



29 ... 1973

419409

P.- 55.585

419409

MIT 45 - 2

C07B; C10G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED

entidad japonesa

con domicilio en 4, 2-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku
Tokyo, Japón

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA DESALCOHILAR HIDROCARBUROS"
(Clase Internacional C10g, C07c)

26.11.73

- 1 -

419409

29 NOV 1973



Esta invención se refiere a un procedimiento para desalcoholizar hidrocarburos. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para desalcoholizar hidrocarburos alifáticos o aromáticos que tienen un grupo alcohol.

5 Hasta ahora, se ha conocido efectuar una reacción de desalcoholización mediante descomposición catalítica o craqueo térmico de los hidrocarburos que tienen un grupo alcohol en presencia de hidrógeno. En este caso, normalmente, la reacción se lleva a cabo bajo una presión normal o elevada a una temperatura que varía desde 350°C a 900°C y empleando generalmente,
10 un reactor hecho de acero.

Sin embargo, la operación de dicho procedimiento no se prefiere desde el punto de vista industrial porque, muy a menudo, el depósito de carbono libre obstaculiza la operación del procedimiento, conduciendo a rendimientos bajos.
15

La presente invención ha conducido a un extenso estudio con el objeto de llevar a cabo una reacción de desalcoholización industrialmente ventajosa, eliminando los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior descritos anteriormente. Como resultado, la presente invención se ha realizado sobre la base del descubrimiento de que una reacción de desalcoholización transcurre suavemente para proporcionar la producción de los productos deseados, con buenos rendimientos sin que se observe ningún depósito de carbono libre cuando en el sistema de la
20 reacción se permite que exista una cantidad específica de un
25

419409



compuesto de azufre.

Más específicamente, la esencia de la presente invención reside en un procedimiento para desalcoholación de hidrocarburos que comprende someter los hidrocarburos que tienen un grupo alcoholilo a una reacción de desalcoholación en presencia de hidrógeno baja presión normal o elevada a una temperatura de 350°C a 900°C, caracterizado porque dicha reacción se lleva a cabo en presencia de no más del 1% en moles, preferiblemente desde 0,01 a 0,5 % en moles de un compuesto del azufre calculado como azufre basado en la cantidad total de gas reaccionante en el sistema de reacción.

Los hidrocarburos que tienen un grupo alcoholilo que se pueden tratar de acuerdo con el procedimiento de la presente invención incluyen, por ejemplo, hidrocarburos alcohol-aromáticos tales como alcoholbenceno, alcoholnaftaleno y similares; e hidrocarburos alifáticos tales como n-parafinas, iso-parafinas, naftenos, olefinas, diolefinas y similares.

Los compuestos de azufre que se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención incluyen, por ejemplo, mercaptanos tales como metilmercaptano, etilmercaptano, bencilmercaptano y similares; sulfuros tales como sulfuro de metilo, sulfuro de n-butilo y similares; disulfuros tales como el disulfuro de metilo; compuestos cíclicos que contienen azufre tales como el tiofeno; y sulfuro de hidrógeno.

En el procedimiento de la presente invención, es esen-

419409

29



5 cial, que la cantidad de los compuestos del azufre no sea mayor del 1 % en moles, preferiblemente desde 0,01 a 0,5 % en moles, como azufre basado en una cantidad total de gas reaccionante, a saber, una mezcla gaseosa de hidrocarburos e hidrógeno. Cuando el compuesto del azufre se mezcla con el gas reaccionante en la concentración especificada anteriormente, el depósito de carbono libre deja de tener lugar y la reacción transcurre suavemente para permitir la producción de los productos desalcoholados consideradas con buenos rendimientos. Sin embargo, cuando el compues-
10 to del azufre se mezcla en una concentración que excede del 1 % en moles como azufre, el procedimiento de la presente invención puede no ser operado con efectividad, debido a que da lugar a la corrosión de las paredes del reactor de acero y a la contaminación de los productos resultantes.

15 Cuando, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se mezcla el tolueno como ejemplo de material hidrocarbonado con hidrógeno y se añade a la mezcla gaseosa resultante aproximadamente 0,8 % en moles de sulfuro de hidrógeno como ejemplo de compuesto de azufre, entonces la mezcla de reacción
20 que resulta se pasa a través de un tubo de reacción de acero bajo condiciones de reacción que incluyen una temperatura de reacción de aproximadamente 700°C y una presión de reacción de aproximadamente 15 atmósferas, se obtiene benceno que es un producto desalcoholado del tolueno en un tiempo de contacto de aproximadamente
25 ximadamente siete segundos con una conversión de aproximadamente

419409

29



30% y con una selectividad mayor del 99 %. En este caso, no se observa absolutamente depósito de carbono libre y si se lleva a cabo la reacción con recirculación, se obtiene un rendimiento casi cuantitativo.

5 Por el contrario, en la reacción bajo las mismas condiciones pero sin la adición del compuesto del azufre, la selectividad fue aproximadamente del 60 %. Este hecho, se considera, que demuestra que los compuestos del azufre incorporados en el sistema de reacción de acuerdo con el procedimiento de la presente invención tienen un efecto de supresión de la actividad catalítica de la pared de acero de un reactor la cual se considera que favorece el depósito de carbono libre.

10

La presente invención se explicará a continuación más concretamente mediante Ejemplos. No se debe interpretar, sin embargo, que la presente invención esta limitada en manera alguna por estos Ejemplos.

15

Ejemplo 1:

20 En este Ejemplo, se llevó a cabo una reacción de desalcohilación del tolueno. Se empleó sulfuro de hidrógeno como compuesto de azufre y un equipo tubular de paso de flujo que comprende un reactor hecho de acero inoxidable de cromo-níquel 25-20, que tiene un diámetro de 30 mm y una longitud de 700 mm.

25 Las condiciones de la reacción y los resultados obteni-

419409

29 NO



dos en este Ejemplo se tabulan a continuación, junto con los resultados obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la técnica anterior en el cual no se incorpora un compuesto del azufre para comparación:

	Condiciones de la reacción y resultados	Unidades	En ausencia del compuesto del azufre	Procedimiento de la presente invención
	Temperatura de reacción	°C	700	700
10	Presión de reacción	kg/cm ²	14,9	15,0
	Velocidad de suministro de tolueno	cc/h	119	105
	Velocidad de suministro de hidrógeno	l/h	117,6	95,6
15	Velocidad de suministro de sulfuro de hidrógeno	l/h	0	0,89
	Proporción de mezcla de tolueno/hidrógeno	proporción molar	4,27	4,08
	Tiempo de contacto	segundos	6,41	7,90
	Cantidad de depósito de carbono	g/h	19,5	0
20	Conversión	% en moles	27,2	32,8
	Selectividad	% en moles	62,0	99,3

Como se evidencia de la Tabla mostrada anteriormente, en ausencia de un compuesto del azufre, la selectividad de la

25



reacción fue del 62,0 % y se produjeron grandes cantidades de sustancias carbonosas, metano, etc. como subproductos. Por el contrario, de acuerdo con procedimiento de la presente invención, la reacción de desalcoholación tuvo lugar con una selectividad del 99,3 % y fue posible obtener finalmente del tolueno una cantidad casi teórica de benceno.

Ejemplo 2:

Se llevó a cabo una reacción de desalcoholación del tolueno como en el Ejemplo 1 empleando disulfuro de carbono y tiofeno como compuestos del azufre, y un equipo tubular de paso de flujo que comprende un reactor hecho de acero inoxidable de cromo-níquel 25-20 que tiene un diámetro de 50 mm y una longitud de 1200 mm.

Las condiciones de la reacción y los resultados obtenidos en este Ejemplo se tabulan a continuación, junto con los resultados obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la técnica anterior donde no se incorpora un compuesto del azufre para comparación:

419409



	Condiciones de la reacción y resultados	Unidades	En ausencia de compuesto del azufre	Presente In vención (Usan do disulfuro de carbono)	Presente In- vención (Usan do tiofeno)
5	Temperatura de reacción	°C	690	690	690
	Presión de reacción	kg/cm ²	15	15	15
	Velocidad de suministro de tolueno	cc/h	378	380	381
10	Velocidad de suministro de hidrógeno	l/h	339	332	345
	Cantidad suministrada del compuesto del azufre	%en peso (basado en tolueno)	0	0,1	0,1
15	Tiempo de contacto	segundos	21,5	20,6	22,3
	Cantidad de depósito de carbono	g/h	162	0	0
	Conversión	%(en moles)	65,4	67,5	64,2
20	Selectividad	%(en moles)	19,7	99,7	99,5

25 Como se evidencia de la tabulación mostrada anteriormente, en ausencia del compuesto del azufre, la selectividad de la reacción fue del 19,7% y la mayoría de los reaccionantes se convirtieron en sustancias carbonadas. Por el contrario, en el procedimiento de la

419409



presente invención, aún a dicha alta conversión, la reacción de desalcoholación tuvo lugar con una selectividad mayor del 99 % y fue posible obtener finalmente del tolueno una cantidad casi teórica de benceno.

5

Ejemplo 3:

Se llevó a cabo una reacción de desalcoholación del xileno empleando el mismo equipo de reacción y los compuestos del azufre usados en el Ejemplo 2.

10

Las condiciones de la reacción y los resultados obtenidos se tabulan a continuación, junto con los resultados obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la técnica anterior donde no se incorpora compuesto del azufre para comparación:

15

20

25

419409

29



	Condiciones de la reacción y resul- tados	Unidades	En ausencia de compuesto del azufre	Presente In vención (Usan do disulfuro de carbono)	Presente In vención (Usan do tiofeno)
5	Temperatura de reac- ción	°C	700	700	700
	Presión de reacción	kg/cm ²	20	20	20
	Velocidad de sumi- nistro de xileno	cc/h	987	995	978
10	Velocidad de suminis- tro de hidrógeno	ℓ/h	857	870	845
	Cantidad suministrada del compuesto del azu- fre	% en peso (basado en <u>xi</u> leno)	0	0,08	0,08
	Tiempo de contacto	segundos	10,1	9,8	10,4
15	Cantidad de depósito de carbono	g/h	464	0	0
	Conversión	%(en moles)	64,4	67,8	65,3
	Selectividad de benceno y tolueno	%(en moles)	15,7	99,3	99,7

20 Como puede notarse claramente de la Tabla anterior, también en la reacción de desalcoholación del xileno, la selectividad de la reacción en ausencia del compuesto del azufre fue del 15,7 % y se produjeron grandes cantidades de sustancias carbonosas como productos de reacciones secundarias. Por el contrario, en el procedimiento

25 de la presente invención, la reacción de desalcoholación tuvo lugar

419409

29



con una selectividad mayor del 99 % y fue posible obtener finalmente del xileno cantidades casi teóricas de tolueno y benceno.

Ejemplo 4:

5

Se llevó a cabo una reacción de hidrodeshidratación del propileno, es decir, producción de etileno a partir del propileno, empleando el mismo equipo de reacción que el usado en el Ejemplo 1. En este Ejemplo, se usó sulfuro de hidrógeno como compuesto del azufre.

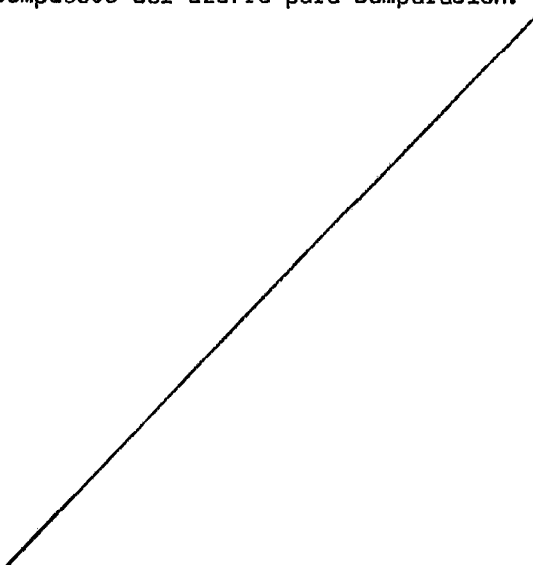
10

Las condiciones de la reacción y los resultados obtenidos se tabulan a continuación, junto con los resultados obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la técnica anterior donde no se incorpora compuesto del azufre para comparación:

15

20

25



419409

29.10



	Condiciones de reacción y resultados	Unidades	En ausencia del compuesto del azufre	Presente en invención
5	Temperatura de reacción	° C	760	760
	Presión de reacción	kg/cm ²	1,1	1,1
	Velocidad de suministro del propileno	l/h.	40,7	33,3
	Velocidad de suministro de hidrógeno	l/h.	140,3	121,7
10	Velocidad de suministro de sulfuro de hidrógeno	l/h.	0	0,67
	Proporción hidrógeno/propileno	proporción molar	3,45	3,50
	Tiempo de contacto	segundos	1,24	1,31
15	Cantidad de depósito de carbono	g/h.	11,5	0
	Conversión	%(en moles)	63,4	68,3
	Selectividad al etileno	%(en moles)	61,5	96,2
20	Como se evidencia de la Tabla anterior, en ausencia de un compuesto del azufre, la selectividad de la reacción es del 61,5% y hay grandes cantidades de subproductos de sustancias carbonosas y de metano. Por el contrario, en el procedimiento de la presente invención, la reacción de desalcoholación tiene lugar con una selectividad del 96,2% y es posible obtener etileno a partir del propi-			
25				

419409

29



leno.

Ejemplo 5:

5 Reacción de hidrodeshidratación de α -metilnaftaleno mediante el empleo del mismo reactor de acero que el usado en el Ejemplo 1. Se usó α -metilnaftaleno de alta pureza disponible comercialmente como materia prima y se incorporó 0,05 % en peso de tiofeno como compuesto del azufre.

10 Las condiciones de la reacción y los resultados obtenidos se tabulan a continuación, junto con los resultados obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la técnica anterior donde no se incorpora el compuesto del azufre para comparación:

15	Condiciones de reacción y resultados	En ausencia del compuesto del azufre	Presente inversión
	Temperatura de reacción (° C)	635	635
	Presión de reacción (kg/cm ²)	20	20
20	Proporción de hidrógeno/metilnaftaleno (proporción molar)	8,32	8,54
	Tiempo de contacto (segundos)	16,4	15,6
	Productos líquidos:		
	Aromáticos monocíclicos	1,9	2,9
25	Naftaleno	18,3	43,4

419409

29.



	Condiciones de reacción y resultados	En ausencia del compuesto del azufre	Presente Inversión
5	Composición (% en peso) Metilnaftaleno sin reaccionar	56,4	49,9
	Rendimiento del producto líquido(% en peso)	70,6	96,2
10	Cantidad de sustancia carbonada depositada (% en peso)	26,2	0
	Pérdida en el experimento y polímeros residuales (% en peso)	3,2	3,8

15 Como se evidencia de los resultados del experimento mostrado anteriormente, de acuerdo con el procedimiento de la presente inversión, no se observó prácticamente depósito de sustancia carbonosa y el metilnaftaleno fue desalcoholado selectivamente para dar naftaleno, por el contrario, en el procedimiento de la técnica anterior, se depositó una gran cantidad de carbono (26,2% en peso).

20

Ejemplo 6:

25 Se llevó a cabo la reacción de desalcoholación del tolueno usando el mismo reactor que el usado en el Ejemplo 1 excepto que el reactor se revistió interiormente con cobre el cual puede

419409

29



ser considerado como un material inerte con el fin de eliminar el efecto del material de las paredes del reactor, y relleno el interior con pedazos rotos de ladrillo refractario. En este Ejemplo, se usó disulfuro de carbono como compuesto del azufre y 0,05 % en peso de él se mezcló con el tolueno.

Las condiciones de la reacción y los resultados obtenidos se tabulan a continuación, junto con los resultados obtenidos en ausencia de un compuesto del azufre para comparación:

10	Condiciones de reacción y resultados	Unidades	En ausencia del compuesto de azufre	Presente In-vención
	Temperatura de reacción	° C	710	710
	Presión de reacción	kg/cm ²	20	20
15	Velocidad de suministro de tolueno	cc/h	125	118
	Velocidad de suministro de hidrógeno	ℓ/h	78,2	77,1
	Proporción de hidrógeno/tolueno	proporción (molar)	2,96	3,09
20	Tiempo de contacto	segundos	26,5	27,0
	Cantidad de depósito de carbono	g/h	7,3	0
	Metano producido/tolueno producido	proporción molar	2,85	1,02
	Conversión	% en moles	79,5	77,2
25	Selectividad	% en moles	71,2	98,8

419409

29 NOV 1973



5 Como se evidencia de la Tabla anterior, cuando no se mezcla el compuesto de azufre, no solamente se deposita una gran cantidad de carbono en el curso de la reacción, sino que también debido a la actividad catalítica de las cantidades trazas de impurezas en el ladrillo refractario tiene lugar una reacción de descomposición de una parte de los anillos aromáticos para producir una gran cantidad de metano con la degradación consecuente en la selectividad del benceno. Por el contrario, en el procedimiento de la presente invención, es posible llevar a cabo selectivamente una reacción de desalcoholación mientras que simultáneamente, se evita el depósito de carbono, se suprime la actividad catalítica de las impurezas y se bloquea completamente la reacción de descomposición.

15

REIVINDICACIONES

20

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 las

25

26.11.73

419409

29 NOV. 1973



reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para desalcoholar hidrocarburos que comprenden someter los hidrocarburos que tienen un grupo alcohol a una reacción de desalcoholación en presencia de hidrógeno bajo presión normal o elevada a una temperatura de desde 350°C a 900°C, caracterizado porque dicha reacción se lleva a cabo en presencia de no más de 1% en moles, preferiblemente desde 0,01 a 0,5 % en moles de un compuesto de azufre calculado como azufre basado en la cantidad total de gas reaccionante en el sistema de la reacción.

2ª.- Un procedimiento para desalcoholar hidrocarburos.

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

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

Madrid,

29 NOV. 1973

P.A.

Fernando de Escobedo
Por Poder