



288454

4333

PATENTE DE INVENCION

Your Case N° 676-Spain

288454

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento y aparato para la preparación
de productos aromáticos alkenílicos"

Solicitante:

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.,
entidad norteamericana, residente en
2 Park Avenue, New York, 16, New York,
EE. UU. de A.

Este invento se refiere a la preparación de productos aromáticos alkenílicos, partiendo de la deshidrogenación de productos aromáticos alquílicos. Más especialmente, este invento

5. se refiere a la deshidrogenación de etil-benceno

288454



-2-

en presencia de vapor, para formar estireno, y a un procedimiento único para lograr una notabilísima economía de calor en la separación del estireno del producto de reacción.

5. Es bien sabido que el estireno puede obtenerse del etil-benceno a temperaturas comprendidas entre 593 y 649°C, por deshidrogenación catalítica en fase de vapor, de agua. Este procedimiento se sintetiza en "Unit Processes in Organic Synthesis" de Groggins, publicada por McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 5th Ed. 1958, P537-538. Con objeto de suministrar una parte del calor sensible a la reacción endotérmica, se emplean grandes cantidades de vapor, de agua, para reducir la presión parcial del etil benceno, a fin de favorecer la reacción de deshidrogenación y de mantener el catalizador libre de depósitos de cok y de carbón. Además, con objeto de mantener una reducida presión parcial de etil-benceno en la mezcla de reacción utilizando cantidades económicamente convenientes de vapor de agua, la presión total de la corriente tratada, ha de ser reducida, con preferencia a una presión manométrica de 0,35 a 0,70 kg/cm², ó inferior.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El efluente del reactor puede refrigerarse primeramente a una temperatura superior a su punto de rocío, por ejemplo por intercambio indirecto de calor con la alimentación del reactor, o por contacto directo con corriente de agua fría.

30. En el efluente gaseoso enfriado, especialmente en el calor latente de condensación del

288454



-3-

- vapor de agua contenido, queda una gran reserva de calor. Evidentemente, es conveniente recuperar y utilizar de modo eficaz este calor, en el procedimiento. Las operaciones separadas del proceso total que requieren la adición de calor, son el fraccionamiento del etilbenceno sin reaccionar y de los subproductos des-alkilados, del estireno producido. Convenientemente el fraccionamiento del etilbenceno del estireno, se realiza en una columna única de vacío, para reducir al mínimo el coste de la instalación. La separación en columna única, sin embargo, por razones que se indicarán a continuación, debe realizarse al mismo tiempo que se permite que la temperatura de las "colas" de estireno llegue como mínimo a $90,6^{\circ}\text{C}$ pero no sea apreciablemente superior a $112,8^{\circ}\text{C}$. La temperatura entre estos límites no puede comúnmente conseguirse por intercambio térmico con el efluente enfriado del reactor de deshidrogenación como manantial de calor para la columna de vacío, dado que la temperatura de condensación del vapor contenido en el efluente del reactor, o sea, los límites de temperatura entre los cuales el vapor cede su calor latente, no es generalmente suficientemente elevada a las presiones que son convenientes para la reacción de deshidrogenación.
5. total que requieren la adición de calor, son el fraccionamiento del etilbenceno sin reaccionar y de los subproductos des-alkilados, del estireno producido. Convenientemente el fraccionamiento del etilbenceno del estireno, se realiza en una columna única de vacío, para reducir al mínimo el coste de la instalación. La separación en columna única, sin embargo, por razones que se indicarán a continuación, debe realizarse al mismo tiempo que se permite que la temperatura de las "colas" de estireno llegue como mínimo a $90,6^{\circ}\text{C}$ pero no sea apreciablemente superior a $112,8^{\circ}\text{C}$. La temperatura entre estos límites no puede comúnmente conseguirse por intercambio térmico con el efluente enfriado del reactor de deshidrogenación como manantial de calor para la columna de vacío, dado que la temperatura de condensación del vapor contenido en el efluente del reactor, o sea, los límites de temperatura entre los cuales el vapor cede su calor latente, no es generalmente suficientemente elevada a las presiones que son convenientes para la reacción de deshidrogenación.
10. La separación en columna única, sin embargo, por razones que se indicarán a continuación, debe realizarse al mismo tiempo que se permite que la temperatura de las "colas" de estireno llegue como mínimo a $90,6^{\circ}\text{C}$ pero no sea apreciablemente superior a $112,8^{\circ}\text{C}$. La temperatura entre estos límites no puede comúnmente conseguirse por intercambio térmico con el efluente enfriado del reactor de deshidrogenación como manantial de calor para la columna de vacío, dado que la temperatura de condensación del vapor contenido en el efluente del reactor, o sea, los límites de temperatura entre los cuales el vapor cede su calor latente, no es generalmente suficientemente elevada a las presiones que son convenientes para la reacción de deshidrogenación.
15. La temperatura entre estos límites no puede comúnmente conseguirse por intercambio térmico con el efluente enfriado del reactor de deshidrogenación como manantial de calor para la columna de vacío, dado que la temperatura de condensación del vapor contenido en el efluente del reactor, o sea, los límites de temperatura entre los cuales el vapor cede su calor latente, no es generalmente suficientemente elevada a las presiones que son convenientes para la reacción de deshidrogenación.
20. La temperatura entre estos límites no puede comúnmente conseguirse por intercambio térmico con el efluente enfriado del reactor de deshidrogenación como manantial de calor para la columna de vacío, dado que la temperatura de condensación del vapor contenido en el efluente del reactor, o sea, los límites de temperatura entre los cuales el vapor cede su calor latente, no es generalmente suficientemente elevada a las presiones que son convenientes para la reacción de deshidrogenación.
25. La temperatura entre estos límites no puede comúnmente conseguirse por intercambio térmico con el efluente enfriado del reactor de deshidrogenación como manantial de calor para la columna de vacío, dado que la temperatura de condensación del vapor contenido en el efluente del reactor, o sea, los límites de temperatura entre los cuales el vapor cede su calor latente, no es generalmente suficientemente elevada a las presiones que son convenientes para la reacción de deshidrogenación.

Una solución estudiada, para permitir la utilización del calor latente de condensación del efluente, consiste en reducir la temperatura de actuación de la columna, disminuyendo la presión

30.

288454



-4-

- de trabajo de las "colas". Así pues, las presiones superiores de la columna no han de ser inferiores a 10-20 mm de mercurio, absolutas, para una operación práctica, tal como comprenderán los peritos en la materia. Por otra parte, con objeto de conseguir una separación conveniente del estireno y el etil-benceno, a fin de reducir al mínimo la recirculación de estireno al reactor de deshidrogenación, y con objeto de obtener un estireno lo más puro posible, la columna ha de contener numerosos platinillos (alrededor de 60 a 80) cada uno de los cuales favorece la caída de presión a través de la columna. Sin embargo, las presiones inferiores, por ejemplo 140-150 mm de mercurio, absolutas, en las colas de la columna correspondientes a temperaturas apreciablemente inferiores a 99°C, no pueden conseguirse en las colas de una columna única de separación de etil-benceno/estireno.

- El límite superior de la temperatura de funcionamiento de la columna, o sea, alrededor de 112,8°C está regido por la tendencia del estireno a polimerizarse; a temperaturas superiores, se presenta una polimerización excesiva, aún en presencia de inhibidores, tales como azufre.

- De acuerdo con este invento, se ha comprobado que el calor latente en el efluente del reactor, puede emplearse sucesivamente para calentar el hervidor de la columna única de vacío para el etil-benceno comprimiendo el efluente de tal modo que el vapor de agua se condense a una temperatura

288454

-5-



mínima comprendida entre 99° y 116°C, con preferencia de 101,7 a 110°C ó, más específicamente, a una temperatura de -15°C y con preferencia -12,2°C superior a la temperatura deseada de las colas de la columna.

5.

En una construcción preferida de este invento, el vapor de agua a presión elevada, se utiliza para el accionamiento del compresor para el efluente del reactor. El vapor de agua dilatado, se recalienta a continuación a las temperaturas de reacción y se introduce en el reactor de deshidrogenación, junto con la alimentación de etil-benceno. Así, la energía precisa para la compresión se obtiene fácil y económicamente y se integra con el plan completo del procedimiento.

10.

15.

Aunque en el aspecto más amplio del invento puede emplearse cualquier tipo de dispositivo de compresión de gas, es evidente que, en los casos preferidos, se obtienen ventajas adicionales utilizando un compresor accionado por turbina de vapor.

20.

Para la mejor descripción de este invento, se hace referencia al dibujo adjunto.

El etil-benceno nuevo, introducido por la tubería 1 se mezcla con etilbenceno recirculado de la tubería 3 y se hace pasar al cambiador de calor 2, en el que se vaporiza. El etilbenceno vaporizado, por la tubería 4 pasa al cambiador de calor 5 en el que los vapores se recalientan. El vapor de agua, a una presión convenientemente superior a las

25.

30.

288454

-6-

- presiones de reacción, penetra en el procedimiento por la tubería 6 y se mezcla con vapor de escape de la tubería 7, y se recalienta en el calorífero 8, a una temperatura de unos 649°C. El vapor recalentado pasa, por la tubería 9, al reactor 10 después de mezclarse con el vapor de agua recalentado de la tubería 11. En el reactor 10, el etil-benceno se deshidrogena, para formar estireno, en contacto con un catalizador tal como óxido de hierro, a una temperatura de unos 600°C, una presión manométrica interna de unos 2,10 kg/cm², y una relación ponderal de vapor a etil-benceno de 2,5 a 1 aproximadamente. Se convierte en estireno alrededor del 40% de etil-benceno. El efluente del reactor sale del reactor 10 por la tubería 12, y contiene predominantemente etilbenceno sin reaccionar, vapor de agua y estireno, además de pequeñas proporciones de benceno, tolueno y alquitranes densos. El efluente, a una temperatura de 570°C aproximadamente, pasa a través de cambiadores de calor 5 y 2 en los que cede la mayor parte de su calor sensible al etil-benceno entrante. El efluente enfriado de reacción, en estas condiciones a una temperatura de unos 250°C pasa al depurador o lavador 14, por la tubería 13. En el lavador 14, el efluente enfriado se pone en contacto con una corriente de agua con objeto de separar cualesquiera breas que puedan haberse arrastrado desde el reactor. El agua de lavado se introduce en el lavador 14, por la tubería 15, y sale por la tubería 16, conteniendo una parte apreciable de las breas. La salida
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

288454



-7-

o efluente del lavador, por la tubería 17, se dirige al compresor 18 en el que la presión aumenta hasta 1,40 a 1,65 kg/cm², absoluta. A esta presión, el vapor de agua del efluente se condensa a una temperatura de unos 104,4°C, antes de que el hidrocarburo empiece a condensarse. La condensación del hidrocarburo se evita con preferencia, dado que un sistema líquido de dos fases, se opone al funcionamiento del hervidor. El compresor 18, se acciona por una turbina de vapor 19 impulsada por vapor a presión elevada, introducido por la tubería 20. Este vapor después de ceder una parte de la energía para el accionamiento de la turbina, se hace recircular por la tubería 7 y se mezcla con vapor de agua adicional introducido por la tubería 6. El vapor de agua combinado, se recalienta en el recalentador de vapor 8, sale por la tubería 9, se mezcla con etil-benceno de la tubería 11 y se introduce en el reactor 10. El efluente comprimido del reactor 21, se divide en tres corrientes, dos de las cuales contienen alrededor del 90% de dicho efluente y sirven para proporcionar calor a los productos ligeros de cabeza de la columna 27 y al etil-benceno de la columna de vacío 23. Una tercera corriente, cuyo calor no es necesario para la actuación en los hervidores 22 y 26, se hace pasar por la línea 28 directamente al condensador. Los productos incondensables, se separan del procedimiento por la tubería 30. El efluente condensado del reactor, pasa por la tubería 31 a la columna de productos ligeros de cabeza 27 en la que

288454



-8-

- un producto destilado de cabeza benceno-tolueno se retira por la tubería 32, y las colas se separan por la tubería 33 y pasan a la columna 23 de etil-benceno. Se suministra calor a la columna de
5. productos ligeros de cabeza, por una parte del 20% del efluente comprimido del reactor que pasa por la tubería 25 al hervidor de productos ligeros de cabeza. El vapor y las corrientes de líquido se separan del hervidor 26, se combinan y se dirigen al con-
10. densador 29 por la tubería 34. En la columna 23 del etil-benceno, éste se retira por la parte superior a una presión de unos 25 mm de mercurio, por la tubería 3, y se hace circular denuevo. Esta columna emplea 75 platillos y se mantiene a una temperatura
15. de colas de 99°C. El estireno bruto se retira por la tubería 24 y se somete a otro proceso de refinación (no representado). El calor en la columna del etil-benceno, se suministra por alrededor del 70%
20. del diluyente comprimido del reactor, que pasa por la tubería 35 al hervidor 22 del etil-benceno. El vapor y las partes líquidas, se retiran del hervidor, se combinan y se hacen pasar al condensador 29 por las tuberías 36 y 34 .

- En el proceso convencional de deshidrogenación, el efluente del reactor se halla a una presión absoluta de 0,7 a 1,75 kg/cm²., con preferencia de 1,4 a 1,75 kg/cm². Esta presión es inferior a la del reactor, a causa de la caída de presión a través del sistema. El efluente, de acuerdo con este invento, se comprime a continuación de tal modo
- 25.
- 30.

288454



-9-

- que las partes finales del vapor de agua en el efluente se condense a una temperatura de 99 a 116°C, con preferencia de 107, a 110°C. Estos límites de temperaturas de condensación, se aplican a presiones absolutas de 1,4 a 2,24 kg/cm², y, con preferencia, de 1,54 a 1,96 kg/cm², respectivamente.
5. Sin embargo, dado que el efluente afecta la temperatura de condensación del vapor, estas presiones se hallan sometidas a alguna variación. Un pe-
10. rito en la materia puede determinar fácilmente el grado de compresión necesario para llevar a cabo la temperatura de condensación apropiada para una composición determinada de efluente; la temperatura de condensación es el criterio regulador en este caso. Con preferencia, el efluente se comprime para aumentar su presión por lo menos hasta 0,14 kg/cm² absoluta, y muy convenientemente, de 0,35 a 0,7 kg/cm² absoluta, aunque en determinadas circunstancias, pueden ser ventajosos grados inferiores de compresión. Por ejemplo, cuando se utilizan presiones elevadas de deshidrogenación, sólo pueden precisarse grados ligeros de compresión para conseguir la temperatura de condensación adecuada.
- 15.
- 20.
25. El efluente comprimido se introduce en el hervidor de la columna de etil-benceno, como se indica en la figura. Es práctico mantener las colas de esta columna a una temperatura de 93,3 a 112,8°C y, con preferencia, de 96,1 a
30. 104,4°C, para conseguir una separación satisfac-

288454

-10-



toria, sin polimerización excesiva del est. mo.

- Se comprime por lo menos el 10% del efluente del reactor, y se introduce en el hervidor de la columna de etil-benceno, en general no más del 90% y con preferencia de 55% a 85%. La parte restante del efluente del reactor, debe utilizarse convenientemente para suministrar calor al hervidor de la columna de destilación de los productos ligeros de cabeza, u otras columnas del sistema. Por otra parte, si el suministro de calor al efluente del reactor es inadecuado, se comprenderá que habrá de suministrarse calor adicional desde un origen exterior, tal como por vapor adicional, en otros hervidores.
15. Aunque la denominación "columna única de vacío" se utiliza para referirse a la columna de etil-benceno, pueden utilizarse dos o más columnas en paralelo. Este término se destina solo para distinguir este procedimiento de cualquiera en el que el etil-benceno se separa en dos o más columnas, que trabajan en serie.
20. La deshidrogenación puede realizarse a una temperatura de 500 a 750°C utilizando una relación de vapor de 0,454 kg a 4,54 kg de vapor aproximadamente por cada 0,454 kg de etil-benceno. Los catalizadores de deshidrogenación pueden ser óxidos de hierro, cromo, manganeso o cinc sostenidos sobre carbón de madera, alúmina o bauxita u otros catalizadores, bien conocidos en la técnica.
25. Se comprenderá que sin separarse del
- 30.

288454 2



-11-

espíritu de este invento, pueden introducirse en el mismo modificaciones y variaciones.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 28 de mayo de 1.962, nº Ser 198.254 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España:
- "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS AROMATICOS ALKENILICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª - Procedimiento para la preparación de productos aromáticos alkenílicos, especialmente procedimiento de separación de etil-benceno sin reaccionar, de una corriente gaseosa que contenga productos de deshidrogenación del mismo y vapor, caracterizado por comprender el comprimir por lo menos una parte de dicha corriente de tal modo que la temperatura mínima de condensación del vapor es de 98,9 a 115,6°C, el hacer pasar la corriente comprimida resultante al hervidor de una zona de
 25. destilación del etil-benceno; el condensar el vapor
 - 30.

288454



-12-

en dicha corriente y el proporcionar de este modo calor para la destilación, y el recuperar el etil-benceno y otros sub-productos al destilar.

- 2^a - Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado por comprender el comprimir por lo menos una parte de dicha corriente para aumentar su presión por lo menos 0,14 kg/cm², de tal modo que la temperatura mínima de condensación de dicha corriente, es de 98,9 a 115,6°C, el
- 5.
10. hacer pasar la corriente comprimida resultante al hervidor de una zona de destilación del etil-benceno; el condensar el vapor citado para mantener una temperatura de colas en la zona mencionada de destilación del etil-benceno, comprendida entre 93,3 y
15. 112,8°C y el recuperar el etil-benceno en forma de destilado.

3^a - Procedimiento, según reivindicación 2^a, caracterizado porque la presión de dicha corriente gaseosa se aumenta de 0,35 a 0,7 kg/cm².

20. 4^a - Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el etil-benceno se deshidrogena catalíticamente en presencia de vapor, para formar un efluente de reactor que contenga etil-benceno sin reaccionar productos de deshidrogenación del mismo y vapor de agua, y además por la mejora que comprende el comprimir por lo
25. menos una parte del efluente citado del reactor, de tal modo que la temperatura mínima de condensación del vapor citado sea de 98,9 a 115,6°C; el hacer pasar la corriente comprimida resultante a un
- 30.



-13-

- hervidor de una zona de destilación de etil-benceno, el condensar el vapor de dicha corriente, manteniendo así la temperatura de las colas entre 90,6 y 112,8°C; el recuperar etil-benceno en forma de destilado, y el recircular dicho etil-benceno en la
5. etapa de deshidrogenación.
- 5ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque por lo menos el 10% en peso del efluente del reactor se comprime y se introduce en el hervidor de la columna de etil-benceno citada.
10. 6ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque del 55 al 85% del efluente del reactor citado, se comprime y se hace pasar a la mencionada columna de etil-benceno.
15. 7ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque la zona de destilación del etil-benceno, está constituida por una sola columna de vacío dotado de 60 a 80 platillos.
20. 8ª - Procedimiento de preparación de productos aromáticos alkenílicos aplicable a la preparación de estireno partiendo de etil-benceno, caracterizado por comprender el introducir vapor a una presión relativamente elevada, al interior de una
25. turbina de vapor; el accionar dicha turbina por este medio; el retirar vapor a una presión reducida, de la turbina citada; el recalentar dicho vapor; el introducir el vapor citado a presión reducida y recalentado, y el etil-benceno, en una zona de deshidrogenación catalítica; el retirar un efluente del
- 30.

288454

-14-



- reactor que contiene estireno, etil-benceno y vapor; el hacer pasar por lo menos una parte de dicho efluente de reacción a un compresor; accionar este compresor por medio de la turbina de vapor citada; el retirar del compresor un efluente comprimido del reactor; el hacer pasar por lo menos una parte de dicho efluente comprimido del reactor, al hervidor de una zona de destilación de etil-benceno, con objeto de proporcionar calor para la destilación; y el recuperar etil-benceno en forma de destilado y estireno bruto como producto de cola.
- 5.
- 10.

- 9^a - Aparato para la aplicación práctica del procedimiento antes especificado, caracterizado por comprender una zona de deshidrogenación; medios para retirar un efluente de reactor de la zona mencionada; un compresor para comprimir dicho efluente; una columna única de vacío que contiene de 60 a 80 platillos para la separación del etil-benceno sin reaccionar de dicho efluente de reactor, y medios para introducir un efluente comprimido de reactor en el hervidor de la mencionada columna de etil-benceno.
- 15.
- 20.

- 10^a - Aparato, según reivindicación 9^a, caracterizado porque el compresor se acciona por medio de una turbina de vapor.
- 25.

- 11^a - Procedimiento y aparato para la preparación de productos aromáticos alkenílicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.
- 30.

288454



-15-

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

28 MAY. 1963

Madrid,

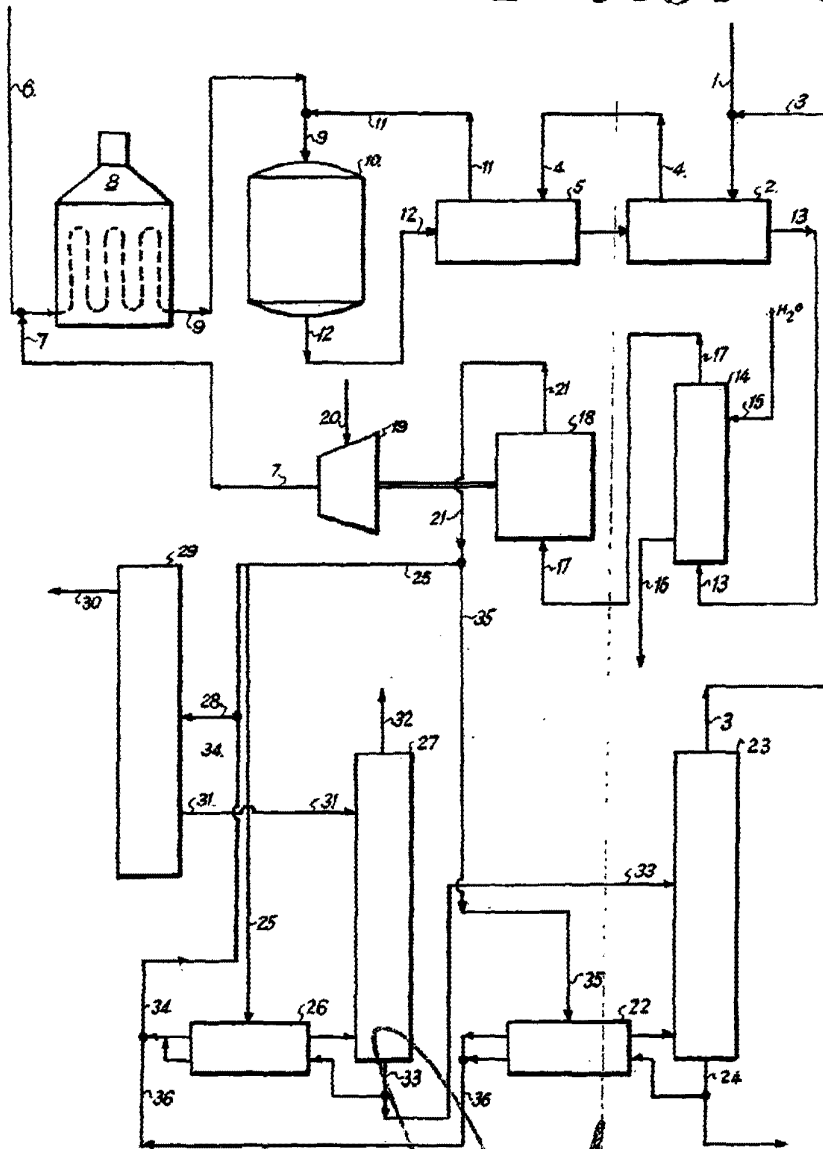
SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO

NO. 1000000



288454



MADRID DE 1963.
SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

[Handwritten signature]
J. GARCIA ALONSO Y MODESTO