

419404



P.- 55.587

MIT-45-4

419404

F.E.26-9-75

Int. Cl.: C07c/C10G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en ESPAÑA

Por D I E Z años

A nombre de MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED

entidad japonesa

establecida en 4, 2-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo,
Japón

por: "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PRODUCIR BENCENO"

(Clase Internacional C10g,C07c)

22-11-73

- 1 -

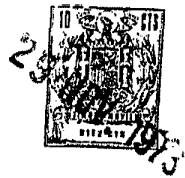


419404

La presente invención se refiere a un procedimiento para desalcoholar hidrocarburos alcohol-aromáticos, o aceites hidrocarbonados que los contienen, y más en particular se refiere a un procedimiento para producir benceno a partir de dichos aceites hidrocarbonados, con gran rendimiento, por desalcoholación de los mismos.

Es bien sabido que los hidrocarburos alcohol-aromáticos o los aceites hidrocarbonados que los contienen pueden ser convertidos en benceno haciéndoles pasar en mezcla con hidrógeno por una zona de reacción mantenida a una temperatura elevada y presión elevada en ausencia de catalizador.

Así, en el procedimiento usual de desalcoholación de hidrocarburos alcohol-aromáticos o de aceites hidrocarbonados que los contienen, los aceites reformados, gasoils, aceites minerales, benceno crudo o aceites residuales craqueados térmicamente, obtenidos como subproducto en el craqueo de nafta con vapor de agua, son sometidos a desalcoholación haciéndolos pasar, en mezcla con más que la cantidad equimolar de hidrógeno, a través de una zona de reacción mantenida a una temperatura de 600 a 800°C y una presión de 1 a 25 atmósferas, en ausencia de catalizador, durante un tiempo de permanencia de más de 0,2 segundos, con lo que estos hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen son desalcoholados para producir



419404

benceno. De esta manera se puede obtener benceno en rendimiento de 95 a 98%, basado en los moles totales de hidrocarburos alcohol-aromáticos usados como material de partida.

5 Sin embargo, se ha hallado que el 2-5% restante de hidrocarburos alcohol-aromáticos se convierte en una materia alquitranosa cristalina como resultado de la condensación de núcleos aromáticos en el curso del procedimiento de desalcoholación. La cantidad de materia alquitranosa formada en la reacción tiene, naturalmente,
10 una relación próxima con el tipo de material de partida usado y las variables de operación tales como la temperatura, la presión y el tiempo de permanencia. Sobre todo, la proporción molar entre hidrógeno y alcohol-aromáticos
15 usados en la reacción antes mencionada tiene un notable efecto sobre la cantidad de materia alquitranosa formada como subproducto. En general, la formación de la materia alquitranosa como subproducto se puede evitar sustancialmente, y en consecuencia se puede mejorar el rendimiento
20 de benceno, aumentando una presión parcial de hidrógeno a presión total.

Sin embargo, aumentar la presión parcial de hidrógeno en una operación a escala industrial no es necesariamente una medida ventajosa. En otras palabras, desde un
25 punto de vista económico no es deseable aumentar la pre-



419404

sión parcial de hidrógeno para evitar la formación de materia alquitranosa, debido a la necesidad de usar equipo más grande y a la mayor cantidad de hidrógeno requerida.

Más específicamente, cuando la desalcoholación según se ha mencionado antes se efectúa en presencia de 3 moles de hidrógeno por mol de hidrocarburos alcohol-aromáticos, la cantidad de materia alquitranosa formada como subproducto en la reacción es aproximadamente 4% en peso, basado en el peso de los hidrocarburos usados. Suponiendo ahora que en la misma reacción se usan 6 moles de hidrógeno en vez de 3 moles, por mol de los hidrocarburos, para evitar la formación de materia alquitranosa, la cantidad de materia alquitranosa producida es 3%; en otras palabras, ha disminuido solo en 1% al usar una cantidad doble de hidrógeno. Por otra parte, dado que la velocidad de desalcoholación es proporcional a la primera potencia de la concentración de los hidrocarburos alcohol-aromáticos, y a la potencia 0,5 de la concentración de hidrógeno, un reactor para usar 6 moles de hidrógeno debería tener una capacidad tan grande como aproximadamente 1,7 veces la de un reactor para usar 3 moles de hidrógeno. Además, se requiere una capacidad doble para el compresor cuando se usan 6 moles de hidrógeno.

Por tanto, para equipo a escala industrial, se ha de hallar un punto óptimo de compromiso en el equilibrio



419404

entre una ventaja provocada para evitar la formación de materia alquitranosa, y una pérdida resultante del requisito del equipo más grande. Sin embargo, en la práctica ha sido imposible hallar un punto óptimo que permita evitar la formación de materia alquitranosa aumentando la presión parcial de hidrógeno.

Por esta razón, la materia alquitranosa inevitablemente producida en la desalcoholación de hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen ha sido un residuo inútil y de difícil manipulación. Tienen cristalinidad a la temperatura ambiente y bajo presión normal, y la mejor manera de deshacerse de él ha sido mezclarlo con aceites pesados y usarlo como combustible.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una utilización eficaz de la materia alquitranosa formada como subproducto en la desalcoholación de hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen, y resolver así el problema de la eliminación de tal materia alquitranosa.

Otro objeto de la invención es mejorar el rendimiento de benceno en la desalcoholación de los alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen.

Se ha hallado que se puede producir benceno a partir de la materia alquitranosa formada como subproducto



419404

5 en la desalcohilación de hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen, haciendo pasar dicha materia alquitranosa, en mezcla con hidrógeno, por una zona de reacción mantenida a una temperatura alta y una presión elevada, en ausencia de catalizador.

10 Sin embargo, una aplicación inmediata de este principio a un equipo industrial no produciría ventajas, debido a que se ha de proporcionar un reactor adicional para tratar la materia alquitranosa formada como subproducto, además del equipo principal para desalcohilar los hidrocarburos alcohol aromáticos.

15 Sin embargo, se ha hallado además que el benceno deseado puede ser producido a partir de una mezcla de hidrocarburos alcohol-aromáticos, o aceites hidrocarbonados que los contienen y la materia alquitranosa, con gran rendimiento, y muy fácil y económicamente, sin requerir ningún equipo adicional para el tratamiento de la materia alquitranosa, añadiendo la materia alquitranosa a los hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen, a 20 cargar a una zona de desalcohilación, y sometiendo la mezcla resultante a la reacción de desalcohilación.

25 Según la presente invención, por tanto, en un procedimiento para producir benceno por desalcohilación térmica de hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen, haciéndolos pasar en mezcla con



419404

más que la cantidad equimolar de hidrógeno por una zona de reacción mantenida a una temperatura de 600 a 800°C y bajo una presión de 1 a 25 atmósferas, en ausencia de catalizador, durante un tiempo de permanencia de más de 5 0,2 segundos, se proporciona la etapa que comprende añadir materia alquitranosa formada como subproducto en una de dichas etapas de desalcoholación precedente, a los hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen a cargar a la zona de desalcoholación, estando presente la materia alquitranosa en la carga en cantidad menor que el 20% en peso basado en el peso de dichos hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen, y someter la mezcla resultante a la desalcoholación antes mencionada, aumentando así el rendimiento de benceno producido. 15

Como explicación adicional del procedimiento de la invención, los hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen son mezclados con materia alquitranosa que es formada como subproducto en la etapa de desalcoholación precedente. Se emplea una proporción de mezcla de menos del 20% en peso de dicha materia alquitranosa, basado en el peso de dichos hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen. Si la cantidad de dicha materia alquitranosa 20 excede del 20% en peso, el rendimiento por paso de benceno 25



419404

disminuye considerablemente, y además el alquitrán cristalino puede obstruir las tuberías del reactor.

Se deja pasar la mezcla de reacción, consistente en el aceite y la materia alquitranosa, por una zona de reacción mantenida a una temperatura de 600 a 800°C y bajo una presión de 1 a 25 atmósferas, en mezcla con hidrógeno, en ausencia de catalizador, durante un tiempo de permanencia de más de 0,2 segundos.

En la reacción antes mencionada, la concentración de hidrógeno debe ser preferiblemente al menos 10%, y se debe usar una cantidad mayor que un mol de hidrógeno por mol de hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen. Se debe observar que desde el punto de vista industrial la presencia de hidrocarburo gaseoso distinto de los hidrocarburos alcohol-aromáticos, contenido en el hidrógeno usado en el procedimiento antes mencionado, no da efecto adverso sobre la reacción de desalcoholación deseada.

En la desalcoholación de hidrocarburos alcohol-aromáticos, cuanto mayor sea la presión de hidrógeno más ventajosamente se efectúa la reacción. Por otra parte, cuanto menor sea la presión de hidrógeno menor se hace la formación de materia alquitranosa. Por tanto, la desalcoholación implica requisitos contradictorios respecto a la presión de hidrógeno. Se ha hallado que una presión de



419404

Hidrógeno de 1 a 25 atmósferas es muy deseable para un resultado satisfactorio.

Dejando que los hidrocarburos alcohol-aromáticos pasen por una zona de reacción mantenida en condiciones según se ha descrito antes, según el procedimiento de la invención, los hidrocarburos alcohol-aromáticos son desalcoholados para producir benceno. El benceno producido es tratado con arcilla, si se desea, y retirado como benceno de calidad para nitración que tiene una calidad suficiente para ser usado como material de partida en las industrias químicas. La materia alquitranosa formada como subproducto es recirculada a la etapa de desalcoholación, en mezcla con los hidrocarburos alcohol-aromáticos a cargar al aparato de desalcoholación. Cualesquiera hidrocarburos alcohol-aromáticos sin reaccionar son recirculados preferiblemente al aparato de desalcoholación, junto con la materia alquitranosa.

Entre los hidrocarburos alcohol-aromáticos que se pueden usar en el procedimiento de la invención se incluyen el tolueno, etilbenceno, xileno, trimetilbenceno y aceites hidrocarbonados que contienen hidrocarburos alcohol-aromáticos tales como los antes mencionados, tal como aceite reformado de nafta, gasoils, aceites minerales, benceno crudo, o un aceite residual de craqueo térmico formado como subproducto en el craqueo de nafta con



419404

vapor de agua.

El dibujo adjunto es un diagrama de flujo que ilustra el procedimiento de la invención, y solo se muestra en él el equipo esencial.

5 Haciendo referencia ahora al dibujo, se introduce hidrógeno a presión por la tubería 1, y se mezcla con el hidrocarburo alcohol-aromático introducido en la tubería 2 mediante una bomba. En este punto el hidrocarburo alcohol-aromático sin reaccionar obtenido de un equipo 18 de destilación, y la materia alquitranosa obtenida de un equipo 16 de destilación, se mezclan juntos con ello, y la mezcla resultante es introducida luego en un precalentador 3 donde se calienta la mezcla reaccionante hasta la temperatura de reacción. Cuando se alcanza la temperatura se introduce la mezcla de reacción en un reactor 5, y un gas a alta temperatura descargado de dicho reactor 5 es introducido por la tubería 6 en un cambiador 7 de calor, en el que se enfría hasta aproximadamente la temperatura ambiente, y es conducido a un separador 8 gas-líquido en el que los gases ligeros se descargan del sistema por la tubería 9. El líquido que sale de dicho separador 8 entra en un equipo 11 de destilación por la tubería 10, y las materias ligeras disueltas en el líquido se eliminan como cabezas, y el producto efluente del fondo de dicho equipo 11 de destilación es conducido a una torre 14 con arcilla.



419404

Tras eliminar allí unas trazas de olefina en el líquido, el producto líquido entra en un equipo 16 de destilación subsiguiente, donde se elimina por el fondo una materia alquitranosa que es recirculada a la tubería 2 por la tubería 22. La tubería 21 es una tubería de residuos usada para retirar la materia alquitranosa cuando no se recircule la cantidad total de la materia alquitranosa producida. El benceno producido y el hidrocarburo alcohil-aromático sin reaccionar son retirados por la cabeza de dicho equipo 16 de destilación y entran en un equipo 18 de destilación por la tubería 17. El producto, benceno de gran pureza, se obtiene de la cabeza de dicho equipo 18, por la tubería 19, mientras que el hidrocarburo alcohil-aromático sin reaccionar es descargado del fondo y recirculado a la tubería 2 por la tubería 20.

Los siguientes Ejemplos servirán para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

Unos hidrocarburos alcohil-aromáticos que tienen composiciones diferentes fueron desalcoholados en un reactor tubular, en ausencia de catalizador, bajo condiciones de reacción según se especifica en la tabla siguiente:

En el Experimento nº 1 de este ejemplo se cargó un aceite alcohil-aromático que solo contenía tolueno y



419404

nada de alquitrán. En el Experimento nº 2 se cargó un aceite alcohol-aromático consistente en 93% en peso de tolueno y 7% en peso de alquitrán, mientras que en el Experimento nº 3 se cargó un aceite alcohol-aromático consistente en 85% en peso de tolueno y 15% en peso de alquitrán. Las condiciones de reacción y los resultados se muestran en la Tabla siguiente.

Experimento nº	1 (control)	2	3
Condiciones de reacción:			
Temperatura (°C)	690	690	690
Presión (atmósferas)	20	20	20
Tiempo de residencia (segundos)	22	21	22
Tanto por ciento en peso de producto líquido basado en el peso de aceite alcohol-aromático cargado:			
Benceno	58,4	58,0	56,2
Tolueno	28,0	28,0	28,1
Alquitrán	3,5	4,0	8,0

EJEMPLO 2

Unos aceites alcohol-aromáticos que tienen composiciones diferentes fueron desalcoholados en un reactor tubular, en ausencia de catalizador, bajo condiciones de



419404

reacción según se especifica en la Tabla siguiente:

En el Experimento nº 1 de este ejemplo se cargó un aceite alcohol-aromático consistente en 71% en peso de aromáticos, 29% en peso de no aromáticos y nada de alquitrán.

En el Experimento nº 2 se cargó aceite alcohol-aromático consistente en 65% en peso de aromáticos, 27% en peso de no aromáticos y 8% en peso de alquitrán, mientras que en el Experimento nº 3 se cargó un aceite alcohol-aromático consistente en 60% en peso de aromáticos, 24% en peso de no aromáticos y 16% en peso de alquitrán.

Las condiciones de reacción y los resultados se muestran en la tabla siguiente.

Experimento nº	1 (control)	2	3
Condiciones de reacción:			
Temperatura (°C)	680	680	680
Presión (atmósferas)	20	20	20
Tiempo de permanencia (segundos)	47,8	48	46
Tanto por ciento en peso de producto líquido basado en el peso de aceite alcohol-aromático cargado:			
Benceno	55,8	56,0	56,0
Tolueno	43	5,6	5,5



419404

Xileno	0,4	0,4	0,4
Alquitrán	2,9	5,0	10,0

Haciendo referencia a los Ejemplos 1 y 2, se observa que el Experimento nº 2 en ambos ejemplos produjo una
5 cantidad sustancialmente igual o incluso ligeramente mayor que la del Experimento nº 1, pese al hecho de que la cantidad de alcohol-aromáticos cargados fué menor que la del Experimento nº 1.

Además, en el Ejemplo 2 se observa un ligero aumento en el rendimiento de tolueno, sobre el del Ejemplo 1.
10

Aún más, se debe observar en cualquiera de los Ejemplos 1 y 2 que el Experimento nº 1, en el que no se añadió alquitrán, produjo 3,5% y 2,9% de alquitrán, respectivamente, mientras que en los Experimentos 2 y 3 de ambos
15 ejemplos las cantidades de alquitrán contenidas en el producto de reacción son menores que las cantidades originalmente cargadas con los aceites alcohol-aromáticos. Este hecho indica claramente que la materia alquitranosa se descompuso durante la reacción y se convirtió en benceno.

Recirculando la materia alquitranosa al aceite alcohol-aromático a cargar se puede aumentar el rendimiento de benceno hasta tanto como aproximadamente 100%, basado en moles de alcohol-aromáticos . Esto proporciona una gran ventaja en la producción de benceno a escala industrial.
20

25



419404

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra un efecto de la presión de hidrógeno sobre la desalcoholación de alcohol-aromáticos.

5 Unos aceites alcohol-aromáticos que tienen las mismas composiciones fueron desalcoholados en un reactor tubular en ausencia de catalizador, bajo condiciones de reacción según se especifican en la Tabla siguiente:

10 En todos los Experimentos nº 1, 2 y 3 de este ejemplo se cargaron aceites alcohol-aromáticos consistentes en 71% en peso de aromáticos, 29% en peso de no aromáticos, y nada de alquitrán.

Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

Experimento nº	1 (control)	2	3
15 Condiciones de reacción:			
Temperatura (°C)	680	680	680
Presión (atmósferas)	25	15	5
Tiempo de residencia (segundos)	9,00	19,3	98,0
20 Tanto por ciento en peso de producto líquido basado en el peso de aceite alcohol-aromático cargado:			
Benceno	44,0	45,0	46,1
Tolueno	15,8	16,0	16,2

25



419404

Xileno	2,0	2,4	2,1
Alquitrán	3,8	2,0	1,0

5 Como puede observarse por lo que antecede, cuanto menor sea la presión menor se hace la formación de materia alquitranosa.

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en 15 las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento mejorado para producir benceno por desalcoholación térmica de hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidrocarbonados que los contienen, haciéndolos pasar en mezcla con más que la cantidad equimolar 20 de hidrógeno a través de una zona de reacción mantenida a una temperatura de 600 a 800°C y bajo una presión de 1 a 25 atmósferas, en ausencia de catalizador, durante un tiempo de permanencia de más de 0,2 segundos, en donde la mejora comprende añadir materia alquitranosa, formada como subpro- 25 ducto en una de dichas etapas de desalcoholación precedente,

29



419404

5 a los hidrocarburos alcohol-aromáticos o aceites hidro-
 carbonados que los contienen a cargar en la zona de des-
 alcoholación, estando presente la materia alquitranosa
 en la carga en una cantidad menor que el 20% en peso, ba-
 sado en el peso de dichos hidrocarburos alcohol-aromáti-
 cos o aceites hidrocarbonados que los contienen, y some-
 ter la mezcla resultante a la desalcoholación antes men-
 cionada, aumentando así el rendimiento de benceno produ-
 cido.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
 donde dicho hidrocarburo alcohol-aromático o aceite hi-
 drocarbonado que lo contiene se elige de entre tolueno,
 etilbenceno, xileno, trimetilbenceno, aceite reformado de
 nafta, gasoils, aceites minerales, benceno crudo y aceite
 15 residual de craqueo térmico formado como subproducto en
 el craqueo de nafta con vapor de agua.

3ª.- "PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PRODUCIR BEN-
 CENO".

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
 tecede, representado en los dibujos que se acompañan, y
 para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escri-
 tas a máquina por una sola cara.

29 NOV. 1973

Madrid,

P.A.

Fernando de Siquero
Por Poder

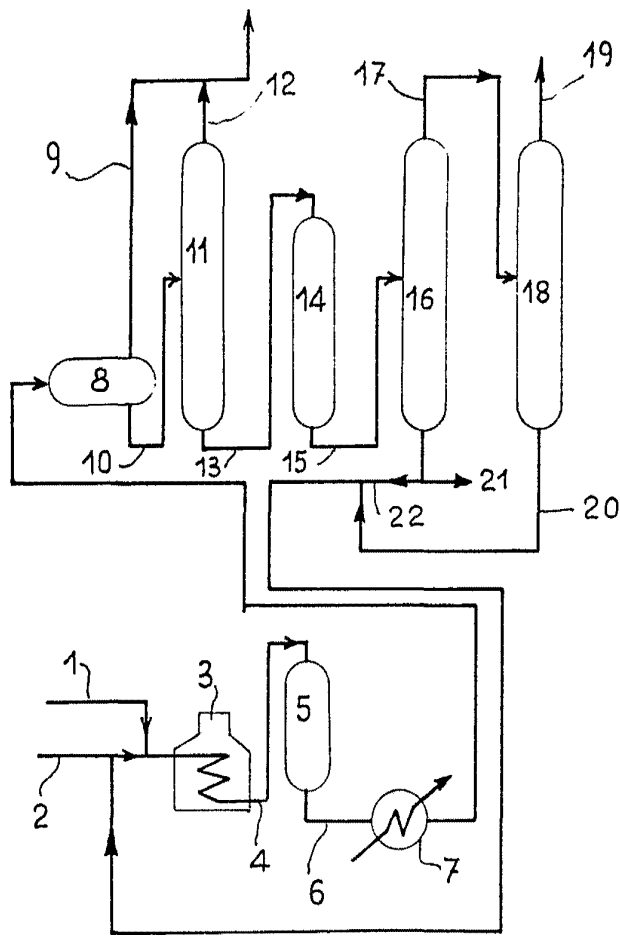
25

22-11-73

- 17 -



419404



Fernando de Lima
Per Poder