. No obstante, sus temperaturas de entrada (curvas 154 y 156 respectivamente) han de reducirse progresivamente para evitar el sobrecalentamiento del catalizador. Del examen de las curvas 150 y 154 correspondientes al segundo reactor 28 puede deducirse que las consideraciones del punto de rocío se hacen altamente críticas, ya que la temperatura de entrada (curva 154) es solo unos pocos grados superior a la temperatura del punto de rocío correspondiente (curva 150) a plena capacidad. Las curvas 150 y 154 no pueden llegar a unirse, puesto que las condiciones de alimentación correspondientes producirían en tal caso puntos calientes, desbocamientos de temperatura y la consiguiente destrucción del catalizador o del propio reactor. Por otra parte, la curva de temperatura 154 no puede ser más alta, ya que la temperatura de reacción resultante sería entonces uniforme y suficientemente alta para comenzar la desactivación irreversible del catalizador. La situación en el tercer reactor 30 es similar, pero menos crítica, como se deduce evidentemente de las curvas 152 y 156.

10

15

20

25

30

Si la reacción ha de darse por terminada

386352



antes de llegar a ser completa, debe utilizarse un lecho de catalizador más corto en el segundo reactor. Como se ha indicado previamente, las reacciones en los reactores primero y tercero se controlan de tal manera que las temperaturas máximas del lecho a lo largo del lecho permanezcan apreciablemente por debajo de 249°C aproximadamente, como se deduce claramente del examen de las Figs. 8 y 9. Esto reduce ulteriormente la importancia potencial de la reacción secundaria del benceno y reduce el porcentaje de impurezas del producto ciclohexano.

La Fig. 11 ilustra ulteriormente los grados de reactividad de los diversos reactores evidenciados por las curvas de temperatura frente a tiempo espacial 158, 160 y 162 para los reactores 26-30 respectivamente. Del examen de las curvas 158-162 se deducirá claramente que las reacciones en los reactores primero y tercero pueden llegar a completarse a temperaturas superiores a los puntos de rocío respectivos pero inferiores a la temperatura a la que el catalizador comienza a deteriorarse. Por otra parte, como resulta evidente del examen de la curva 160, la temperatura del segundo reactor 28 se eleva rápidamente y se mantiene por debajo de 271°C aproximadamente mediante control del caudal de benceno y durante un tiempo de reacción corto. En este ejemplo, se convirtió esencialmente la totalidad del benceno introducido en el segundo reactor.

Las Figs. 2, 3 y 4 son interesantes en relación con esto por el hecho de que las mismas muestran, respectivamente, la variación de temperatura con el porcentaje de conversión total de la alimentación de

386352



ZUFM

benceno. La Fig. 3, en particular, demuestra que es deseable interrumpir la reacción en el segundo reactor 28 antes de la conversión completa del benceno. Así, si se permitiese que la reacción en el reactor 28 llegara a completarse, la porción de trazos discontinuos 164 de la curva 166 indica que la temperatura del reactor sería considerablemente superior a 260°C. ó llegaría a un nivel suficiente para desactivar permanentemente el catalizador. Como se ha indicado previamente, el someter el catalizador a temperaturas próximas a 288°C durante varias horas es suficiente para desactivar irreversiblemente el catalizador según un factor de la mitad de su actividad original. Por supuesto, la reacción en el segundo reactor llegaría a completarse si la temperatura final fuese inferior a 260°C para conversión completa.

En el supuesto de la aparición de condiciones de punto de rocío en cualquiera de los tres reactores, las corrientes de alimentación a los mismos pueden eliminarse cerrando las válvulas 54 y 192, según se requiere, o parando completamente la instalación concierne de la válvula de alimentación de benceno 208, como se describe más adelante. No obstante, como las características de operación son más críticas en el segundo reactor 28, una porción de la corriente de alimentación al segundo reactor (conducto 84) se hace pasar en derivación por la tubería de derivación 84a (Fig. 1). Esto se hace posible por el hecho de que el mayor lecho catalítico 36 es capaz de una cierta cantidad de sobrecarga, como se deduce evidentemente de las curvas 152 y 156 de la Fig. 7. La pureza del producto ciclohexano no resulta empeorada

386352



20 ENF 1971

5 esencialmente, y, por supuesto, la tolerancia de pureza para una aplicación dada indicará la cantidad de alimentación al segundo reactor que puede pasarse en derivación de esta manera. El flujo de alimentación pasada en derivación por el conducto 84a es controlado por un ajuste adecuado de las válvulas 168. Como un ejemplo operativo, una cantidad suficiente de alimentación de benceno y de los vapores y gases que la acompañan puede pasarse directamente en derivación al tercer reactor 30, cuando la temperatura en el segundo reactor se eleva por encima del punto de diseño o cuando se desea una producción adicional. El conducto de derivación 84a proporciona, por tanto, medios auxiliares para controlar la producción en el segundo reactor.

15 Como modos de operación ilustrativos de la instalación de ciclohexano 20, las temperaturas de entrada de diseño y mínimas junto con las temperaturas de salida de diseño y máximas de los varios reactores se dan en la tabla siguiente:

20

386352

ZUENE



Tabla 1

Temperatura del Reactor de Ciclohexano. Información y Guías de Operación

50% del Caudal de Diseño

Valores de Entrada, °C.		Valores de Salida, °C		Elevación Adiabática de Temperatura, °C.
Diseño	Límite	Diseño	Límite	
Reactor 26	143	232	254 máx.	89
Reactor 28	177	260	271 máx.	83
Reactor 30	177	202	243 máx.	25

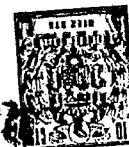
100% del Caudal de Diseño

Reactor 26	143	241	254 máx.	81
Reactor 28	160	260	271 máx.	100
Reactor 30	160	216	243 máx.	56

1
3
1

386352

2 UENE 30



En un modo de operación ilustrativo, representado por la primera porción de la Tabla titulada "50% del Flujo de Diseño", la alimentación de benceno se divide por igual entre los reactores 26 y 28, mientras que en el modo de 100% del flujo de diseño, aproximadamente el 35% de la alimentación de benceno se suministra al primer reactor 26, como se indica en la tabla siguiente:

Tabla II
Caudales y Distribución de Flujos para Reactores de Ciclohexano

		Unidades: Kg/hr.	
		50% del Flujo de Diseño	100% del Flujo de Diseño
	Benceno a C-1	3.243	4.497
15	Benceno a C-2	3.243	8.437*
	Proporción de benceno a C-1	0,2	0,16
	Alimentación de benceno total	6.486	12.930
	Ciclohexano de reciclo a la entrada de C-1	5.715	13.560
20	Ciclohexano de reciclo a la salida de C-1	2.812	9.843
	Ciclohexano total de reciclo	8.527	23.403
	Gas de aporte	776	1.554
	Gas de reciclo	12.927	12.927
25	Flujo total		50.815

*Una proporción tan elevada como la mitad de este benceno puede alimentarse, directamente al tercer reactor 30, cuando la conversión en el segundo reactor 28 no puede reducirse a aproximadamente 70%.

386352



ZUFNE 07

En ensayos reales se encontró que el producto de ciclohexano satisfacía una pureza de aproximadamente 99,95%.

5 Haciendo de nuevo referencia a la Fig. 1,
la temperatura de alimentación de entrada al primer reactor 26 es controlada en 143°C aproximadamente en este ejemplo por el elemento sensible 170 en su boca de entrada 74, el cual controla a su vez la válvula de derivación 172 mediante instrumentación convencional para ajustar un
10 flujo de paso en derivación del efluente caliente del segundo reactor 28 alrededor del intercambiador de calor regenerativo 68. Más allá del intercambiador de calor regenerativo 68, el efluente del segundo reactor recombina-
do se encuentra normalmente a 160°C aproximadamente en la
15 operación ilustrada. Esta temperatura se reduce ulteriormente y de modo variable a aproximadamente 149°C a la entrada del tercer reactor 90 por el elemento sensible a la temperatura 174 que controla la inclinación ajustable del ventilador 176 que forma parte del refrigerante inter-
20 medio convencional 88. El ajuste de la inclinación del ventilador se consigue mediante instrumentación convencional de interconexión (no representada sino esquemáticamente en 177).

25 Análogamente, las válvulas 179 asociadas con el sistema de enfriamiento brusco 42-46 del primer reactor son controladas mediante instrumentación convencional representada en 181 por el elemento sensible 178 situado en la entrada 86 del segundo reactor 28 para conseguir una temperatura de entrada deseada de aproximadamente 149°C.
30

15.1.71

386352



ZUFN

5 La relación de ciclohexano de recicló líquido (conducto 57a) a alimentación de benceno en el líquido de enfriamiento brusco (conducto 76) es controlada por el elemento sensible a la temperatura 180 y la válvula de control de flujo 182 en el conducto de recicló 57a de ciclohexano líquido, los cuales están asimismo acoplados mediante instrumentación convencional representada en 183. Esta disposición controla, por supuesto, la proporción benceno/ciclohexano en la alimentación al segundo reactor 10 28. La proporción benceno/ciclohexano líquido en la alimentación al primer reactor es controlada por los controladores de flujo 184 y 186, los diafragmas 188 y 190 y las válvulas 192 y 194. La operación de los últimos componentes mencionados es regulada por un controlador 15 de proporción 196 de tipo convencional.

Deseablemente, el controlador de proporción 196 es reajustado a su vez por la temperatura de salida del primer reactor 26 para modificar la proporción de benceno a ciclohexano líquido de los reactivos suministrados al mismo. Una disposición para hacer esto incluye el uso de un elemento sensible a la temperatura 197 adyacente a la salida del lecho de catalizador 32, el cual está acoplado al controlador de proporción 196 mediante instrumentación adecuada y conocida representada genéricamente en 20 199. Así, si la temperatura adyacente a la salida del lecho catalítico 32 se eleva por encima de 238°C aproximadamente, se reduce la proporción de benceno en la alimentación al reactor (conducto 56).

30 Análogamente, pueden utilizarse sistemas de válvulas controladas que se representan genéricamente



5 por las válvulas 198 y 200 para controlar la proporción de hidrógeno de aporte (conducto 62) y gas de reciclo (conducto 60) y para controlar la proporción del componente de alimentación gaseoso (conducto 66) a los componentes de alimentación líquidos antes descritos por medio de la regulación de la válvula 202.

10 Esta invención proporciona, por consiguiente, un control interdependiente de las proporciones benceno/ciclohexano líquido, temperaturas de entrada y temperaturas de salida de cada reactor junto con la proporción de líquidos y gases en la corriente de alimentación de cada reactor. Las temperaturas más bajas de los varios campos de temperatura indicados para la sección del reactor 22 se controlan de este modo para eliminar cualquier posible aparición de temperaturas de punto de rocío. Las temperaturas más altas de estos campos se controlan por debajo de las temperaturas máximas indicadas (Tabla I) a fin de proporcionar una elevación de temperatura adiabática de aproximadamente 111°C ó menos para permitir una progresión ordenada de las reacciones fuertemente exotérmicas, pero para evitar una indeseada desactivación del catalizador. Esto se consigue controlando las relaciones de los diluyentes de ciclohexano líquidos y gaseosos que se recirculan a los varios reactores. Por supuesto, no puede hidrogenarse benceno puro en ausencia de tales diluyentes, ya que podría anticiparse entonces una elevación de temperatura del orden de 556°C .

25 Para conseguir una solución de compromiso al problema, impuesta por los puntos de rocío y la desactivación del catalizador, y el estrecho campo resultante

386352

20 FIVE



de temperaturas de operación utilizables, el control de temperatura y de materias ha de ser en todo momento interdependiente. Una disposición ilustrativa para conseguir así el acoplamiento del balance de calor y de materias se ha expuesto con referencia a la Fig. 1. Los principios de la invención pueden aplicarse con facilidad a reacciones similares y a otras reacciones petroquímicas en las que sea necesario mantenerse en una posición prudencial entre los límites de temperatura máximo y mínimo, particularmente cuando se trata de reacciones fuertemente exotérmicas.

Como se ha indicado previamente, las temperaturas de punto de rocío de la sección del reactor 22 pueden analizarse continuamente por medio de un computador de punto de rocío que contiene elementos convencionales. Es evidente, por supuesto, que en la computación del punto de rocío entran en juego muchas características, por lo que el personal operario no tiene tiempo disponible para tales computaciones. Además, es extraordinariamente difícil determinar el área o áreas específicas dentro de la sección del reactor donde el acercamiento a los puntos de rocío puede ser peligroso, debido a la naturaleza dinámica del sistema, y la consiguiente rapidez de desplazamiento de las perturbaciones a lo largo del sistema del reactor.

Por ello, los diversos datos revelados por la instrumentación convencional (no representada) y relativos a temperaturas de entrada y salida, caudales volumétricos, relaciones benceno/líquido diluyente y relaciones líquido/gas, pueden alimentarse al computador para el cálculo continuo de los puntos de rocío. Las temperaturas

386352

386352



20 FNE 1944

reales en una diversidad de puntos dentro del sistema pueden compararse entonces con la lectura del computador. Observando estas comparaciones el operador puede, si es necesario, contrarrestar los diversos controles automáticos ilustrados en la Fig. 1, bien sea para parar o continuar la operación, o bien para ajustar los balances de materias en puntos seleccionados dentro de la sección del reactor. Alternativamente, la lectura del computador se puede diferenciar automáticamente con las lecturas reales de temperatura y caudal para parar el procedimiento, o reducir diversos caudales de alimentación a los reactores, o modificarlo de cualquier otro modo mediante los controles contrarrestadores antes mencionados.

Los principios de esta invención pueden aplicarse a procedimientos catalíticos similares en los que ha de hacerse operar un sistema en fase totalmente gaseosa cerca de su punto de rocío para controlar una reacción exotérmica. La invención es particularmente adaptable a aquellas operaciones catalíticas en las que el factor de efectividad del catalizador es bajo (menor de aproximadamente 0,9) y en las que las velocidades de reacción se reducen ulteriormente (o se extinguen por enfriamiento brusco) por la presencia de líquido en los poros del catalizador, en lugar del vapor normal. Asegurando la obtención de un sistema en fase única o totalmente gaseoso, se alcanza una velocidad de difusividad uniforme, la cual se alteraría de lo contrario si se permitiese que un tapón del líquido embebiese el catalizador. La invención es aplicable también a aquellas operaciones que son altamente exotérmicas y en las que los reactivos han de diluirse según

386352

20 ENE 1971



relaciones cuidadosamente controladas de reactivos/diluyente a fin de controlar la elevación de temperatura a través del reactor.

5 Para una mayor productividad de la instalación de ciclohexano 20, una porción de una alimentación de benceno aumentada puede desviarse por el conducto 204 directamente al tercer reactor 30 por vía del conducto 70, intercambiador de calor regenerativo 68 ó paso en derivación 172, y refrigerante intermedio 88. Alternativa-
10 mente, el conducto de benceno directo 204 puede utilizarse para desviar una porción de la alimentación de benceno normal desde el primer o el segundo reactor 26 ó 28, o ambos, como un medio adicional para controlar la reacción en los
15 mismos. Como se ha indicado previamente, el tercer reactor con su lecho catalítico considerablemente mayor 36 está diseñado para manipular una producción adicional en el supuesto de que el segundo reactor 28 se pase parcialmente en derivación (conducto 84a). Lo más importante es que el
20 tercer reactor es mayor para reducir el contenido de benceno a un nivel muy bajo, esto es, a un nivel de 1 parte por millón. Para conseguir esto se precisan largos tiempos espaciales. El flujo directo de benceno al tercer reactor
25 30 puede controlarse por la válvula 206, que a su vez puede ajustarse automáticamente por medios adecuados (no representados) sensibles por ejemplo a una temperatura dada por encima de la temperatura de control de las salidas de los reactores primero o segundo, o de ambos.

Esta invención considera también medios para interrumpir la alimentación de benceno a la sección
30 del reactor 22, por ejemplo cerrando la válvula de parada

386352

386352

20 FNE



208 en la tubería de alimentación de benceno 48. Deseablemente, la alimentación de benceno se interrumpe automáticamente en el momento en que aparecen condiciones anormales en el sistema del reactor 22, por ejemplo mediante un elemento sensible a la temperatura 210 ó 212 en la salida del reactor 26 ó 28. En la disposición ilustrada del elemento sensible 210 ó 212, el diseño es tal que se cierra la válvula 208 de alimentación de benceno mediante un circuito conocido adecuado representado en rasgos generales en 211 y 213 en cualquier momento en que se alcance en alguno de los dos reactores una temperatura máxima de 288°C. Un elemento sensible similar 214 puede utilizarse en la salida del tercer reactor 30 pero no sería necesario en la mayoría de las aplicaciones, ya que un control cuidadoso de los dos primeros reactores 26 y 28 ejerce usualmente un alto grado de control sobre el reactor final 30.

Es también deseable interrumpir la alimentación de benceno en el supuesto de que la proporción de hidrógeno en la corriente de gas de reciclo (conducto 60) descienda por debajo de un nivel predeterminado, por ejemplo aproximadamente 50% en el sistema ilustrado. Para este fin se acopla un analizador de hidrógeno convencional 216 al conducto 60 y se dispone instrumentación adecuada y conocida representada en rasgos generales por la línea de trazos 218 para cerrar la válvula de alimentación de benceno 208 cuando la concentración de hidrógeno desciende por debajo del nivel predeterminado. Análogamente es deseable interrumpir la alimentación de benceno si el suministro de hidrógeno de aporte (conducto 62)

386352

20 FNE 83



5 se interrumpe durante un intervalo predeterminado, por ejemplo aproximadamente 5 minutos en la instalación ilustrada. Esto se consigue mediante un elemento sensible adecuado 220 en el conducto 62 y un regulador de tiempo 222 que está acoplado mediante instrumentación adecuada y conocida 223 a la válvula de benceno 208. Las reacciones de conversión en cualquiera de los reactores 26-30 se ven también gravemente afectadas por un insuficiente flujo total de gas de recicló y de hidrógeno de aporte (conduc-
10 to 66). Por tanto, es adicionalmente deseable interrumpir la alimentación de benceno en el caso de que el flujo de gas por el conducto 66 alcance un valor bajo pre-determinado. Esto se consigue por el uso de un dispositivo de medición del flujo, por ejemplo, un diafragma 224 y un
15 medidor de caudal convencional 226 acoplados, mediante instrumentación adecuada 228, a la válvula 208 de alimentación de benceno.

De la exposición anterior, se deducirá evidentemente que se han descrito formas nuevas y eficientes de control de la reactividad en procedimientos petro-
20 químicos. Si bien se han representado y descrito ciertas realizaciones actualmente preferidas de la invención, y se han ilustrado métodos actualmente preferidos para llevar a la práctica la misma, deberá entenderse claramente
25 que la invención no se limita a los mismos, sino que puede, por el contrario, materializarse y practicarse de formas diversas dentro de la invención.

386352

386352



Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 15 de Diciembre de 1969, bajo el Nº 885.066, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

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:

1. - Un método para operar una instalación petroquímica que posee una pluralidad de reactores de conversión y un lecho catalítico en cada uno de dichos reactores, caracterizado por las etapas de suministrar una corriente de reactivo gaseoso y líquido a uno de dichos reactores en relación de intercambio de calor con una corriente de efluente de otro de dichos reactores, suministrar una corriente de alimentación líquida y gaseosa de dicho segundo reactor en relación de intercambio de calor con la corriente de efluente de dicho primer reactor, suministrar dicha corriente de efluente de dicho segundo reactor a un tercer reactor, completar la reacción en dicho primer reactor, terminar o interrumpir la reacción en dicho segundo reactor, y permitir que los reactivos no utilizados procedentes de dicho segundo reactor completen la reacción en dicho tercer reactor.

25

30

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la longitud de dichos lechos cata-

15.1.71

386352

20



líticos es proporcional a los niveles de reactividad en los reactores respectivos.

5 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 en el que la temperatura de los reactivos en cada uno de dichos reactores se controla a fin de que permanezca continuamente por encima del punto de rocío de dicho reactivo líquido.

10 4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3 en el que la temperatura máxima a través de cada uno de dichos reactores se controla a fin de que permanezca por debajo de una temperatura máxima pre-determinada a la cual dicho catalizador comienza a deteriorarse.

15 5.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que se suministran benceno líquido e hidrógeno gaseoso como reactivos a dichos reactores.

20 6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5 en el que el flujo de al menos uno de dichos reactivos a dicha sección de reactor se interrumpe cuando la temperatura de salida de al menos uno de dichos reactores alcanza un máximo pre-determinado.

25 7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en el que una porción de la corriente de alimentación de entrada a dicho segundo reactor se hace pasar en derivación directamente a dicho reactor adicional para limitar la temperatura máxima alcanzada por dicho segundo reactor.

30 8.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en el que el hidrógeno ga-



seoso y el benceno líquido se suministran a dicho primer reactor, y se suministra a dicho segundo reactor una corriente de alimentación de benceno líquido e hidrógeno gaseoso, siendo capaz dicha instalación petroquímica de producir un producto de ciclohexano de alta pureza.

5

9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en el que una porción líquida de dicho producto de ciclohexano se recicla a dicha alimentación de benceno, y una porción gaseosa de dicho producto de ciclohexano junto con cualquier cantidad de hidrógeno que no haya reaccionado se recicla a dicha corriente de alimentación de hidrógeno.

10

10. Una instalación petroquímica que comprende medios de reactor que incluyen un catalizador capaz de inducir una reacción exotérmica catalítica en aquellos, caracterizada por medios para controlar las temperaturas de entrada y salida de dichos medios de reactor, medios para suministrar reactivos que incluyen un reactivo normalmente líquido a dichos medios de reactor, y medios de control para mantener la temperatura de dichos reactivos por encima del punto de rocío de los mismos en cualquier parte de dichos medios de reactor.

15

20

25

11.- Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 10 en la que están provistos medios adicionales para limitar las temperaturas máximas de dichos reactivos en cualquier punto dentro de dichos medios de reactor a una temperatura inferior a una temperatura pre-determinada de desactivación de dicho catalizador.

30

12.- Una instalación petroquímica de

15.1.71

386352 20 ENE



5 acuerdo con la reivindicación 10 ó 11 en la que dichos me
dios de reactor incluyen varios reactores y dichos medios
de control de temperatura incluyen medios de intercambio
de calor regenerativos para calentar y vaporizar una co-
rriente de alimentación líquida para uno de dichos reacto-
res por intercambio de calor con una corriente de efluen-
te de otro de dichos reactores.

10 13. Una instalación petroquímica de
acuerdo con la reivindicación 12 en la que dicha corrien-
te de efluente incluye un conducto en derivación provisto
de válvulas alrededor de dichos medios de intercambio de
calor para regular la temperatura de dicha corriente de
alimentación.

15 14.- Una instalación petroquímica de
acuerdo con la reivindicación 12 en la que dicha corrien-
te de alimentación líquida incluye un líquido reactivo
y un líquido diluyente, y están provistos medios para va-
riar el caudal de cada uno de dichos líquidos con rela-
ción al otro a fin de controlar la temperatura de dicha
20 corriente de alimentación mezclada y dicha corriente de
efluente del reactor.

25 15. Una instalación petroquímica de
acuerdo con la reivindicación 12 en la que dichos medios
de control de temperatura incluyen además medios para
transportar una corriente adicional de dichos reactivos
a dicho segundo reactor y a un reactor adicional en serie,
y están acoplados medios de intercambio de calor adicio-
nales a dicha corriente adicional y a un efluente de di-
cho un reactor.

30

15.1.71

16. Una instalación petroquímica de acuer



do con la reivindicación 15 en la que la temperatura máxima de dicho segundo reactor está limitada por un conducto de derivación provisto de válvulas desde dichos medios de intercambio de calor adicionales directamente a dicho reactor adicional.

5

17. Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 10 en la que uno de dichos reactivos es normalmente líquido y otro de dichos reactivos es normalmente gaseoso y están provistos medios para recoger y separar el producto de reacción y el reactivo gaseoso no utilizado de dicha sección de reactor en porciones líquida y gaseosa, y están provistos medios de conducción para reciclar una porción de dicho producto líquido a dicha corriente de alimentación de reactivo líquido y para reciclar al menos una porción de dicho producto gaseoso y dicho reactivo gaseoso no utilizado a dicha corriente de reactivo gaseoso.

10

15

20

25

18. Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 17 en la que están acoplados medios a dicha corriente de gas de reciclado para interrumpir el flujo de dicho reactivo líquido a dicha sección de reactor cuando la concentración de reactivo gaseoso no utilizado en dicha corriente de reciclado desciende por debajo de una concentración dada, cuando se interrumpe el flujo de reactivo gaseoso de aporte durante un intervalo pre-determinado, o cuando el flujo total de gas de reciclado y de soporte desciende por debajo de un caudal predeterminado

30

19. Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 11 en la que dichos medios limi-

15.1.71

386352

20 FN



5 tadores de temperatura incluyen medios sensibles a la temperatura conectados en posición adyacente a la salida de al menos uno de dichos reactores para interrumpir el flujo de al menos uno de dichos reactivos cuando se alcanza una temperatura alta pre-determinada a la cual dicho catalizador comienza a desactivarse.

10 20.- Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 13 en la que están acoplados medios sensibles a la temperatura a la entrada de dicho primer reactor para ajustar dicho conducto de derivación provisto de válvulas a fin de determinar el nivel de temperatura de dicha corriente de alimentación líquida.

15 21. Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 12 en la que dichos medios de intercambio de calor regenerativos suministran dicho efluente del reactor a un reactor adicional de dicha sección de reactor a través de un refrigerante intermedio, y están acoplados medios sensibles a la temperatura a la entrada de dicha sección de reactor adicional para controlar el enfriamiento proporcionado por dicho refrigerante intermedio a fin de mantener la temperatura de dicho efluente del reactor en una temperatura de entrada pre-determinada para dicho reactor adicional.

20 22. Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 11 en la que dichos medios de reactor incluyen al menos tres reactores cada uno de los cuales posee un lecho de material catalítico en su interior, siendo los tamaños de dichos lechos de catalizador proporcionales respectivamente a los diferentes niveles de reactividad en dichos reactores.

30
15.1.71



23.- Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 11 en la que al menos uno de dichos reactivos es un material líquido, están provistos medios para reciclar una porción de un producto normalmente líquido de dichos medios de reactor a dicho reactivo líquido para fines de dilución y purificación, están acoplados medios sensibles a la temperatura de dichos medios de reactor en posición adyacente a la salida de los mismos, estando acoplados dichos medios sensibles a la temperatura a medios para dosificar las cantidades de dicho reactivo líquido y dicho líquido de recicló en dicha corriente de alimentación, estando acoplados dichos medios sensibles a la temperatura a dichos medios de dosificación para controlar la proporción de dicho reactivo líquido a dicho líquido de recicló a fin de limitar la temperatura de salida de dichos medios de reactor a una temperatura máxima pre-determinada.

24.- Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 10 en la que dichos reactivos incluyen benceno líquido e hidrógeno gaseoso, por lo que dicha instalación es capaz de fabricar un producto de ciclohexano de alta pureza.

25.- Una instalación petroquímica de acuerdo con la reivindicación 24 en la que están provistos medios para recoger y reciclar una porción de producto de ciclohexano líquido a dicho suministro de benceno y para recoger y reciclar al menos una porción de producto de ciclohexano gaseoso y cualquier cantidad de hidrógeno que no haya reaccionado a dicho suministro de hidrógeno gaseoso.

26.- Un método para operar una instalación

386352-7



petroquímica.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5

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

Madrid, -7 ABR. 1973

P.A.

10

Alberto de Euzkadi
P.A. 

386352

386352 FINE

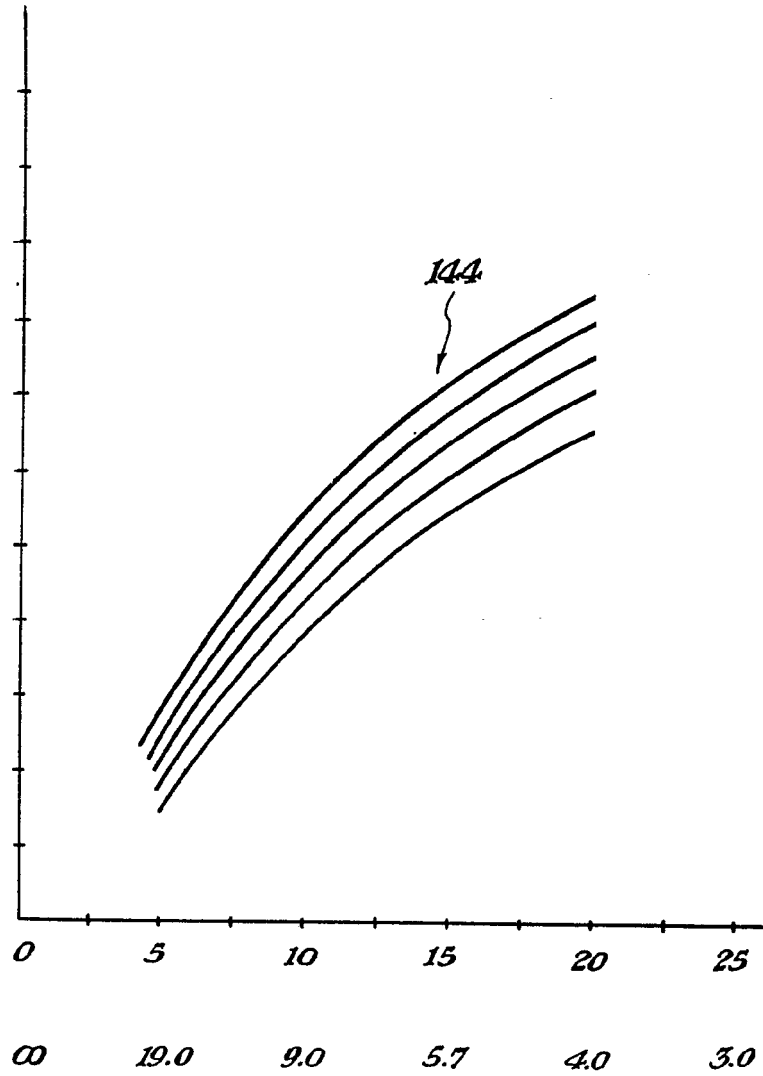


Fig. 5.

Alberto Gu...
For Found...

20 ENE 1941

386352

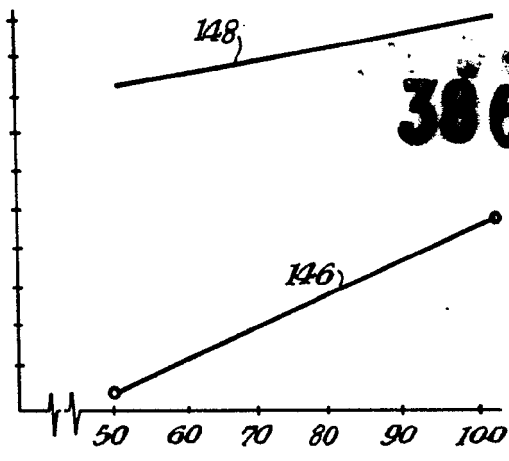


Fig. 6.

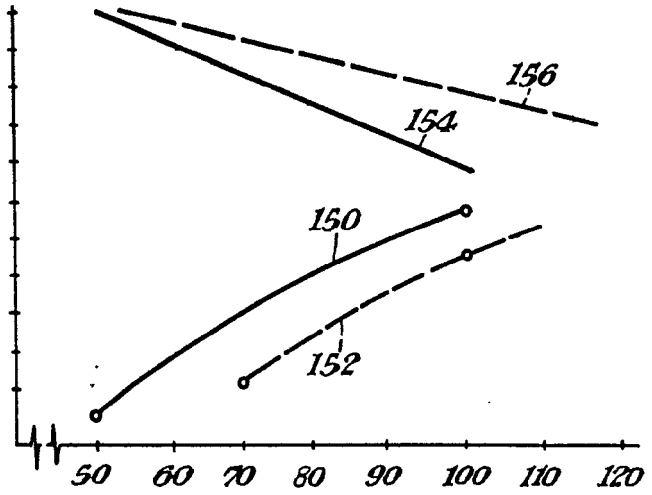


Fig. 7.

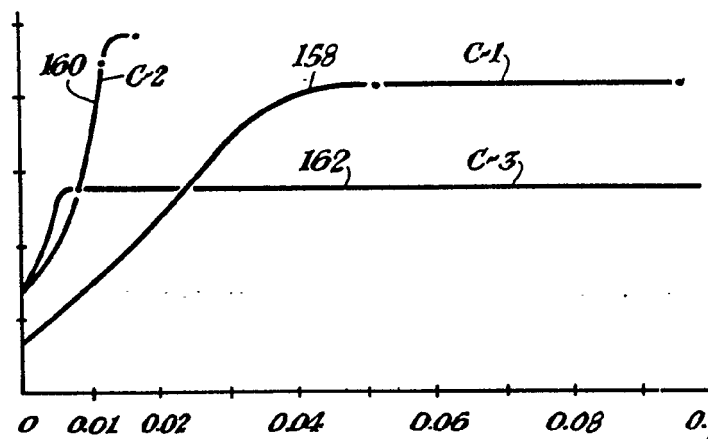


Fig. 11.

Alberto de LUNA
Por Poder

386352 20 ENE

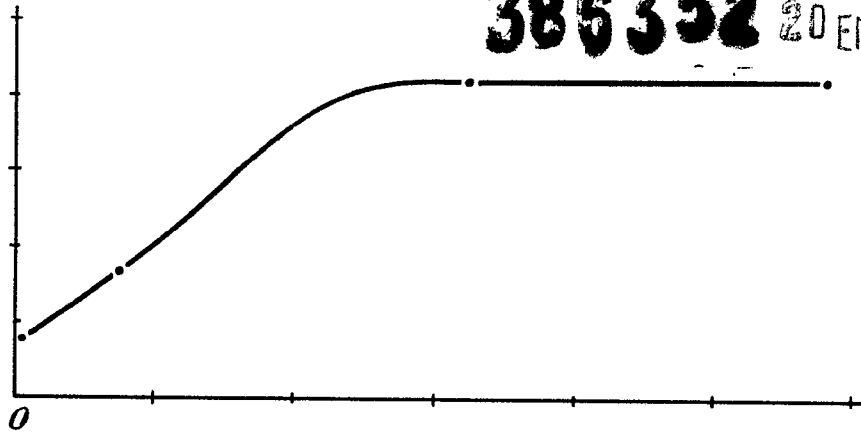


Fig. 8.

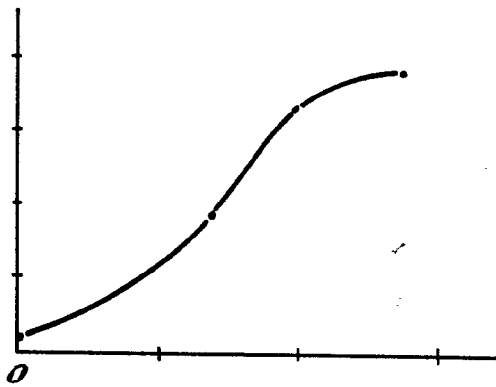


Fig. 9.

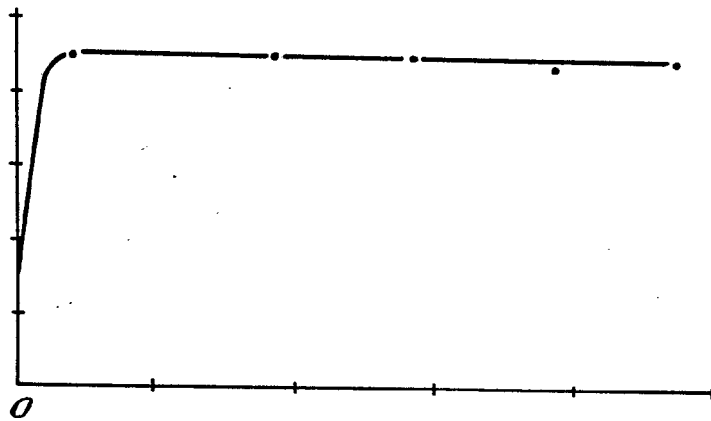


Fig. 10.

Alberto de Eizaburu
Por Poder