

324202

1er. CERTIFICADO DE ADICION

Case 676 A.

324202



Memoria Descriptiva

sobre

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 288.454, concedida el 18 de junio de 1963, por "Procedimiento y aparato para la preparación de productos aromáticos alkenílicos".

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL; INC., entidad norteamericana, -
residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016,
EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con -
la preparación de aromáticos alquénilos a partir de ar-
máticos alquilos por deshidrogenación. Más específica-
mente, la presente invención se relaciona con la deshi-
5. drogenación de etil benceno en presencia de vapor de -

324202

15M



agua para formar estireno y con un procedimiento para conseguir una notable economía de calor en la separación del estireno del producto de reacción.

- Es bien sabido que el estireno -
5. puede producirse a partir de benceno etílico a temperaturas de 595 a 650°C aproximadamente mediante deshidrogenación catalítica en fase vapor en presencia de vapor de agua. Este procedimiento se explica en "Unit Processes in Organic Synthesis", de Groggins, McGraw - Hill Book Co., Inc., Nueva York, 5ª edición, 1958, páginas 537-538. Se emplean grandes cantidades de vapor de agua a fin de proporcionar una parte del calor sensible a la reacción endotérmica, para reducir la presión parcial del etil benceno a fin de favorecer la
10. reacción de deshidrogenación, y para mantener al catalizador libre de depósitos carbonosos y de coque. Además, para mantener una baja presión parcial del etil benceno en la mezcla de reacción empleando cantidades de vapor de agua económicamente factibles, la presión
15. total de la corriente del proceso ha de ser baja, preferiblemente de 0,35 a 0,70 kg/cm² ó inferior.

- El efluente del reactor puede enfriarse primeramente a una temperatura superior a su punto de rocío, por ejemplo mediante cambio de calor
25. indirecto con la alimentación del reactor o mediante contacto directo con corrientes de agua fría.

- En el efluente gaseoso enfriado permanece una gran reserva de calor, principalmente en el calor latente de condensación del vapor de agua contenido. Evidentemente, es deseable recuperar y utilizar e
- 30.



ficazmente este calor en el procedimiento. Las operaciones unitarias del procedimiento global que requieren la adición de calor son el fraccionamiento del etil benceno sin reaccionar y de los subproductos desalquilados del estireno producido. Deseablemente, el fraccionamiento del etil benceno del estireno se realiza en una simple columna de vacío para reducir al mínimo el costo de la planta. Sin embargo, la separación en columna simple, por razones que se expondrán más adelante, ha de efectuarse mientras se deja alcanzar por lo menos a 90,5°C, pero no apreciablemente por encima de 113°C, la temperatura de los fondos de estireno. Ordinariamente, no puede conseguirse una temperatura dentro de estos límites mediante transferencia de calor con el efluente enfriado del reactor de deshidrogenación como fuente de calor para la columna de vacío, - porque la temperatura de condensación del vapor de agua contenido en el efluente del reactor, es decir el nivel de temperatura a que el vapor de agua cede su calor latente, no es ordinariamente suficientemente elevada bajo las presiones que son deseables para la reacción de deshidrogenación.

Una solución considerada, el permitir la utilización del calor latente de condensación del efluente, consiste en reducir la temperatura de funcionamiento de la columna reduciendo la presión de utilización de los fondos. Sin embargo, las presiones en la parte superior de la columna no han de descender por debajo de 10 a 20 mm de Hg absolutos para una operación factible, como comprenderán los expertos en el

324202



arte. Además, a fin de obtener una marcada separación entre el estireno y el etil benceno, reducir al mínimo la recirculación de estireno al reactor de deshidrogenación y producir un estireno tan puro como sea posible, la columna ha de contener numerosas placas (aproximadamente de 60 a 80), cada una de las cuales aumenta la caída de presión a través de la columna. Por consiguiente, no pueden conseguirse en los fondos de una simple columna de reacción entre etil benceno y estireno unas presiones inferiores, por ejemplo de 140 a 150 mm de Hg absolutos, correspondiente a unas temperaturas notablemente inferiores a 99°C.

El límite superior de la temperatura de utilización de la columna, es decir 113°C - aproximadamente, está regido por la tendencia del estireno a polimerizar; a superiores temperaturas resulta una excesiva polimerización, incluso en presencia de inhibidores tales como azufre.

De acuerdo con esta invención, se ha comprobado que el calor latente del efluente del reactor puede emplearse satisfactoriamente para calentar el rehervidor de la columna simple de vacío del etil benceno, comprimiendo el efluente de manera que el vapor de agua se condense a una temperatura mínima de 99 a 116°C aproximadamente, y preferiblemente de 102 a 110°C ó más específicamente a una temperatura de 2,78°C por lo menos, y preferiblemente 5°C, superior a la deseada temperatura en los fondos de la columna.

El calor puede transferirse desde

324202



el efluente del reactor introduciéndolo directamente en los rehervidores o usándolo para formar vapor de agua que se introduce luego en los rehervidores.

5. En una versión preferida de la invención, se emplea vapor de agua a elevada presión para accionar el compresor para el efluente del reactor. El vapor de agua dilatado se sobrecalienta luego a las temperaturas de reacción y se introduce en el reactor de deshidrogenación junto con la alimentación de etil benceno. Así, la energía requerida para la compresión es fácil y económicamente obtenida e integrada con el esquema global del tratamiento.

15. Aunque en el aspecto más amplio de la invención puede utilizarse cualquier tipo de dispositivo para la compresión del gas, es evidente que en el caso preferido se obtienen ventajas adicionales empleando un compresor activado por turbina de vapor de agua.

20. La figura 1 ilustra una primera versión de la invención, en la que el efluente comprimido del reactor se introduce directamente en el rehervidor.

25. La figura 2 ilustra otra versión de la invención, en la que el efluente del reactor se emplea para formar vapor de agua, que es comprimido e introducido en el rehervidor.

30. Volviendo a la figura 1, se mezcla etil benceno fresco, introducido a través del conducto 1, con etil benceno de recirculación procedente del conducto 3 y se pasa al cambiador de calor 2, don



de es vaporizado. El etil benceno vaporizado pasa a través del conducto 4 al cambiador de calor 5, donde los vapores son sobrecalentados. El vapor de agua, a una presión convenientemente superior a las presiones de reacción, penetra en el proceso a través del conducto 6, se mezcla con vapor de agua agotado procedente de conducto 7 y se sobrecalienta en el calentador 8 a una temperatura de 650°C aproximadamente. El vapor de agua sobrecalentado pasa a través del conducto 9 al reactor 10 después de mezclarse con la corriente sobrecalentada procedente del conducto 11. En el reactor 10 el etil benceno es deshidrogenado para formar estireno en contacto con un catalizador, tal como óxido de hierro, a una temperatura de 600°C aproximadamente, una presión de entrada de 2,11 kg/cm² aproximadamente y en una relación en peso entre vapor de agua y etil benceno de 2,5 a 1 aproximadamente. Se convierte en estireno un 40% aproximadamente del etil benceno. El efluente del reactor sale de éste a través del conducto 12 y contiene predominantemente etil benceno sin reaccionar, vapor de agua y estireno; además de cantidades menores de benceno, tolueno y alquitranes pesados. Este efluente, a una temperatura de 570°C aproximadamente, pasa a través de los calentadores de calor 5 y 2, donde cede gran parte de su calor sensible al etil benceno entrante. El efluente reactivo enfriado, ahora a una temperatura de 250°C aproximadamente, pasa al depurador 14 a través del conducto 13. En el depurador 14, el efluente enfriado es puesto en contacto con una corriente de agua a fin de separar los alqui-

324202

- 7 -

15 MAR



tranes que puedan haber sido arrastrados desde el reactor. El agua de lavado se introduce en el depurador 14 a través del conducto 15 y sale por el conducto 16 conteniendo una porción sustancial de los alquitranes.

5. El efluente del depurador sale a través del conducto 17 y pasa al compresor 18, donde se incrementa la presión desde 1,41 a 1,75 kg/cm² absolutos. A esta presión, el vapor de agua del efluente se condensa aun a temperatura de 104°C aproximadamente, antes de que empiece a condensarse hidrocarburo. La condensación del hidrocarburo se evitará preferiblemente por que un sistema líquido de dos fases obstaculiza el funcionamiento del rehervidor. El compresor 18 es accionado por la turbina de vapor de agua 19, accionada a su vez por el vapor de agua a elevada presión introducido a través del conducto 20. Este vapor de agua, después de ceder una porción de la energía para accionar la turbina, es recirculado a través del conducto 7 y mezclado con vapor de agua adicional introducido a través del conducto 6. El vapor de agua combinado se sobrecalienta en el sobrecalentador de vapor de agua 8, sale a través del conducto 9, se mezcla con etil benceno procedente del conducto 11 y se introduce en el reactor 10. El efluente comprimido 21 del reactor se divide en tres corrientes. Dos de ellas, que comprenden aproximadamente un 90% del efluente, sirven para proporcionar calor a la columna 27 de los extremos ligeros y a la columna de vacío 23 para el etil benceno. Una tercera corriente, cuyo calor no se requiere para la reebullición en los rehervidores 22 y 26, se pasa a través del



conducto 28 directamente al condensador. Los materiales no condensables son retirados del proceso a través del conducto 30. El efluente condensado del reactor pasa a través del conducto 31 a una columna 27 para extremos ligeros, de la que se retira un producto superior de benceno y tolueno a través del conducto 32 y los fondos se retiran a través del conducto 33 y son pasados a la columna 23 de etil benceno. Se suministra calor a la columna de los extremos ligeros mediante una porción del 20% del efluente comprimido del reactor pasado a través del conducto 25 al rehervidor 26 de los extremos ligeros. Se retiran corrientes de vapor y líquido del rehervidor 26, se combinan y se pasan al condensador 29 a través del conducto 34. En la columna 23 del etil benceno, se retira este último por arriba a una presión de 25 mm de Hg aproximadamente, a través del conducto 3, y se recircula. Esta columna emplea 75 placas y se mantiene a una temperatura de fondos de 99°C. El estireno crudo es retirado a través del conducto 24 y sometido a otros procesos de refinado (no mostrados). El calor de la columna del etil benceno se suministra mediante un 70% aproximadamente del efluente comprimido del reactor, que pasa a través del conducto 35 al rehervidor 22 del etil benceno. Se retiran del rehervidor porciones de vapor y líquido, se combinan y se pasan al condensador 29 a través de los conductos 36 y 34.

Como se muestra en la figura 2, - la corriente 17 recuperada del depurador se mezcla con agua líquida para reducir su temperatura justamente -

324202

- 9 -

15 M

por debajo del punto de rocío, aproximadamente 104°C. La mezcla entra luego en el lado tubular del hervidor o caldera 37 de calor residual, donde solo se deja - condensar el agua mediante contacto indirecto con agua que penetra en el lado de la cubierta a través del con-
5. ducto 23. El efluente parcialmente condensado sale - de la caldera 37 de calor residual a través del conduc- to 38 y pasa al condensador 29 a una temperatura de - 96°C aproximadamente. El vapor de agua se genera en
10. la caldera 27 de calor residual a una presión ligera- mente inferior a la atmosférica y sale a través del - conducto 29 a una temperatura de 95°C aproximadamente. El vapor de agua a baja presión es luego comprimido a
15. 0,70 kg/cm² aproximadamente en el compresor 18 y pasa do luego a los rehervidores 26 y 22 a través de los - conductos 40 y 41, respectivamente. El vapor de agua condensado puede recircularse desde la parte posterior hasta la caldera de calor residual a través de los con-
20. ductos 42 y 43. El resto de la columna funciona sus- tancialmente de la misma manera descrita en la figura 1.

En el procedimiento convencional de deshidrogenación el efluente del reactor está a una presión de 0,70 a 1,75 kg/cm² absolutos y preferible-
25. mente de 1,41 a 1,75 kg/cm² absolutos. Esta presión es inferior a la del reactor debido a la caída de pre- sión experimentada a través del sistema. El efluente se comprime luego, de acuerdo con esta invención, de manera que las porciones finales del vapor de agua -
30. del efluente se condensen a una temperatura de 99 a -



- 116°C y preferiblemente de 102 a 110°C. Estos niveles de temperatura de condensación son aplicables a presiones de 1,41 a 2,2 kg/cm² absolutos y preferiblemente de 1,54 a 1,96 kg/cm² absolutos, respectivamente. Sin embargo, como la composición del efluente afecta a la temperatura de condensación del vapor de agua, estas presiones están sujetas a cierta variación. Un experto en la materia puede determinar fácilmente el grado de compresión necesario para conseguir una adecuada temperatura de condensación para una composición particular del efluente, constituyendo aquí el criterio de control la temperatura de condensación. Preferiblemente, el efluente se comprime de manera que aumente su presión por lo menos 0,14 kg/cm² absolutos y mejor de 0,35 a 0,7 kg/cm² absolutos, aunque en ciertas circunstancias pueden resultar ventajosos unos grados de compresión menores aún. Por ejemplo, cuando se emplean elevadas presiones de deshidrogenación, solo pueden resultar necesarios unos ligeros grados de compresión para conseguir la adecuada temperatura de condensación.

- El efluente comprimido se introduce en el rehervidor de la columna de etil benceno como se ilustra en la figura. Es deseable mantener los fondos de esta columna a una temperatura de 94 a 113°C y mejor de 96 a 104°C para conseguir una satisfactoria separación sin excesiva polimerización de estireno.

- Por lo menos un 10% del efluente del reactor es comprimido e introducido en el rehervi

324202^{11 -}

15



5. dor de la columna de etil benceno, generalmente no -
más del 90% y preferiblemente del 55 al 85%. La por-
ción restante del efluente del reactor puede utilizar
se convenientemente para suministrar calor al rehervi-
dor de la columna u otras columnas de destilación de
los extremos ligeros del sistema. Por otra parte, si
el suministro de calor en el efluente del reactor es
inadecuado, se comprende que puede suministrarse calor
adicional desde una fuente extraña, tal como mediante
10. vapor de agua adicional de otros rehervidores.

Aunque el término "simple columna
de vacío" se emplea refiriéndose a la columna del etil
benceno, pueden emplearse 2 ó más columnas en parale-
lo. Este término se entiende solo como diferenciador
de un procedimiento en el que el etil benceno es sepa-
15. rado en dos ó más columnas que funcionan en serie.

La deshidrogenación puede llevar-
se a cabo a una temperatura de 500 a 750°C, empleando
una relación entre vapor de agua y etil benceno de 0,45
20. a 4,5 kilos del primero por cada 0,45 kilos del últi-
mo. Los catalizadores de deshidrogenación pueden ser
óxido de hierro, cromo, manganeso o cinc, sustentado
sobre carbón vegetal activado, alúmina o bauxita u -
otros catalizadores que sean bien conocidos en el ar-
25. te.

Se comprenderá que pueden introdu-
cirse modificaciones y variaciones sin apartarse del
espíritu de la invención.

N O T A

30. Descrita suficientemente la natu-

324202

- 12 =

15 MAR



- raleza 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 24 de marzo de 1.965, bajo el número Ser. No. 442.369, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita ler. Certificado de Adición en España sobre: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o 288.454, CONCEDIDA EL 18 DE JUNIO DE 1963, POR "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS AROMATICOS ALKENILICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 288.454, concedida el 18 de junio de 1.963, por "Procedimiento y aparato para la preparación de productos aromaticos alkenilicos, caracterizadas porque el etil benceno no reaccionando se separan de una corriente gaseosa que contiene productos de la deshidrogenación de aquél y vapor de agua, por compresión de una porción por lo menos de dicha corriente, de manera que la temperatura mínima de condensación de la citada corriente sea de 99 a 116^oC, pasando la corriente resultante comprimida al rehervidor de una zona de destilación de etil benceno, la condensación del vapor de agua de dicha

324202

- 13 -



corriente y de este modo la provisión de calor para la destilación; recuperándose el etil benceno y otros subproductos por destilación.

5. 2ª.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se incrementa la presión de la citada corriente gaseosa inicial por lo menos en 0,14 kg/cm², condensándose la corriente final a fin de mantener una temperatura de fondos en la zona de destilación del etil benceno de 94 a 113°C aproximadamente.
10. 3ª.- Mejoras, según la reivindicación 2, caracterizadas porque la presión de la citada corriente gaseosa se incrementa de 0,35 a 0,70 kg/cm² aproximadamente.
15. 4ª.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque por lo menos un 10% en peso del efluente del reactor es comprimido e introducido en el rehervidor de la citada columna de etil benceno.
20. 5ª.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque se comprimen del 55 al 85% de dicho efluente del reactor y se pasa a la citada columna de etil benceno.
25. 6ª.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque la citada zona de destilación del etil benceno consta de una simple columna de vacío que tiene de 60 a 80 platos.
30. 7ª.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque comprenden la introducción de vapor de agua a una presión relativamente e-



- levada en una turbina de vapor de agua, accionandose así dicha turbina; la retirada de vapor de agua a una presión reducida de la citada turbina de vapor de agua; el sobrecalentamiento del citado vapor de agua, introduciendo tal vapor de agua a presión reducida y sobrecalentado y etil benceno en una zona de deshidrogenación catalítica; la retirada de un efluente del reactor que contiene estireno etil benceno y vapor de agua; el paso de una porción por lo menos de dicho efluente de reacción a un compresor; el accionamiento de dicho compresor por medio de la mencionada turbina de vapor de agua; la retirada de dicho compresor de un efluente comprimido del reactor; el paso de una porción por lo menos del citado efluente comprimido del reactor al rehervidor de una zona de destilación de etil benceno, a fin de proporcionar calor para la destilación; y la recuperación de etil benceno en forma de destilado y de estireno crudo como producto de fondos.
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- 8ª.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque comprenden el paso de la citada corriente a una zona de cambio de calor; la condensación del vapor de agua de dicha corriente y la generación de vapor de agua en la citada zona de cambio de calor; la compresión de dicho vapor de agua generado de manera que la temperatura mínima de condensación de la mencionada corriente sea de 99 a 116°C, pasando el vapor de agua generado y comprimido al rehervidor de una zona de destilación de etil benceno; la condensación del vapor de agua y de este modo la -

324202

provisión de calor para la destilación; y la recuperación de etil benceno y otros subproductos en forma de destilados.

9ª.- Mejoras introducidas en el -

5. objeto de la patente principal nº 288.454, concedida el 18 de junio de 1.963, por "Procedimiento y aparato para la preparación de productos aromáticos alkenílicos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,

MAR. 1966

HELCON INTERNATIONAL, INC.,

J. GÓMEZ ASESO Y MODESTO

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

324202

32

75

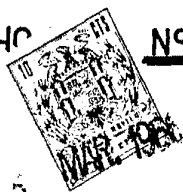
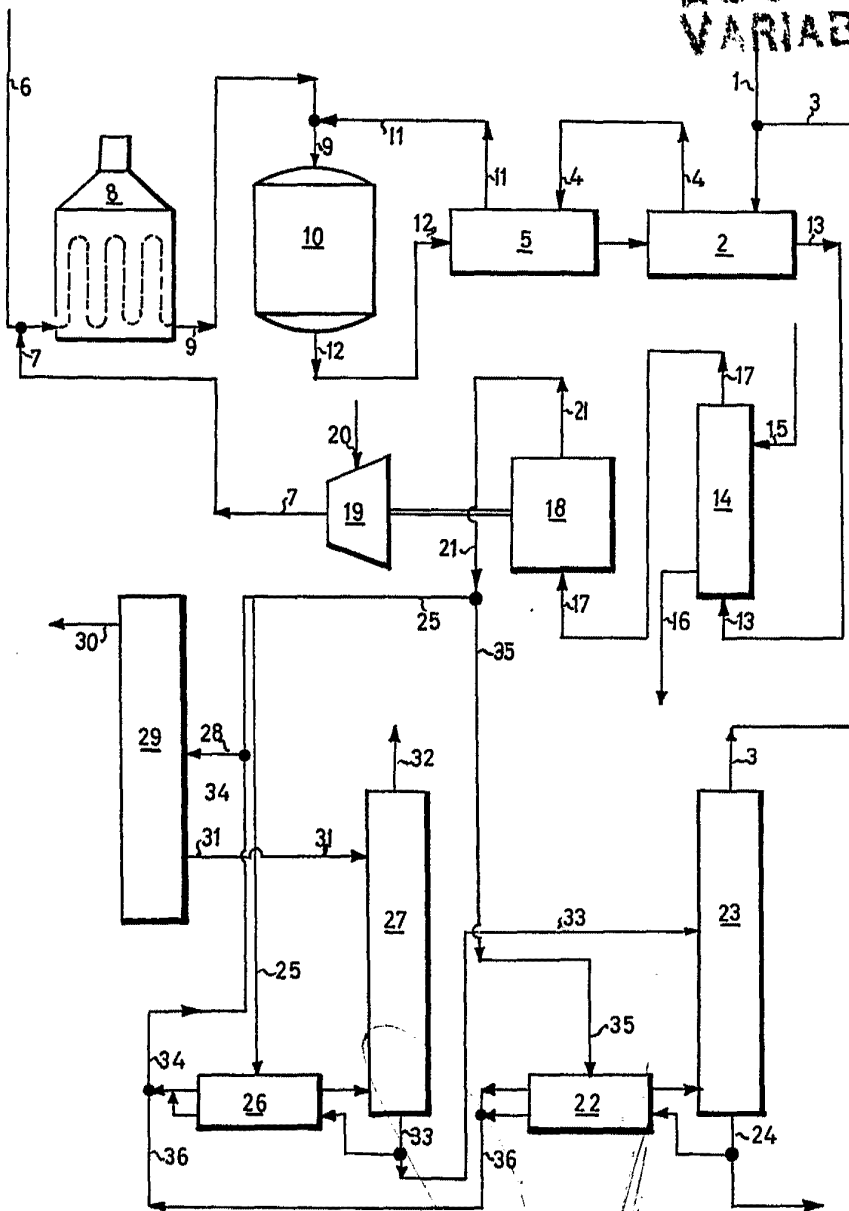


FIG 1

ESCALA VARIABLE



MADRID.
HALCON INTERNATIONAL, INC.

A. GONZALEZ ACEDO Y MORALES
Ingeniero en Química

