

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" ESTUDIO DE INNOVACIONES TECNOLOGICAS DE ESTIRENO "

238

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

HUGO HECTOR MERINO OJEDA

1975.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA _____
PROC. MT-226



QUIMIO

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	PROF. JULIO TERAN ZAVALA.
VOCAL	PROF. FERNANDO ITURBE HERMANN.
SECRETARIO	PROF. ANTONIO FRIAS MENDOZA.
PRIMER SUPLENTE	PROF. JORGE MARTINEZ MONTES.
SEGUNDO SUPLENTE	PROF. MARIO RAMIREZ Y OTERO.

**SITIO DONDE SE DESARROLLO
EL TEMA:**

**BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE
QUIMICA. U.N.A.M.**

**NOMBRE COMPLETO Y FIRMA
DEL SUSTENTANTE:**


HUGO HECTOR MERINO OJEDA.

**NOMBRE COMPLETO Y FIRMA
DEL ASESOR DEL TEMA:**

PROF. ANTONIO FRIAS MENDOZA.

A MIS PADRES
A MIS HERMANOS
A MIS MAESTROS
AL PUEBLO DE MEXICO

I N D I C E

INTRODUCCION.

- CAPITULO I PROCESOS EXISTENTES
- Proceso Dow Chemical Company
 - Proceso Monsanto-Lummus Co.
 - Proceso Alkar - UOP.
 - Proceso Cosden - Badger (A).
 - Proceso Cosden - Badger (B).
 - Proceso Union Carbide.
- CAPITULO II HISTORIA DE LA VARIACION DE LAS CAPACIDADES DE LAS PLANTAS DE ESTIRENO EN LOS -----
E. E. U. U.
- CAPITULO III FACTORES LIMITANTES.
- Obtención de Etilbenceno.
 - Obtención de Estireno.
 - Factores Limitantes de cada Proceso.
- CAPITULO IV INNOVACIONES TECNOLOGICAS.
- Alimentación.
 - Reactores.
 - Sistemas de Separación
 - Inhibidores.

Computadoras.

Nuevo Proceso.

CAPITULO V ECONOMIA DEL PROCESO.

CAPITULO VI PRODUCCION DE ESTIRENO EN MEXICO.

Producción Actual.

Consumo.

Ampliación de la Planta de Cd. Madero.

Instalación de una Nueva Planta.

CONCLUSIONES.

APENDICE.

BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N

La gran cantidad de productos derivados del Petróleo, lo han convertido en una gran fuente de riqueza, por lo que es innegable la gran trascendencia que tiene en la vida actual. Lo anterior se hace patente con la renovada importancia que han adquirido los países productores del llamado "Oro Negro"; sin embargo, el desarrollo de la tecnología para su mejor aprovechamiento constituye un fuerte reto para aquellos países que teniéndolo, carecen de recursos para crear una tecnología propia.

México, país en vías de desarrollo, ha puesto especial interés en el estudio y la aplicación de mejores técnicas de Refinación y Petroquímica obteniendo buenos resultados, pero el gran volumen de capital que se requiere para llegar a la solvencia tecnológica lo obliga a seguir importando tecnología de los países altamente desarrollados sobre todo en el campo de la Petroquímica.

En este campo, la producción de derivados aromáticos y muy especialmente la del Estireno, ocupa un papel muy importante, debido a las múltiples aplicaciones que se han encontrado del monómero en la manufactura de los Plásticos, Resinas y Hules Sintéticos.

Se puede decir que si México fuera autosuficiente en la producción de Monómero de Estireno, no solo se incrementaría el desarrollo

Industrial del país, sino además se evitarían sangrías económicas por concepto de importaciones, ya sea de materia prima o de productos elaborados.

Este estudio tiene por objeto, establecer las ventajas y desventajas de los diversos procesos existentes para la obtención Industrial de Monómero de Estireno, con el fin de encontrar los más adecuados a nuestro país, para lo cual se cubrirán los siguientes puntos:

- 1) Descripción y análisis de los procesos.
- 2) Estudio del desarrollo de capacidades de plantas y economías de escalas.
- 3) Comparación de los procesos, analizando las causas de modificaciones a la tecnología existente.
- 4) Análisis de la situación actual y futura de la producción - de Estireno en México.

Se escogió a los Estados Unidos de Norteamérica como referencia para el estudio debido a la información con que cuenta, de la que desgraciadamente carecemos en México. Cabe recordar que la única planta de Estireno en el país se encuentra instalada en la Refinería de Ciudad Madero, Tamps. con una capacidad de 30 mil toneladas anuales.

C A P I T U L O I

PROCESOS EXISTENTES

PROCESOS EXISTENTES

de Estireno

[El Monómero de Estireno, se puede obtener por muchos procedimientos como son:

Deshidrogenación de Etilbenceno.

Deshidratación de Alcoholes.

Pirolisis del Acetileno.

Pirolisis de Hidrocarburos.

Como subproducto en la Pirolisis de Hidrocarburos.

De los procesos anteriores, solamente la Deshidrogenación de Etilbenceno y la Deshidratación de Alcoholes (Proceso de la Acetofenona) se utilizan para producirlo industrialmente en los Estados Unidos, siendo el primero, el que se ocupa para producir casi la totalidad del Estireno que se consume.

El Etilbenceno para los dos métodos se obtiene, en su mayoría por etilación catalítica directa del Benceno con Etileno. La mayor parte de las instalaciones emplean un procedimiento en fase líquida con Cloruro de Aluminio como catalizador, pero también se obtiene algo de Etilbenceno por alquilación en fase vapor a temperatura relativamente alta y sobre ácido Fosfórico o Silice-Alúmina bajo presión. En algunas plantas se obtiene Etilbenceno mediante la destilación fraccionada de algunas corrientes del petróleo que contienen Xilenos y Etilbenceno principalmente.)

T A B L A I : A

PRINCIPALES PRODUCTORES DE ESTIRENO EN E. E. U. U. Y SUS PROCESOS BASICOS

PRODUCTOR	LOCALIZACION	OBTENCION DE ETILBENCENO	OBTENCION DE ESTIRENO
DOW CHEMICAL CO.	FREEPORT, TEX.	ALQUILACION DE BENCENO CON ETILENO FASE LIQ. c/AL Cl ₃	DESHIDROGENACION DE ETILBENCENO. FASE VAPOR.
DOW CHEMICAL CO.	MIDLAND, MICH.	ALQUILACION DE BENCENO CON ETILENO. FASE LIQ. c/AL Cl ₃	DESHIDROGENACION DE ETILBENCENO. FASE VAPOR.
MONSANTO CHEM.	TEXAS CITY, TEX.	ALQUILACION DE BENCENO CON ETILENO. FASE LIQ. c/AL Cl ₃	DESHIDROGENACION DE ETILBENCENO. FASE VAPOR.
SINCLAIR-KOPPERS (ARCO POLYMERS)	HOUSTON, TEX.	FRACCIONAMIENTO DE CORRIENTES DE PETROLEO.	DESHIDROGENACION DE ETILBENCENO. FASE VAPOR.
ALKAR - U. O. P.	KOBUTA, PA.	ALQUILACION DE BENCENO CON ETILENO. FASE VAPOR c/H ₃ PO ₄	DESHIDROGENACION DE ETILBENCENO. FASE VAPOR.
UNION CARBIDE	SEADRIFT, TEX.	ALQUILACION DE BENCENO CON ETILENO. FASE LIQ. c/Al Cl ₃	DESHIDROGENACION DE ETILBENCENO. FASE VAPOR.
UNION CARBIDE	INSTITUTE OF WEST, VA.	ALQUILACION DE BENCENO CON ETILENO. FASE LIQ. c/AL Cl ₃	OXIDACION DE ETILBENCENO. DESHIDRATAACION.
UNION CARBIDE - COSDEN-BADGER.	BIG SPRING, TEX.	FRACCIONAMIENTO DE CORRIENTES DE PETROLEO.	DESHIDROGENACION DE ETILBENCENO. FASE VAPOR.

La Tabla 1.A muestra los principales productores de Monómero de Estireno, sus procesos básicos para la obtención de Etilbenceno y Estireno y su localización.

A continuación se hace una descripción de los procesos en operación, pretendiendo encontrar los factores limitantes.

DESCRIPCION DE LOS PROCESOS.

PROCESO DOW CHEM.CO.

Este proceso se aplica en la manufactura de Monómero de Estireno de Alta Pureza, mediante la alquilación de Benceno con Etileno para obtener Etilbenceno y la posterior deshidrogenación del Etilbenceno para producir Estireno. La carga a la planta es Benceno (de calidad de Estireno), gas Etileno (90-95 % puro), Cloruro de Aluminio Anhídrido y Cloruro de Etilo. El producto que se obtiene es Monómero de Estireno de grado de Polimerización.

DESCRIPCION:

El Benceno fresco se bombea desde los tanques almacenadores hacia las columnas secadoras donde se le separa el agua mediante una destilación azeotrópica, quedando con un máximo de 30 ppm. de agua. El Benceno seco se mezcla con el catalizador (complejo) y se carga al reactor de alquilación. El Cloruro de Hidrógeno, que sirve como promotor, se obtiene indirectamente del Cloruro de Etilo, el cual se mezcla con el Etileno en la alimentación.

El catalizador complejo consiste de una mezcla de compuestos orgánicos pesados y catalizador sólido de Cloruro de Aluminio Anhídrido de 97.98 % de pureza. En el reactor, el Etileno y el Benceno reaccionan para formar Etilbenceno. El catalizador se separa de la corriente que sale

del reactor y se recircula nuevamente a la sección de reacción.

El Etileno en forma de gas se pone en contacto con el Benceno y el catalizador a una temperatura de 200°F y a una presión ligeramente mayor que la atmosférica, con el fin de incrementar la conversión.

El reactor de Alquilación puede ser del tipo de Tanque Agitado convencional o una Torre Empacada.

La reacción es fuertemente exotérmica por lo que es necesario remover calor del reactor continuamente. La conversión de Benceno a Etilbenceno es de 30-40 % por paso.

El efluente del alquilador se separa de los componentes pesados y del catalizador complejo para, posteriormente, pasar a un lavado con agua y con sosa cáustica en tanques diferentes.

El Crudo Alquilado contiene 40 a 45 % de Benceno, 15 a 20% de Polietilbencenos, una pequeña cantidad de residuos y el resto del Etilbenceno. La separación del Etilbenceno se lleva a cabo en un tren convencional de columnas de destilación. La primera columna separa el Benceno por los domos; los fondos pasan a la segunda columna donde se obtiene el Etilbenceno por los domos, esta columna se opera generalmente a presión atmosférica. La tercera columna opera a una presión de 50 mm de Hg abs. y separa los polietilbencenos por la parte superior, los cuales se recirculan a la Sección de reacción.

El rendimiento total del proceso se mantiene alto, mediante un paso de desalquilación (no mostrado en el diagrama), el cual es muy similar al paso de alquilación, excepto por la alta temperatura que se mantiene y la relación diferente de catalizador. En este paso, los polietilbencenos se convierten en Benceno, Etilbenceno y Dietilbenceno.

La corriente de Etilbenceno que se obtiene de la segunda columna se manda a la Sección de deshidrogenación.

Dado que la presión reducida favorece la reacción de deshidrogenación, se alimentan 2.6 lb de vapor por lb de Etilbenceno al reactor.

El 90% del vapor se calienta hasta 725° F antes de entrar al horno sobrecalentador en el cual se eleva su temperatura hasta 1310°F.

El otro 10% del vapor se mezcla con el Etilbenceno y se pasa por un vaporizador donde se calienta hasta 320°F con la corriente que sale del reactor a 970° F, posteriormente se mezcla con el vapor de 1310°F en el reactor. La temperatura resultante en los fondos del reactor es de 1166°F y es el punto de control del sistema de reacción.

El producto del reactor a una temperatura de 1049°F se enfría por intercambio de calor, primero con el Etilbenceno que entra y después con vapor. En este punto, un desobrecalentador de tipo "Atomizado" baja la temperatura del producto crudo hasta 221°F y condensa los aceites formados a altas temperaturas. Posteriormente la corriente pasa a un condensador final donde se licúan el vapor, Estireno, Etilbenceno, Benceno,

Tolueno y otras impurezas, los gases residuales que contienen Hidrógeno, Monóxido de Carbono, Dióxido de Carbono, Metano, Etano y algunos Aromáticos, pasan a un sistema de recuperación por refrigeración.

El paso final es la purificación del Estireno. La corriente de crudo deshidrogenado, que contiene cerca de 37 % de Estireno se manda a la Sección de destilación. Los problemas por polimerización del Estireno se pueden controlar si se mantiene una temperatura no mayor de 194 ° F en la Sección de separación. El estireno crudo pasa por un tanque que contiene Azufre, el cual al disolverse actúa como inhibidor de la polimerización. Posteriormente la corriente se precalienta y se alimenta a una torre de 30 platos en la cual, se separa el Benceno y el Tolueno por los domos a una temperatura de 135 ° F. La presión en el domo de esta columna es de 175 mm Hg y el reflujo es de 12/1. Por los fondos de la torre se obtiene Estireno diluido con Etilbenceno a una temperatura de 205 ° F. El Azufre pasa hacia la parte inferior de la columna e inhibe efectivamente la zona de agotamiento.

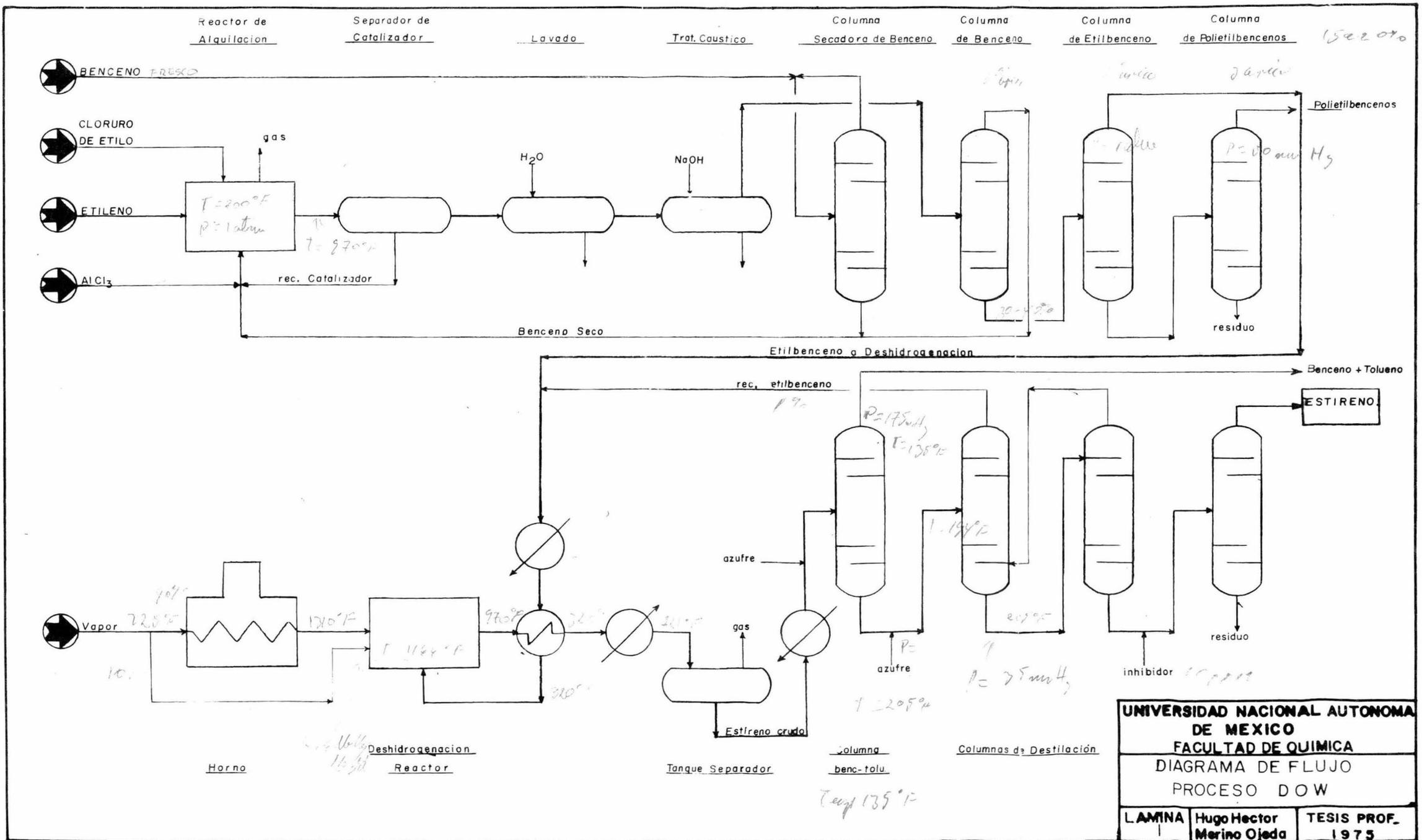
La separación del Estireno y el Etilbenceno se efectúa en dos pasos para disminuir el efecto de la temperatura y la pérdida de presión lo cual dificulta la separación. La corriente de fondos de la primera columna se alimenta a la columna primaria de separación, la cual actúa como zona de rectificación con 38 platos y pasa, sin extracciones, a la columna secundaria de separación que opera como zona de agotamiento con 32 pla-

tos. El vacío (35 mm Hg) y el agua de enfriamiento que se suministra en los domos de las torres hacen que se pueda mantener un nivel de temperatura no mayor de 194° F.

La corriente de domos de la columna primaria, que consiste principalmente de Etilbenceno y Estireno (1%) se recircula a la sección de deshidrogenación. La corriente de fondos de la columna secundaria se alimenta a una columna de purificación de Estireno que opera a una presión de 35 mm Hg.

Antes de almacenar o de transportar el Estireno como producto, se le agrega un Inhibidor (Butil-Catecol-Terciario) en una concentración de 10 ppm.

La conversión de Etilbenceno a Estireno es de 37% por paso y el rendimiento total del proceso es de cerca del 90%. (37, 39, 42)

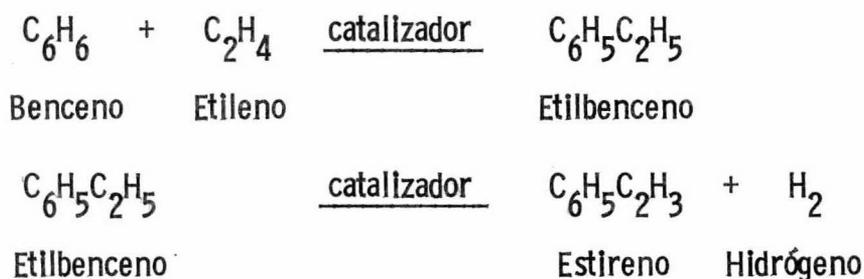


PROCESO MONSANTO - LUMMUS

El proceso consiste en la alquilación de Benceno con Etileno - para formar Etilbenceno que es deshidrogenado posteriormente para dar Estireno. La carga a la planta es Benceno y Etileno. El producto que se obtiene es Monómero de Estireno (grado de Polimerización).

DESCRIPCION:

Las reacciones fundamentales del proceso son las siguientes:



La alquilación se lleva a cabo con un exceso de Benceno y en presencia de catalizador de Cloruro de Aluminio formándose algunos polietilbencenos. El catalizador se separa y se regenera frecuentemente.

Por medio de un sistema de fraccionamiento se recupera Etilbenceno de alta pureza, recirculándose los polietilbencenos y el benceno no convertido.

En la deshidrogenación del Etilbenceno, catalítica también, se usa un catalizador estandar, disponible comercialmente, cuyo tiempo de duración es de alrededor de dos años.

Antes de entrar a la sección de deshidrogenación se vaporiza el Etilbenceno, mezclándolo primero con vapor y después sobrecalentándolo en un horno, finalmente se le une una corriente de vapor sobrecalentado en el mismo horno.

La corriente vaporizada se alimenta al reactor de deshidrogenación. La corriente caliente que sale del reactor se enfría primero y -- después se condensa. Los gases no condensables se comprimen para -- usarlos posteriormente en el sistema de gas combustible.

El Estireno que se obtiene, se pasa a un sistema de fraccionamiento de alta eficiencia donde se separan el Etilbenceno sin reaccionar, el Estireno y los subproductos (Benceno, Tolueno, etc.).

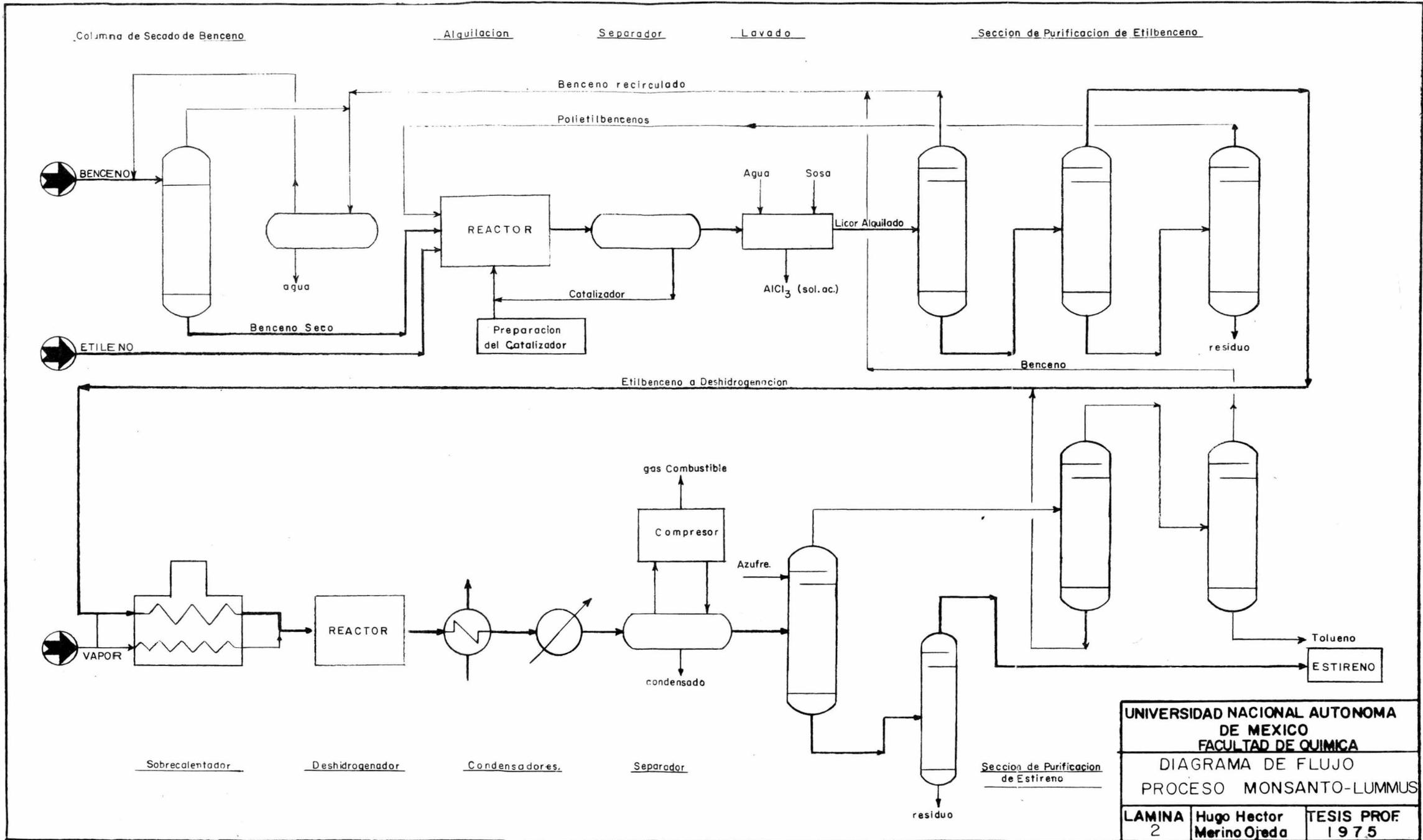
El Etilbenceno se recircula a la Sección de deshidrogenación, el Benceno se recircula a la Sección de alquilación, el Tolueno se obtiene como subproducto, el catalizador desgastado de la Sección de alquilación se convierte a solución acuosa de Cloruro de Aluminio y se envía - como subproducto.

La Sección de fraccionamiento consta de cuatro torres, en la primera, la mezcla deshidrogenada se destila, saliendo por los domos el Etilbenceno y los componentes mas ligeros. Una cantidad de Azufre se - disuelve en Etilbenceno caliente y se inyecta en la parte superior de la - columna, actuando como inhibidor de la polimerización.

En la segunda columna se separa el Etilbenceno por los fondos y por los domos sale una mezcla de Benceno - Tolueno, los cuales se sepa ran posteriormente en otra torre de destilación.

La corriente de los fondos de la primera torre conteniendo -- principalmente Estireno se pasa a la torre de purificación en la cual se le separan las pequeñas cantidades de residuos aceitosos que pueda conte-- ner.

Los condensados que se obtienen en la sección de deshidroge-- nación se pasan a una sección de tratamiento donde se retiran los aromá-- ticos que pueda tener disueltos y posteriormente se regresa como agua de alimentación al horno de la sección de deshidrogenación. (43, 44, 45)



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DIAGRAMA DE FLUJO
PROCESO MONSANTO-LUMMUS
LAMINA 2 Hugo Hector Merino Ojeda TESIS PROF 1975

PROCESO ALKAR - U. O. P.

Este proceso se aplica en la obtención de Monómero de Estireno mediante una alquilación de Benceno con Etileno en fase vapor y la deshidrogenación del Etilbenceno que se obtiene en la alquilación.

→ La carga a la planta es Benceno, Etileno y gas residual.

Cuando se dispone de una corriente de Xilenos que contenga Etilbenceno, la obtención del mismo se hace mediante una destilación fraccionada de la corriente y se omite el paso de alquilación.

DESCRIPCION:

El Etileno purificado, conteniendo gas residual (de alguna operación de cracking) ó Etileno de alta pureza y el Benceno se mezclan con el Benceno recirculado y similarmente los polietilbencenos recirculados se mezclan con el Benceno recirculado. Las dos combinaciones se calientan hasta una temperatura adecuada y posteriormente se alimentan a los reactores, donde se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador altamente selectivo. La conversión de Etileno gaseoso a Etilbenceno es casi completa. El Benceno y los polietilbencenos reaccionan produciendo Etilbenceno en una reacción de transalquilación.

El efluente de los reactores se pasa hacia un tanque separador, donde se retiran los gases inertes que pudiera contener la corriente. El líquido que sale del tanque se carga a una columna de separación de —

benceno donde se destila el Benceno que posteriormente se manda a los reactores. El Etilbenceno se separa en una segunda columna y se alimenta a la sección de Estireno. Los polialquilbencenos se recirculan al reactor.

En el otro caso, la corriente de Etilbenceno-Xilenos, se alimenta a la Sección de recuperación de Etilbenceno, la cual consta de dos unidades en paralelo cada una de las cuales tiene tres columnas de destilación que operan en serie. Dichas columnas cuentan con la ventaja de poder recibir la alimentación en diferentes platos, de acuerdo a la composición que tenga la corriente que se alimenta. De ésta sección se obtiene Etilbenceno con una pureza de 99,8%. La corriente de Xilenos de la cual se extrae el Etilbenceno, se manda a otra parte de la planta para su uso posterior o separación.

El Etilbenceno obtenido anteriormente se combina con una corriente de recirculación de Etilbenceno, Tolueno y Benceno, la mezcla resultante se alimenta a una columna de destilación en la cual se separan por los domos el Benceno y el Tolueno que contenga el material recirculado.

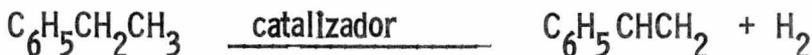
La corriente de los fondos que consiste de Etilbenceno purificado se manda a un vaporizador y posteriormente intercambia calor con la corriente que sale del reactor con el fin de elevar su temperatura.

Tanto la vaporización, como el precalentamiento se llevan a -

cabo en dos trenes de intercambiadores de calor del tipo de tubo y coraza.

Dado que el efluente del reactor contiene suficiente calor, el precalentamiento es efectivo, proporcionando un ahorro en los costos de operación del horno de sobrecalentamiento de vapor.

Por otro lado, en un horno de fuego directo, una corriente de vapor se sobrecalienta y posteriormente se une con la corriente de Etilbenceno. La mezcla resultante se manda al reactor de deshidrogenación donde se lleva a cabo la reacción endotérmica mediante la cual se produce el Estireno.



Esta deshidrogenación se realiza a una temperatura de 1100° F y a una presión de 1 atmósfera en presencia de un catalizador de Oxido de Fierro. El vapor no interviene en la reacción pero ayuda físicamente a la producción de Estireno, reduciendo las presiones parciales, minimizando las reacciones colaterales, cediendo calor y facilitando el control de la temperatura del reactor.

La reacción se conduce de manera que se convierte el 30-35% del Etilbenceno que se alimenta. El efluente del reactor se enfría mediante el intercambio de calor con la corriente de alimentación, posteriormente pasa por un condensador y después a un tanque de asentamiento. El Hidrógeno producido durante la reacción sale por la parte superior del -

tanque y se ocupa como combustible en la planta, el Estireno crudo se se para del agua (vapor condensado), la cual puede usarse posteriormente.

La corriente de Estireno crudo contiene Etilbenceno que no reaccionó, así como Benceno y Tolueno (subproductos). Estos materiales se remueven de la corriente en un par de columnas que operan en serie.

La corriente que sale por los domos de la primera columna se recircula hacia la columna de separación de Benceno - Tolueno donde se combina con el Etilbenceno fresco proveniente de fraccionamiento.

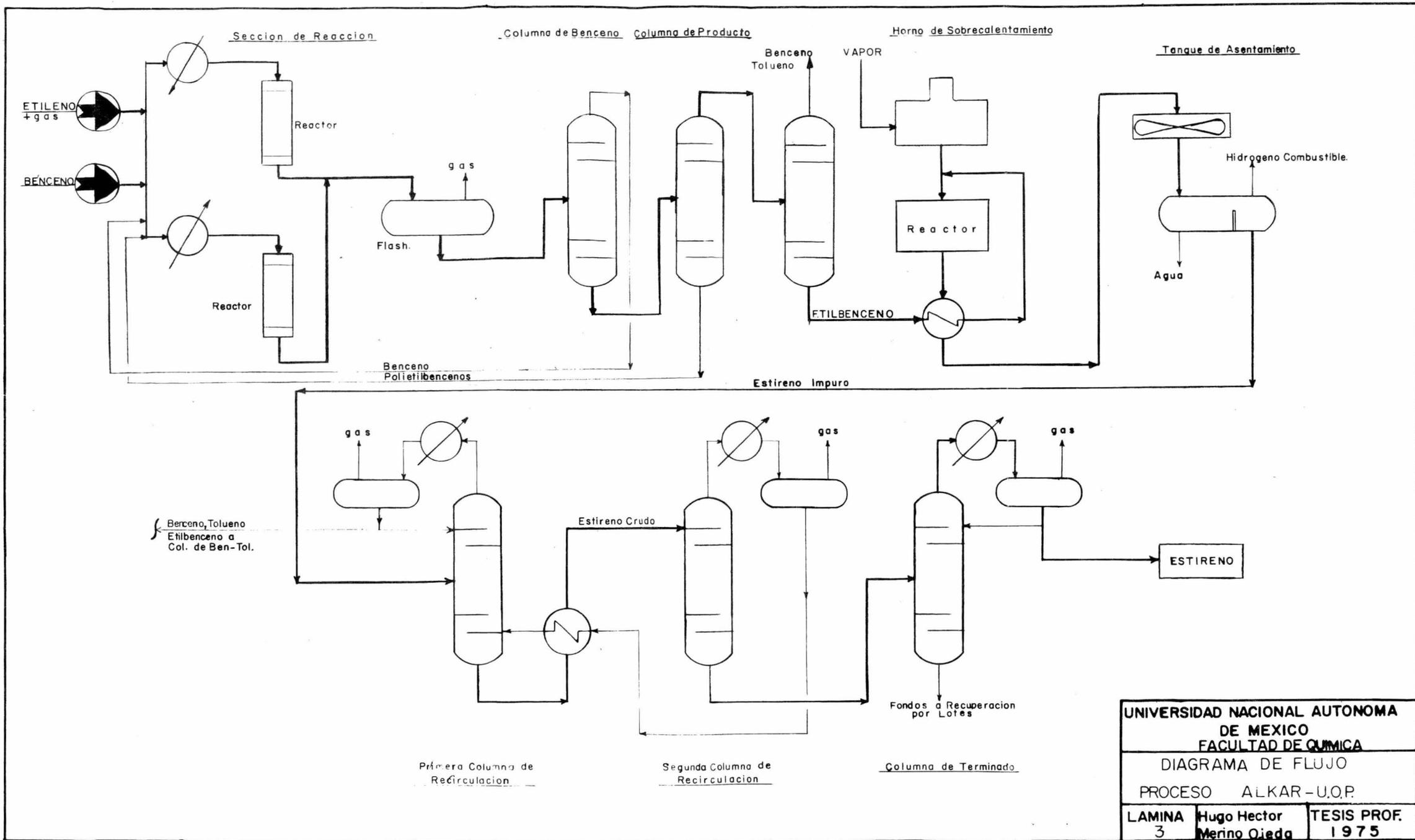
El Estireno se obtiene por los fondos de la segunda columna - junto con una pequeña cantidad de polímero, la cual se separa de la corriente principal en una columna de destilación, obteniéndose por los domos Estireno (99.6% puro).

Los fondos de la columna de purificación se almacenan y posteriormente se recupera el Estireno que pueda contener en un sistema por lotes.

La formación de polímeros es un problema clave durante la purificación y el manejo del Estireno. Sinclair - Koppera utiliza algunas condiciones especiales para minimizar la producción de polímeros. Por ejemplo la columna que recibe el Estireno crudo opera a muy baja presión, para eliminar la necesidad de una alta temperatura la cual incrementa la polimerización. La formación de polímero durante la destila---

ción se retarda también mediante la adición de un inhibidor no revelado.

El Estireno (producto) se mantiene en tanques refrigerados a una temperatura de 60 ° F con el fin de evitar la degradación o la polimerización durante el almacenamiento. (1, 22)



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA		
DIAGRAMA DE FLUJO PROCESO ALKAR-U.O.P.		
LAMINA 3	Hugo Hector Merino Ojeda	TESIS PROF. 1975

PROCESO UNION CARBIDE - COSDEN - BAGDER (A)

Proceso para la manufactura de monómero de Estireno mediante la alquilación de Benceno y Etileno a Etilbenceno y la subsecuente deshidrogenación del Etilbenceno a Estireno.

DESCRIPCION:

El Benceno junto con el Etileno (gas) y con los polietilbencenos reaccionan en presencia de Cloruro de Aluminio como catalizador en el reactor de alquilación. El efluente del reactor se decanta en un tanque asentador recirculando la capa que corresponde al catalizador complejo hacia el reactor.

El Etilbenceno crudo que sale del asentador se manda a la sección de tratamiento donde se le eliminan las pequeñas cantidades de cloruros que pueda tener. La corriente tratada se manda a la sección de destilación. Aquí se separa el benceno de recirculación en la primera columna y el Etilbenceno continúa hacia otro sistema de columnas donde se le separan los polietilbencenos que contenga y posteriormente se mandan al reactor de alquilación.

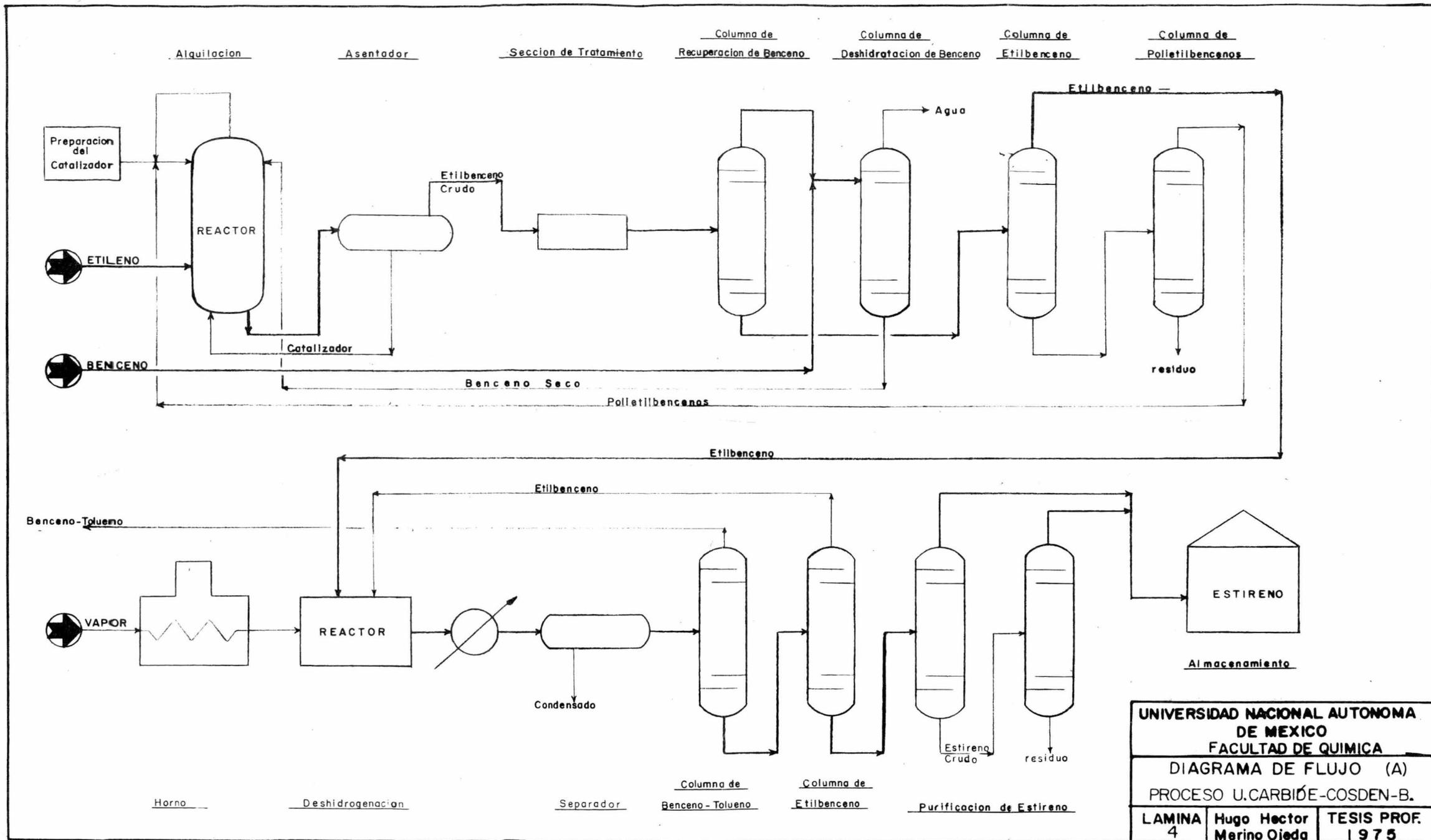
En la sección de Estireno, el Etilbenceno se combina con Etilbenceno de recirculación, la corriente resultante se mezcla con vapor sobrecalentado y se alimenta al reactor de deshidrogenación.

En el reactor, la presión y la temperatura son variables con

las que se controla una alta conversión por paso.

La sección de recuperación de Estireno consiste de tres columnas. Las pequeñas cantidades de Benceno y Tolueno que se producen en la reacción de deshidrogenación se separan en la primera columna y se reciclan a la Sección de producción de Etilbenceno.

En la segunda columna se separa el Etilbenceno que posteriormente se recicla. Esta separación se lleva a cabo en una columna de alta eficiencia, lo que representa un ahorro considerable en los costos de operación como en la Inversión si se compara con el sistema convencional de dos columnas. La corriente de Estireno que sale por los fondos de la segunda columna se alimenta a una tercera columna de purificación donde se le retiran las pequeñas cantidades de polímero y residuo que pueda contener. Los Inhibidores se le agregan a la corriente antes de entrar a la sección de purificación.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
 FACULTAD DE QUIMICA
 DIAGRAMA DE FLUJO (A)
 PROCESO U.CARBIDE-CODEN-B.
 LAMINA 4 Hugo Hector Merino Ojeda TESIS PROF. 1975

PROCESO UNION CARBIDE - COSDEN - BADGER

Proceso para la manufactura de Estireno mediante la deshidrogenación de Etilbenceno recuperado de corrientes de petróleo. La carga a la planta es una corriente de Etilbenceno y Xilenos mezclados provenientes de una unidad de purificación de aromáticos. El producto es Monómero de Estireno de grado de polimerización ó plástico. (99.8%)

DESCRIPCION:

La corriente de alimentación, que consiste de una mezcla de Etilbenceno e isómeros de Xileno, practicamente sin hidrocarburos no aromáticos con T.B.P. en el rango de los Xilenos, se alimenta a la Sección de superfraccionamiento donde se separa el Etilbenceno con suficiente pureza para producir Estireno de 99.8%. Para efectuar esta separación se usan varias columnas que operan en serie y con alta relación de reflujo, ya que solo existe un pequeño rango entre los T.B.P. de el Paraxileno y el Etilbenceno (2.3°C).

El Etilbenceno fresco se combina con Etilbenceno de recirculación y junto con vapor sobrecalentado se alimenta a la sección de deshidrogenación. La reacción se efectúa a baja presión y con una alta relación mol de vapor/Etilbenceno. La presión y la temperatura son las variables de control en el reactor para mantener una conversión alta.

La Sección de recuperación de monómero de Estireno consiste

de tres columnas. Las pequeñas cantidades de benceno y tolueno que se forman en la reacción (por cracking) de deshidrogenación se separan en la primera columna y se obtienen como subproductos.

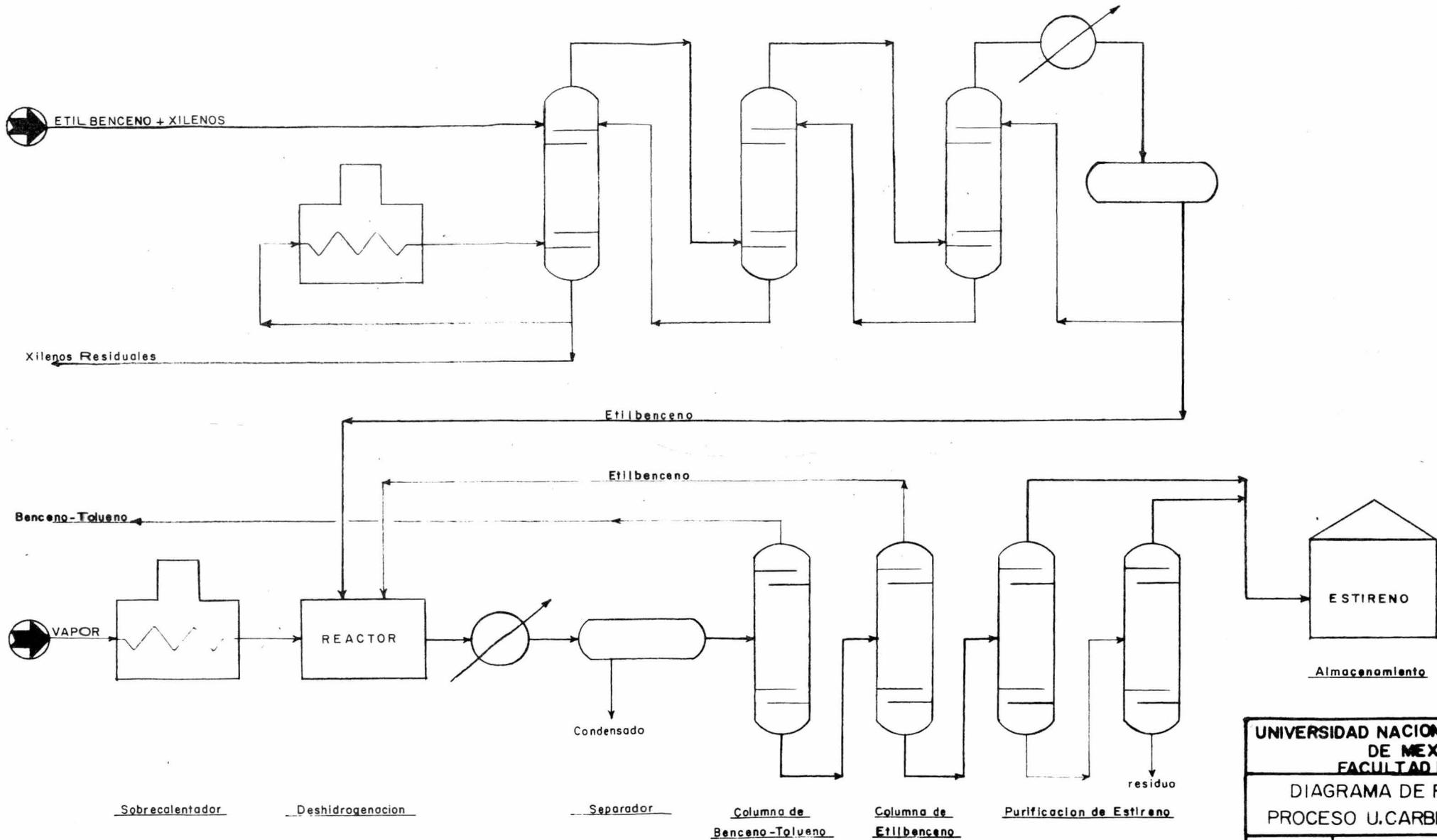
En la segunda columna se separa el Etilbenceno que no reaccionó el cual se recircula a la Sección de reacción. Esta separación se lleva a cabo en una columna de alta eficiencia que opera a baja presión. El resultado es un ahorro en la inversión y en los costos de operación -- comparado con el sistema convencional de separación de Etilbenceno, de dos columnas. En este punto se le agregan los inhibidores a la corriente de Estireno para minimizar la polimerización.

El monómero de Estireno se separa en la tercera columna donde se le retiran los residuos y polímeros formados durante la operación.

La corriente de residuos y polímeros se almacena y periódicamente se recupera de ella el monómero de Estireno que contenga.

En este proceso existe una gran recuperación de Etilbenceno, además la unidad trabaja casi libre de problemas de corrosión y de ensuciamiento por lo que puede ser operada la planta por grandes períodos de tiempo. (46 - 51).

Seccion de Super-Fraccionamiento de Etilbenceno



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA		
DIAGRAMA DE FLUJO (B)		
PROCESO U.CARBIDE-CODEN-B.		
LAMINA 5	Hugo Hector Merino Ojeda	TESIS PROF. 1975

PROCESO UNION CARBIDE

(Acetofenona)

Proceso para la obtención de Monómero de Estireno mediante la alquilación de Benceno con Etileno para dar Etilbenceno, oxidación del Etilbenceno a Acetofenona, reducción de la Acetofenona a Alcohol- α -Feniletílico y Deshidratación del Alcohol para obtener finalmente Estireno. La carga a la planta consiste de Benceno, Etileno, Cloruro de Etilo y Cloruro de Aluminio.

DESCRIPCION:

En la sección de alquilación, se hace reaccionar el Benceno con el Etileno en presencia de Cloruro de Aluminio como catalizador, el efluente del reactor se manda a un tanque asentador donde se separa la capa más pesada que corresponde al complejo catalizador, el cual se recircula al reactor. La capa ligera, que consiste de Etilbenceno, se manda a una Sección de purificación, donde se separa el Benceno que no reaccionó así como los polietilbencenos formados durante la reacción y se recirculan al alquilador.

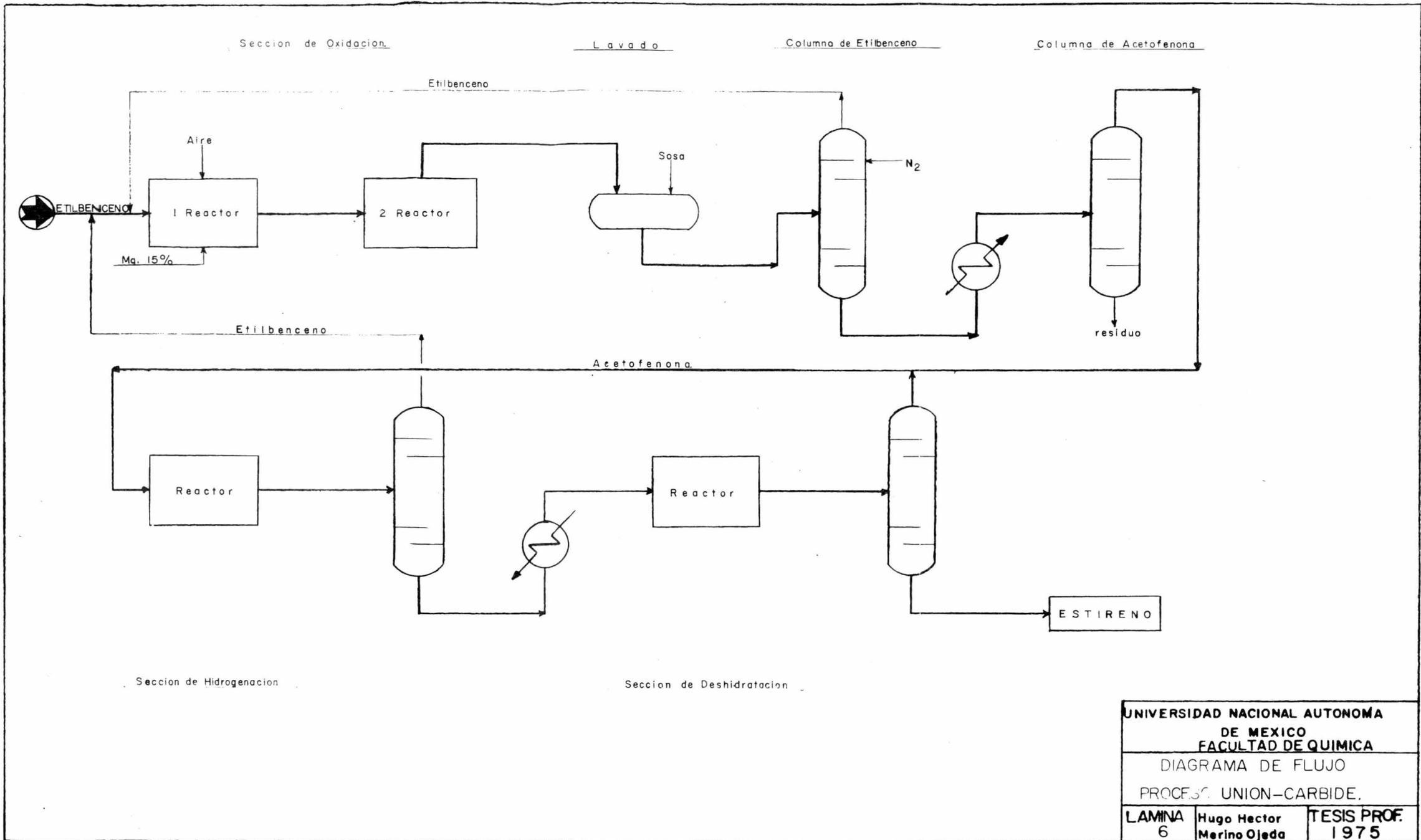
El Etilbenceno se manda a la Sección de Oxidación donde se alimenta a un sistema de dos reactores que operan en serie donde se lleva a cabo la reacción de oxidación a una presión de 2 a 3.5 Kg/cm² man. y a una temperatura de 115-145 °C, en fase líquida. El catalizador, de --

Acetato de Manganeso se añade de manera continúa como solución acuosa al 15%. Los reactores son de acero con revestimiento de material resistente a los ácidos, con serpentines de acero inoxidable por los cuales circula agua de enfriamiento. Una corriente de aire se introduce continuamente en los reactores proporcionando el Oxígeno para la reacción.

El efluente de los reactores se manda a un lavado con álcali y se alimenta a una columna de despojo que opera a 85 mm Hg de presión y a 145°C, donde se separa el Etilbenceno que no reaccionó, posteriormente se manda a una segunda torre donde se purifica la Acetofenona y el Alcohol.

La mezcla que destila por la segunda columna se manda a la Sección de hidrogenación donde se lleva a cabo la reacción en fase líquida en condiciones moderadas y usando un catalizador de Oxido Férrico con Cobre y Cromo. La fracción de Etilbenceno que se forma en este paso se recircula a la sección de oxidación después de separarlo por destilación.

El Alcohol que se obtiene, se deshidrata en fase vapor haciendo pasar sobre Titania u otro óxido a una temperatura de 200-250°C. El Estireno producido se separa por destilación del Alcohol y la Acetofenona que no reaccionaron y que se recirculan a la Sección de hidrogenación. (25, 53).



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA		
DIAGRAMA DE FLUJO		
PROCESO UNION-CARBIDE.		
LAMINA 6	Hugo Hector Merino Ojeda	TESIS PROF. 1975

C A P I T U L O I I

HISTORIA DE LA VARIACION DE LAS CAPACIDADES DE LAS
PLANTAS DE ESTIRENO EN LOS E.E.U.U.

HISTORIA DE LA VARIACION DE LAS CAPACIDADES DE LAS PLANTAS DE ESTIRENO EN LOS E.E. U. U.

Hasta el año de 1941 el Monómero de Estireno no tuvo gran importancia a nivel industrial y su producción escasamente sobrepasaba las 5000 lb/año. Desde 1935 la Compañía Dow se distinguió por su producción del monómero, sin embargo no se incremento gran cosa durante los años siguientes.

En 1941 fueron cortados los suministros de Hule Natural a Europa debido a la Segunda Guerra Mundial, de manera que, cuando los Estados Unidos intervinieron en ella, el primer problema a que se enfrentaron fue desarrollar un buen sustituto de la resina natural para poder movilizar las tropas. Así se creó un Hule Sintético a base de Monómero de Estireno y Butadieno que se llamó GR-S, de características muy semejantes al Hule Natural. Esto obligó al gobierno a crear un apresurado plan de emergencia en la producción de Estireno para satisfacer la repentina demanda de casi 200 millones de libras de éste producto.

El plan de emergencia se inició, con un llamado del gobierno a las principales compañías de Ingeniería, para que juntas y bajo el nombre de "Compañía de la Reserva de Hule", intercambiaran información con el fin de hallar la forma de incrementar la producción en el menor tiempo posible.

Las Compañías llamadas a colaborar fueron las siguientes: Carbide & Carbon Ch., The Dow Ch., Koppers Ch., The Lummus Co., - Monsanto Ch., Phillips Pet., Standar Oil Dev. y The Universal Oil Products. Cada una de éstas firmas realizó trabajos de laboratorio en dos campos bien definidos que fueron:

- a) Producción de Etilbenceno a partir de las materias primas disponibles.
- b) Conversión eficiente del Etilbenceno a Monómero de Estireno.

Como resultados del programa de producción a gran escala podemos anotar los siguientes:

- 1) La Compañía Carbide & Carbon Ch., desarrolló un proceso para elaborar Estireno mediante la etilación catalítica de Benceno para dar Etilbenceno y la oxidación-reducción-deshidratación para producir Estireno.
- 2) El proceso utilizado por la Compañía Dow Ch., se aplicó en varios proyectos, debido a que era la firma con mayor experiencia.
- 3) Las Compañías Monsanto-Lummus iniciaron la construcción mancomunada de una planta en la cual se utilizó un paso descubierto por ellos para producir Etilbenceno, el proceso de deshidrogenación -- usado por Dow y el proceso de recuperación diseñado conjuntamente por Monsanto-Lummus.

4) La Compañía Koppers construyó una planta, en la cual se usó una unidad de producción de Etilbenceno desarrollada conjuntamente por Koppers -Phillips-UOP., operando a alta temperatura y alta presión. Las secciones de deshidrogenación y separación fueron diseñadas por la Cía. Dow.

Durante la Guerra se utilizó el proceso de deshidrogenación de Etilbenceno para producir casi el 90% del Estireno que se consumió.

Después de la Guerra, la demanda de hule sintético disminuyó sensiblemente, pero se encontraron múltiples aplicaciones al Monómero en los campos de los Plásticos, Resinas, Hules, Pinturas, etc., forzando a las compañías a aumentar su producción mediante expansiones a sus plantas.

En la Tabla 2.A., se muestra la producción de Monómero de Estireno desde 1940, así como el número de productores que, como se puede ver, no se ha incrementado grandemente debido a que normalmente las ampliaciones a las plantas existentes han podido satisfacer el aumento de la demanda de esta materia prima. (54)

En la Gráfica 2.1. se puede apreciar que la Capacidad de las plantas de Estireno tiende a aumentar en forma acelerada debido a la continua demanda, provocando a su vez, nuevas expansiones en las plantas y la instalación de plantas mas grandes.

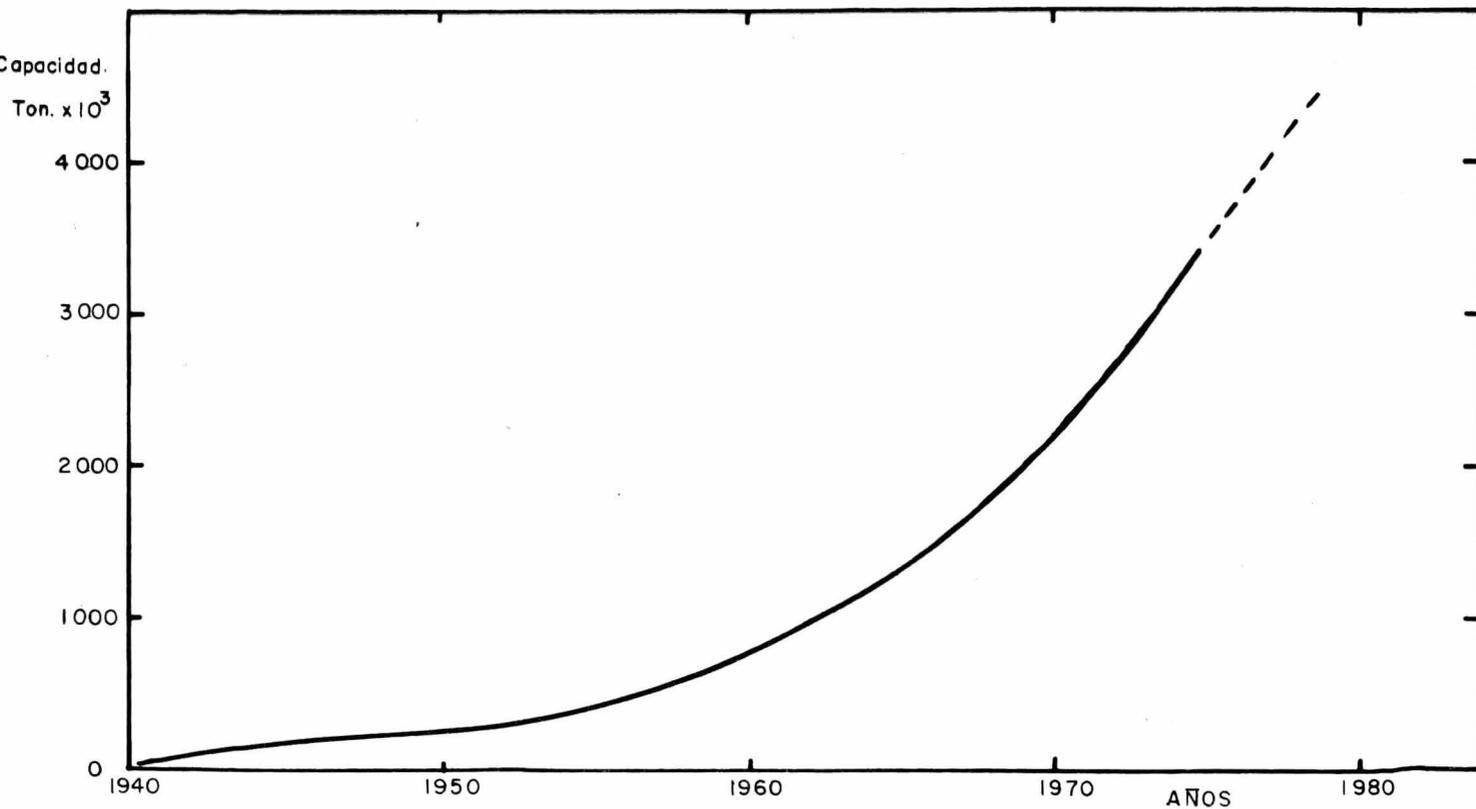
En la Tabla 2.B. y la gráfica 2.2. se encuentran tabulados --

TABLA 2.A. PRODUCCION Y CONSUMO DE MONOMERO DE
 ESTIRENO EN LOS E. E. U. U.

AÑO	No. PRODUCTORES	PRODUCCION TON/AÑO	CONSUMO APARENTE	PRECIO DE VENTA ¢/lb
1940	1	1 095	-	58 ⁱ
1945	5	170 068	-	18 ⁱ
1946	5	183 970	-	-
1948	5	170 912	-	-
1950	5	244 616	-	-
1952	5	317 306	-	-
1954	5	318 820	136 054	16
1956	6	533 333	272 108	16
1958	8	555 102	226 757	12
1960	8	791 383	294 784	11
1962	10	880 725	453 514	10
1964	12	1 297 052	544 217	-
1966	13	1 433 560	634 920	9
1968	14	1 819 501	1 400 000	8.25
1969	14	2 205 442	1 904 762	8
1972 ^o	13	2 539 682	2 131 519	8
1974	13	3 124 716	2 902 494	16-18
1975	13	3 417 233 ⁱ	-	-
1978	-	-	3 560 000 ⁱ	-

i) DATOS ESTIMADOS.

Grafica 2.1.
ESTIRENO
CAPACIDAD vs TIEMPO.



los datos de inversión (fija) contra la Capacidad de la planta. La inversión, incluye:

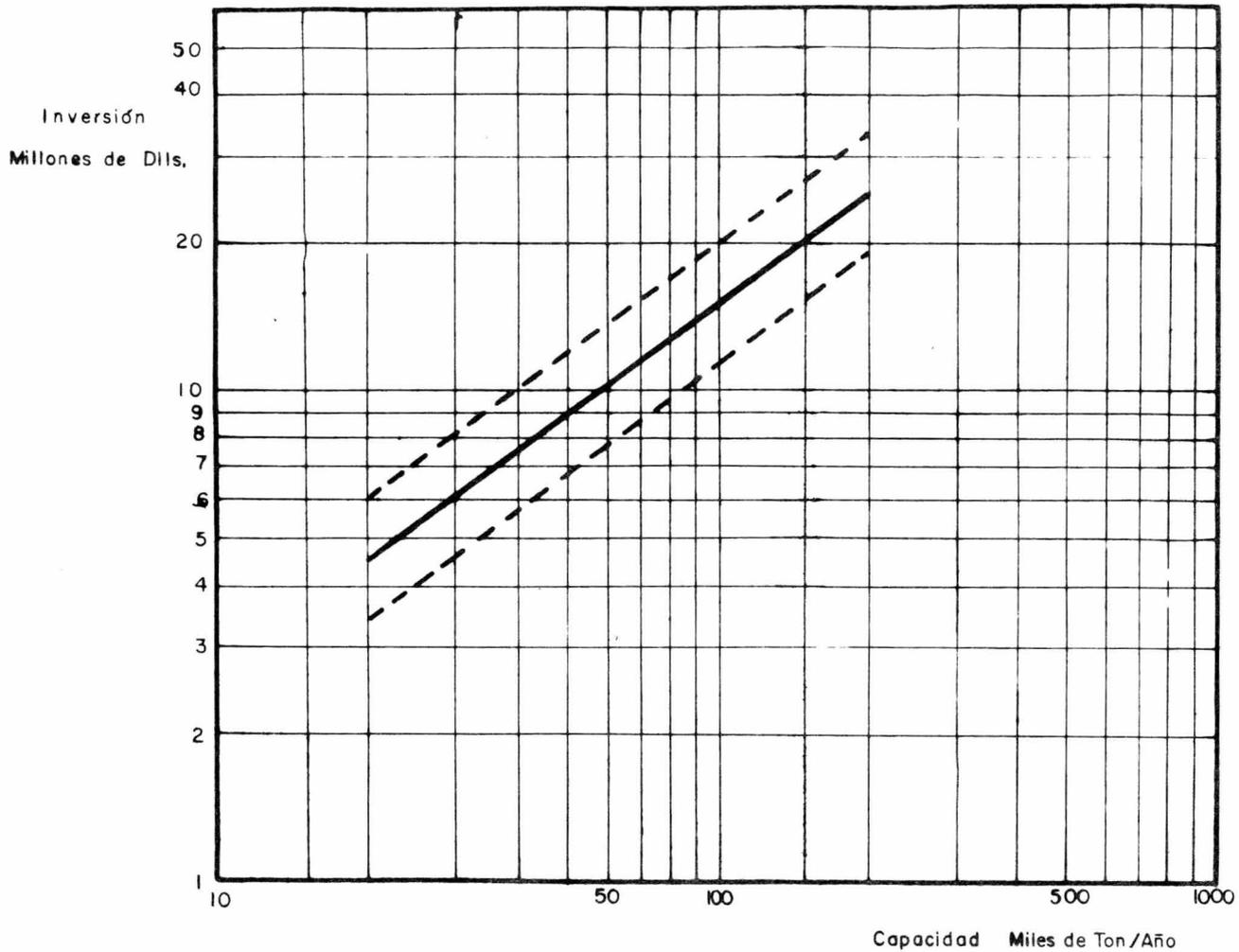
- **Costo del Equipo más grande.**
- **Costo de Material y Mano de Obra.**
- **Gerencia de Proyectos e Ingeniería.**
- **Costos directos (Impuestos, Fletes, etc.)**
(2, 3).

TABLA 2.B. INVERSION APROXIMADA PARA LA INSTALACION DE UNA PLANTA
DE MONOMERO DE ESTIRENO. (1)

CAPACIDAD DE LA PLANTA MILES DE TON/AÑO	20	40	60	80	100	150	200
INVERSION INICIAL (II) MILLONES DE DIIS. (1974)	4.50	7.00	9.80	11.50	13.00	16.00	19.50

(1) PROCESO DE ALQUILACION DESHIDROGENACION.

(II) INCLUYE: EQUIPO, INSTALACION, INGENIERIA ETC.
EN BASE A COSTOS PUBLICADOS Y ESTIMADOS (REF. 3).



Grafica 2.2.

C A P I T U L O I I I

FACTORES - LIMITANTES

FACTORES LIMITANTES

Como resultado del intercambio de tecnología ocurrido durante la guerra, los procesos de obtención de Estireno son muy semejantes - en algunos de sus pasos principales, sin embargo cada proceso difiere de los demás en el equipo que utiliza, así como en algunas condiciones de - operación.

En base a lo anterior, podemos agrupar a los procesos en dos: Procesos que obtienen Estireno mediante una Deshidrogenación de Etilbenceno y Procesos que obtienen Estireno por Oxidación Deshidratación del Etilbenceno, siendo el primero, el proceso más usado y el cual se utiliza para obtener casi la totalidad del monómero que se produce en los Estados Unidos.

Todos los procesos utilizan Etilbenceno como materia prima -- principal, inclusive presentan dentro de su proceso, un paso especial - orientado a la obtención del Etilbenceno. La gran mayoría lo obtiene mediante la Alquilación de Benceno con Etileno, pero también algunos procesos obtienen su Etilbenceno mediante una destilación fraccionada de - algunas corrientes de Petróleo que lo contienen.

De acuerdo a lo anterior podemos construir el siguiente dia-- grama:

En consecuencia, los métodos tienden a reducir la formación de Polietilbencenos o convertirlos en Etilbenceno.

A) ALQUILACION DE BENCENO CON ALTA CONCENTRACION DE ETILENO.
(Fase Líquida).

Este es el proceso más usado para producir Etilbenceno, se basa en la alquilación de Benceno con Etileno de acuerdo a la reacción (1).

Materias Primas:

El Benceno que se utiliza, se conoce en la Industria como -- "de grado de Estireno" y corresponde a un Benceno con una pureza un - poco superior al 99%.

El Etileno empleado en la reacción generalmente es de 95% de pureza aunque esto no es un punto crítico en el sistema. Se puede usar Etileno más diluido siempre y cuando los diluyentes sean inertes en las - condiciones de operación del reactor. Algunos sistemas han operado sa- tisfactoriamente con concentraciones tan bajas como 38% de Etileno.

El catalizador empleado es normalmente Cloruro de Aluminio Anhidro con una pureza mínima de 97.5%, en forma sólida granular, para facilitar su manejo mecánico en la alimentación al reactor.

Normalmente se usa Acido Clorhídrico como promotor, el cual puede ser añadido o puede generarse dentro del reactor agregando agua - para hidrolizar parte del Cloruro de Aluminio, sin embargo este último - método aumenta el desgaste del catalizador y la corrosión del equipo, por

lo que, generalmente se ha usado Cloruro de Etilo como promotor, el cual produce, en las condiciones de operación del reactor, el Acido Clorhídrico deseado y además grupos Etilo que pueden intervenir en la reacción.

Otra materia prima es una solución acuosa de sosa, la cual se emplea para endulzar la corriente de Etilbenceno crudo que puede contener restos de Acido Clorhídrico. La concentración de la sosa debe ser de 50% y se renueva cuando la concentración disminuye hasta un 30% - aproximadamente.

Operación:

Normalmente la alquilación se lleva a cabo de modo contínuo en condiciones moderadas de temperatura y presión en el reactor, 95° C y 5 lb/in² man.; el calor de la reacción se elimina condensando los vapores del reactor a reflujo. En la alquilación, el Cloruro de Aluminio se combina con algunos hidrocarburos presentes formando un complejo, el cual es practicamente insoluble en la capa de hidrocarburos. El reactor opera con una porción de líquido en el fondo, por donde se alimenta también el Etileno provocando una mejor circulación de los reactivos. En condiciones apropiadas de reacción, la absorción del Etileno (reacción (1).) es casi instantánea, pero la reacción de intercambio, (reacción (3).) es mucho menos rápida. De hecho, existe una distribución característica de equilibrio para cada mezcla de los grupos etilo y fenilo, la --

Figura 3.A.

Equilibrio Etileno - Benceno.

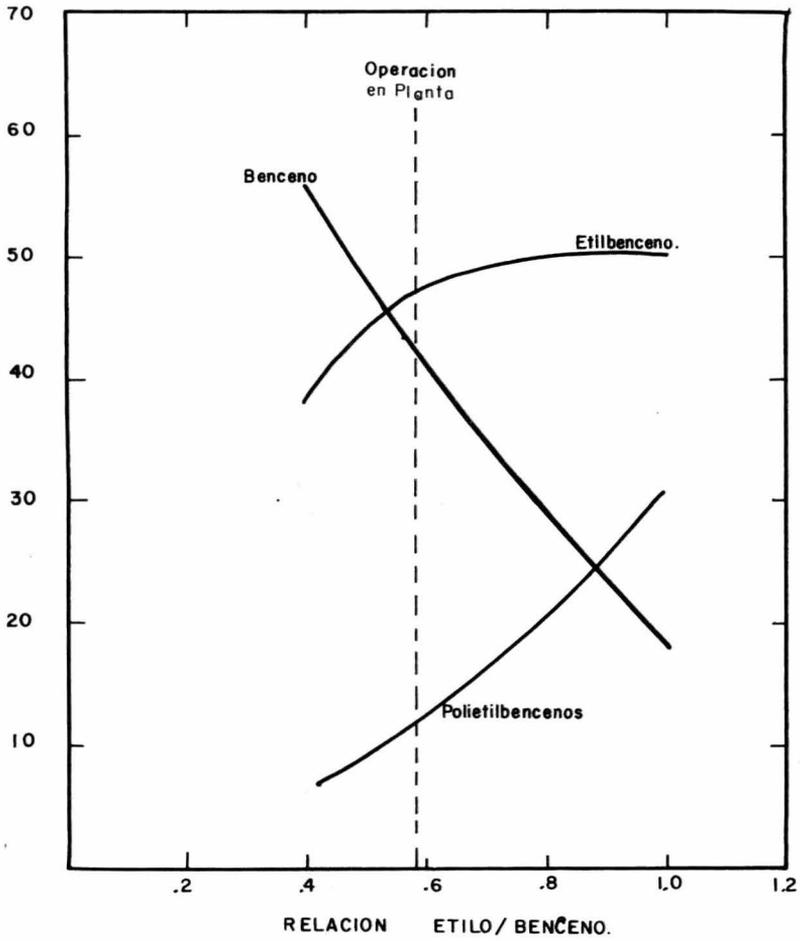


Figura 3A. muestra las condiciones de equilibrio para varias relaciones de Etilo/Benceno, indicando las condiciones óptimas de operación.

El efluente del reactor se enfría y se le separa la mayor parte del catalizador complejo el cual es devuelto a la torre de reacción junto con algo de catalizador nuevo. En algunas instalaciones, otra parte del complejo se alimenta a un desalquilador.

El Etilbenceno crudo se neutraliza con sosa y finalmente se hace pasar por un tren de columnas de destilación donde se separan el Benceno que no reaccionó, el Etilbenceno, los Polietilbencenos y los residuos.

Aunque el orden de las torres y el uso posterior de los productos, varían de acuerdo al proceso de que se trate, en una instalación típica, el Benceno separado se une con Benceno fresco y se alimenta a la torre deshidratadora, donde se le reduce la humedad que pudiera causar problemas de corrosión en el reactor, y posteriormente se devuelve al alquilador, el Etilbenceno se manda a un tratamiento cáustico y posteriormente se alimenta a la Sección de producción de Estireno, los Polietilbencenos se regresan al reactor de alquilación, en algunas instalaciones una parte de los polietilbencenos se mandan a una Sección de desalquilación donde se obtiene una cantidad adicional de Etilbenceno.

En el proceso de fraccionamiento, el Etilbenceno debe obtenerse

se con la menor cantidad posible de Dietilbenceno dado que en la etapa de deshidrogenación produce Divinilbenceno el cual, incluso en pequeñas - cantidades, constituye una impureza perjudicial para el Estireno, ya que tiende a formar copolímeros infusibles, existiendo el peligro de la formación de estos en los domos de las torres de separación de Estireno.

B) ALQUILACION DE BENCENO CON BAJA CONCENTRACION DE ETILENO (Fase Vapor).

Este proceso se basa en la etilación de Benceno en fase vapor, catalizada con ácido fosfórico o con sílice-alúmina. Las reacciones principales son básicamente las mismas que en el proceso en fase líquida, sin embargo, debido a los catalizadores que se emplean, las condiciones de - operación son relativamente mas altas en los reactores.

Materias primas:

Normalmente, la carga a este tipo de plantas consiste de Benceno de "grado para Estireno" y Etileno en forma gaseosa o bien una corriente de gas residual que contenga el Etileno, por ejemplo el gas que - se obtiene de una torre desmetanizadora o el residuo gaseoso de alguna operación de cracking.

Operación:

En este proceso, el Etileno (gas) se combina con el Benceno - fresco y con el Benceno recirculado y la mezcla se alimenta a un reactor

donde se lleva a cabo la alquilación. Las relaciones de Etileno a Benceno que se emplean son mucho menores que en el procedimiento con Cloruro de Aluminio, aproximadamente ésta relación es de 0.2 para obtener un rendimiento de Etilbenceno semejante. Las condiciones de operación del reactor son relativamente altas (149°C de temperatura y 42 Kg/cm² man, de presión). El catalizador que se usa es, generalmente, Sílice-Alúmina que es un catalizador menos activo que el AlCl₃, lo que justifica las condiciones de operación mas severas.

La cantidad de Etilbenceno producido se eleva debido a la cantidad de Benceno presente no reaccionado por unidad de Etilbenceno que se produce. Esto ocurre porque la reacción de intercambio es mucho más lenta en fase vapor. La baja concentración de Etileno en el reactor, da por resultado que practicamente todo reaccione.

Por otro lado, los polietilbencenos que se forman durante la alquilación se separan en una columna de destilación y se recirculan hacia otro reactor donde se mezclan con el Benceno recirculado y se lleva a cabo una transalquilación, obteniendose una cantidad adicional de producto monoalquilado.

La separación del Benceno de recirculación y de los productos polialquilados, se realiza en un tren de torres de destilación.

El efluente del reactor se manda a un tanque separador y finalmente se obtiene el Etilbenceno por los domos de la segunda columna

de purificación.

C) OBTENCION DE ETILBENCENO POR FRACCIONAMIENTO.

La obtención de Etilbenceno por fraccionamiento de corrientes de petróleo que lo contienen fue introducida comercialmente en 1957 por la compañía Cosden en colaboración con la compañía Badger.

El proceso consiste en una destilación fraccionada de alguna corriente del petróleo que generalmente contiene Etilbenceno y una mezcla de isómeros del Xileno. La corriente de alimentación no debe contener hidrocarburos no-aromáticos que tengan temperaturas de ebullición en el rango de la del Xileno.

Materias primas:

Se considera como materia prima principal la corriente de -- Xilenos y Etilbenceno en mezcla, sin embargo el costo de la corriente se verá disminuído si se toma en cuenta el costo de la corriente de Xilenos mas puros que se obtienen de la sección de separación.

En una refinería normal, la corriente de Xilenos-Etilbenceno proviene de alguna sección de destilación de Aromáticos donde se han fraccionado el Tolueno, Benceno y los alquilnaftalenos.

Operación:

La corriente de Xilenos se alimenta a la sección llamada "sección de Superfraccionamiento" que consiste de tres torres usadas en se

rie y que operan con altas relaciones de reflujo. El conjunto de columnas puede considerarse que operan como una gran columna de cerca de 350 platos y 600 pies de altura. La pureza del Etilbenceno que se obtiene es de aproximadamente 99.7%.

La separación del Etilbenceno que contiene la corriente se dificulta debido a la pequeña diferencia de los puntos de ebullición del Etilbenceno y los Xilenos. Un punto crítico se presenta al separar el Etilbenceno del Para-Xileno ya que la diferencia de temperaturas de ebullición es de solo 2.3°C (Peb.Et-benc= 136.2°C ; Peb. P-Xileno=138.5°C).

OBTENCION DE ESTIRENO.

Como se mencionó anteriormente, existen dos procesos industriales para obtener Monómero de Estireno a partir de Etilbenceno que son: Proceso por Deshidrogenación de Etilbenceno y Proceso de la Acetofenona, los cuales se describen a continuación:

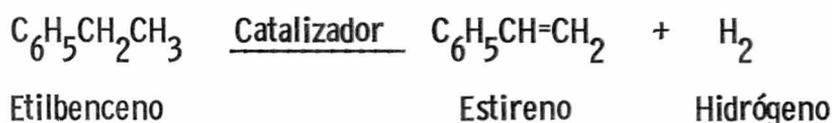
A) DESHIDROGENACION DE ETILBENCENO:

En este proceso, el Etilbenceno fresco se combina con el Etilbenceno recirculado y posteriormente se mezcla con vapor sobrecalentado antes de alimentarse al reactor de deshidrogenación. La reacción se lleva a cabo en presencia de catalizador y a alta temperatura.

El uso del vapor tiene ciertas ventajas. En primer lugar, reduce las presiones parciales y desplaza el equilibrio hacia la derecha.

En segundo lugar, ayuda a separar el carbón depositado en el catalizador y de esta manera contribuye a mantenerlo activo. Finalmente el vapor recalentado hasta una elevada temperatura, sirve para suministrar calor a la reacción que es endotérmica.

La reacción fundamental que se lleva a cabo es la siguiente:



Normalmente se usa un catalizador de Oxido Férrico o de Oxido de Magnesio en la reacción de deshidrogenación. La conversión de Etilbenceno a Estireno se mantiene en el rango de 35 a 40% por paso controlando la temperatura y la presión del reactor, ya que la temperatura del sistema de deshidrogenación varía considerablemente durante la vida del catalizador. Con catalizador fresco, la temperatura en el reactor es de alrededor de 600° C y puede aumentar hasta casi 660°C, cuando el catalizador ha disminuido su eficiencia.

El efluente del reactor contiene normalmente un 37% de Estireno, 60% de Etilbenceno, 1% de Tolueno, menos de 1% de Benceno y residuo.

Para obtener finalmente el Estireno, es necesario separarlo de la corriente de líquido deshidrogenado. La separación con respecto al Benceno, Tolueno y residuo es fácil, pero la separación del Etilbenceno,

que pudiera parecer moderadamente difícil, ha mostrado extrema dificultad en la práctica. La diferencia en las temperaturas de ebullición es pequeña (Et-Benc. = 136.2°C, Estireno = 145.2°C), y la propensión del Estireno a polimerizarse hace imposible el fraccionamiento a la presión atmosférica.

Si se intenta la separación del Etilbenceno y del Estireno a presión reducida, la caída de presión en la columna provoca que la temperatura de operación del rehervidor de la torre sea excesiva a cualquier temperatura y presión que se trabaje en la parte superior.

La temperatura máxima a la que se puede calentar el Estireno (con inhibidor) es de 90°C y aún operando los domos de la torre a una presión de 1 mm de Hg la temperatura de los fondos sería de más de 100°C, ya que se requieren cerca de 70 platos para llevar a cabo la separación.

En la práctica, la separación se hace en dos columnas de destilación, operando la primera como Sección de rectificación y la segunda como Sección de agotamiento, además se agrega un inhibidor, tanto a la corriente de alimentación como en el reflujo de la primera columna.

El Etilbenceno que se obtiene por los domos de la primera columna se recircula a la Sección de deshidrogenación; el Estireno crudo que se obtiene por los fondos de la segunda columna, se alimenta a una sección de torres empacadas donde se le separa el residuo que pueda contener; el Estireno que sale por la parte superior de las columnas se -----

mezcla con otro inhibidor (normalmente 4-ter-butil-pirocatecol T.B.C.), el cual protege el monomero durante su almacenamiento y su traslado.

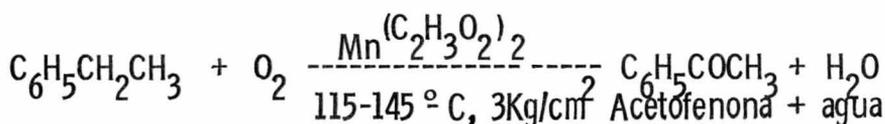
B) PROCESO DE LA ACETOFENONA.

Se llama, comunmente, Proceso de la Acetofenona al método de obtención de Estireno a partir de Etilbenceno mediante tres pasos fundamentales que son: Oxidación de Etilbenceno para dar Acetofenona, Reducción parcial de la Acetofenona para producir Alcohol Alfa-Fenílico, y Deshidratación del Alcohol para dar Estireno.

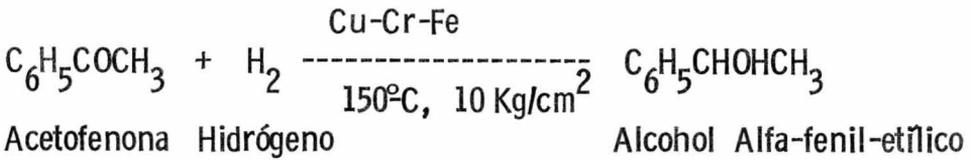
Este proceso, que fue introducido industrialmente por la compañía Carbide & Carbon Ch., requiere un procedimiento químico más -- complicado que el proceso por deshidrogenación, pero tiene dos ventajas que son: No exige un fraccionamiento tan difícil como en el de deshidrogenación y cualquier porción de los dos productos intermedios, la Acetofenona y el Alcohol Alfa-Feniletílico, puede ser, si se desea, separada, - refinada y lanzada al mercado como tal.

Las reacciones fundamentales que se llevan a cabo en el proceso son:

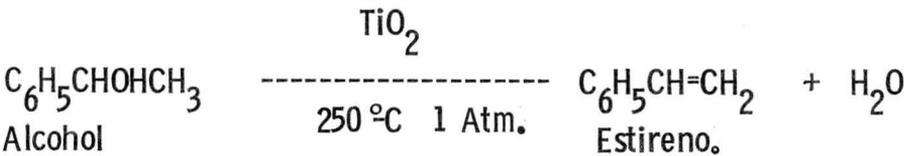
Oxidación del Etilbenceno:



Reducción de la Acetofenona:



Deshidratación del Alcohol:



La reacción de oxidación se efectúa en fase líquida en dos reactores en serie con un tiempo de contacto en cada uno de aproximadamente 15 horas, el catalizador se agrega en forma continua. La reacción -- exotérmica se controla mediante agua de enfriamiento que circula por -- serpentines dentro de los reactores. En el primer reactor se oxida aproximadamente el 16% del Etilbenceno y en el segundo el 10%, de manera que el efluente del segundo reactor contiene un 26% de Etilbenceno convertido.

El producto se lava con álcali cáustico y después se alimenta a una columna de despojo donde se separa el Etilbenceno que no reaccionó; la Acetofenona y el Alcohol se separan en una segunda torre.

Cuando se quiere recuperar la Acetofenona, la corriente de -- domos de la segunda columna se manda a una Sección de deshidrogenación para que el Alcohol que contenga se convierta en Acetofenona, no --

pudiendo evitar que se forme una pequeña cantidad de Estireno, que se le separa posteriormente por destilación.

La corriente que destila por la segunda torre de despojo, que contiene un 68% de Acetofenona y un 32% de Alcohol se manda a la sección de hidrogenación donde la Acetofenona se convierte en alcohol Alfa-Fenil-Etílico, empleando un catalizador de Oxido Férrico. En esta sección, algo del alcohol se convierte en Etilbenceno por lo que hay que separarlo y recircularlo a la sección de oxidación.

La corriente de Alcohol, con algo de Acetofenona, se deshidrata en fase vapor haciendola pasar sobre Titania o cualquier otro óxido, para obtener el Estireno.

Finalmente se obtiene el Estireno, separándolo de la corriente deshidratada, por destilación.

FACTORES LIMITANTES DE CADA PROCESO.

En base a la descripción de cada proceso, hecha en el Capítulo I, se mencionan a continuación los factores limitantes de cada uno de ellos, así como las diferencias mas notables en equipo y operación en los procesos que son similares.

I .- PROCESO DOW:

1.1. Este proceso ocupa tres pasos principales que son: Al--

quilación de Benceno con Etileno, Deshidrogenación del Etilbenceno y -- Purificación del Estireno.

1.2. El Benceno de alimentación, debe tener una pureza de 99% e intervalo de ebullición no mayor de 1°C . La pureza del Etileno no es muy crítica en el proceso usándose normalmente de 95% o menos.

1.3. En la sección de Alquilación se ocupa Cloruro de Alu-- minio como catalizador (97.5% pureza) y Cloruro de Etilo como promotor.

1.4. El reactor de Alquilación es del tipo de Tanque Agitado o Torre Empacada, el complejo catalizador se produce dentro del mismo --- reactor aumentando el tiempo de contacto.

1.5. El Benceno sin reaccionar así como los Polietilbencenos que se forman en la alquilación se separan y se recirculan al reactor -- obteniéndose un mejor aprovechamiento de reactivos y subproductos.

1.6. El reactor de Deshidrogenación es de acero forrado in-- teriormente de material refractario. El Etilbenceno y el Vapor se mez--- clan en un tubo concéntrico. La temperatura en los fondos del reactor debe ser cuidadosamente regulada entre los 600°C y los 660°C que pue-- de alcanzar cuando el catalizador se desgasta. Una temperatura mayor - en el reactor favorese la producción de productos indeseables, reduciendo la conversión a Estireno.

1.7. En la sección de Purificación de Estireno, primero se -

separa el Benceno y el Tolueno, después se separa el Etilbenceno y finalmente se purifica el Estireno. El Benceno se recircula a la sección de Alquilación, el Tolueno se obtiene como subproducto, el Etilbenceno se recircula al reactor de deshidrogenación y el Estireno se manda a almacenaje. El punto crítico de la sección de Purificación es la temperatura de los fondos de las torres, la cual no debe ser mayor de 90°C cuando se maneja Estireno concentrado.

1.8. En la torre de separación de Etilbenceno se utiliza Azufre como inhibidor y en la columna de purificación de Estireno se añade una solución de T.B.C. (p-ter-butyl-catecol) como inhibidor.

II .- PROCESO MONSANTO-LUMMUS:

2.1. Este proceso se ocupa para la manufactura de Estireno en tres secciones que son Alquilación de Benceno con Etileno en fase líquida, Deshidrogenación de Etilbenceno y Purificación de Estireno.

2.2. El Benceno, el Etileno y el Cloruro de Etilo deben tener la misma pureza que en el proceso Dow.

2.3. El Complejo Catalizador de Cloruro de Aluminio que se utiliza en la reacción de alquilación se prepara en una sección especial y no en el reactor de alquilación.

2.4. La separación del Etilbenceno se lleva a cabo en una sección de destilación semejante a la usada en el proceso Dow.

2.5. El Etilbenceno se precalienta en el horno de sobrecalentamiento de vapor antes de unirse con el mismo vapor y alimentarse al reactor de deshidrogenación.

2.6. En la sección de Purificación de Estireno, el Benceno, el Tolueno y el Etilbenceno se extraen juntos por los domos de una primera columna de destilación y son separados posteriormente en una serie de columnas. Los fondos de la primera columna se alimentan a una segunda columna donde se separa el Estireno de los residuos de alquitrán. Este arreglo permite que el Estireno solo se caliente en un solo rehervidor disminuyendo las probabilidades de polimerización.

2.7. Se obtienen como subproductos Tolueno y Solución de Cloruro de Aluminio ($AlCl_3$) del 22 al 27 % en peso. Los aceites pesados y el gas que se produce, se utilizan en el horno sobrecalentador.

2.8. En la sección de Purificación, se utiliza T.B.C. como inhibidor de la polimerización, además de un inhibidor libre de Azufre.

III.- PROCESO ALKAR - U. O. P.

3.1. En este proceso, se obtiene Estireno en tres pasos que son Alquilación de Benceno con Etileno en Fase Vapor (baja concentración de Etileno), Deshidrogenación de Etilbenceno y Purificación del Estireno.

3.2. La carga a la planta consiste de Benceno y de alguna --

corriente de gas residual que contenga Etileno.

3.3. El Etilbenceno, se obtiene en dos reactores que trabajan en paralelo, operando uno como alquilador con el Benceno fresco, el recirculado y el gas; y el segundo como transalquilador con los polialquibencenos y Benceno recirculados.

3.4. Las secciones de Deshidrogenación y Purificación son muy similares a las utilizadas por Monsanto-Lummus.

3.5. En el caso de disponer de una corriente que contenga Etilbenceno (mezclado con Xilenos), la sección de Alquilación se sustituye por una sección de Super-fraccionamiento descrita anteriormente.

3.6. En la sección de Purificación se utiliza un inhibidor de la polimerización no revelado.

IV .- PROCESO UNION CARBIDE - COSDEN - BADGER:

4.1. Este proceso, emplea básicamente los mismos pasos para obtener Estireno que el proceso clásico de la Cía. Dow Alquilación, Deshidrogenación y Purificación.

4.2. En el caso de disponer de una corriente del petróleo que contenga Etilbenceno (mezcla de Xilenos), la sección de Alquilación se sustituye por una sección de Superdestilación desarrollada por las compañías Cosden - Badger.

4.3. En la sección de Purificación el Estireno y el Etilbenceno no se separan en una columna de alta eficiencia en lugar de utilizar el sistema convencional de dos columnas.

V .- PROCESO UNION CARBIDE

5.1. En este proceso se obtiene Estireno en cuatro etapas -- que son: Alquilación de Benceno con Etileno, Oxidación del Etilbenceno para dar Acetofenona, Reducción de la Acetofenona a Alcohol-Alfa-Fenil-etílico y Deshidratación del Alcohol para dar Estireno.

5.2. La reacción de Oxidación se lleva a cabo en dos reacto-- res en serie. El tiempo de contacto debe ser grande (15 horas aprox.). En este paso ocurren reacciones secundarias formando otros productos.

5.3. El producto de los reactores de oxidación debe mantenerse ácido para evitar la formación de productos de condensación de la Acetofenona, lo que implica el uso de materiales inoxidables en la separa--- ción de los productos.

5.4. En general, las separaciones que se llevan a cabo en es te proceso son fáciles, ya que no requieren más de 34 platos en las co-- lumnas de destilación en las secciones de Oxidación, Reducción y Deshi-- dratación. (En el proceso por Deshidrogenación 70 platos en la torre de Estireno-Etilbenceno).

C A P I T U L O I V

I N N O V A C I O N E S T E C N O L O G I C A S

INNOVACIONES TECNOLOGICAS

El enorme y continuo crecimiento de la demanda industrial y de la producción de Estireno, debido a las múltiples aplicaciones prácticas que se han encontrado principalmente en el campo de los plásticos y resinas sintéticas, han impulsado al estudio de mejoras a los procesos existentes.

Generalizada casi por completo la preferencia hacia el proceso Alquilación-Deshidrogenación, las innovaciones técnicas más importantes han sido en este proceso las siguientes:

I .- ALIMENTACION:

1.1. En 1958 la compañía Cosden-Badger implantó un nuevo sistema de destilación (que se describe posteriormente) mediante el cual se puede sustituir la alimentación de Benceno-Etileno por una corriente de Xilenos y Etilbenceno, eliminando al mismo tiempo la sección de alquilación tradicional. (2 g).

II .- REACTORES:

2.1. La compañía Monsanto-Lummus ha diseñado recientemente un nuevo tipo de reactor de deshidrogenación de dos etapas de contacto y con intercambio interno de calor. En una instalación típica, el reactor consiste de un casco aislado en el cual el catalizador se mantie--

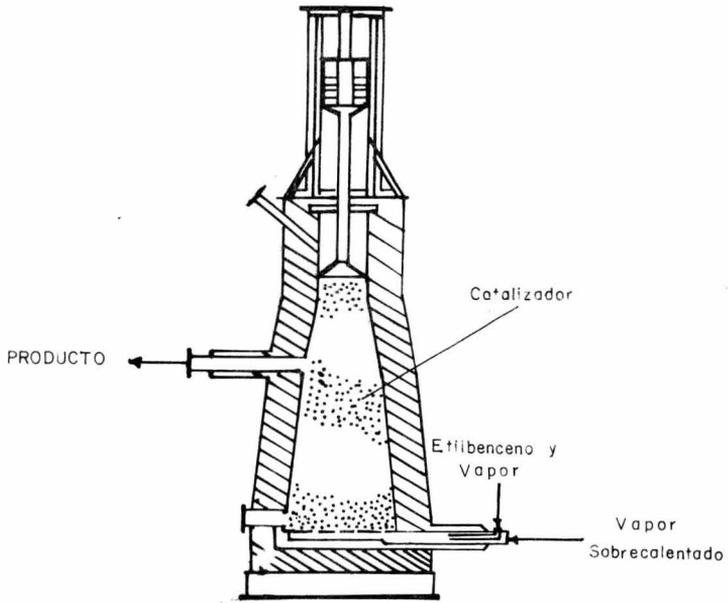


Figura 4.A. Reactor de Deshidrogenación Normal.

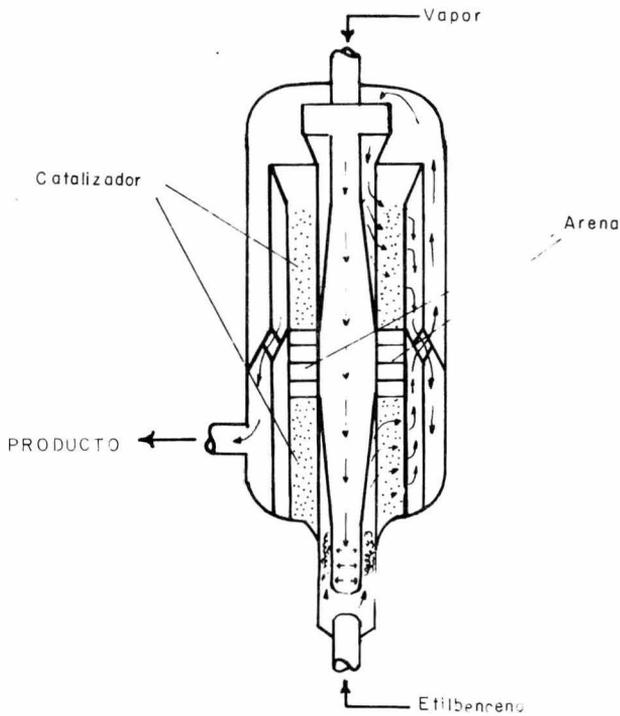
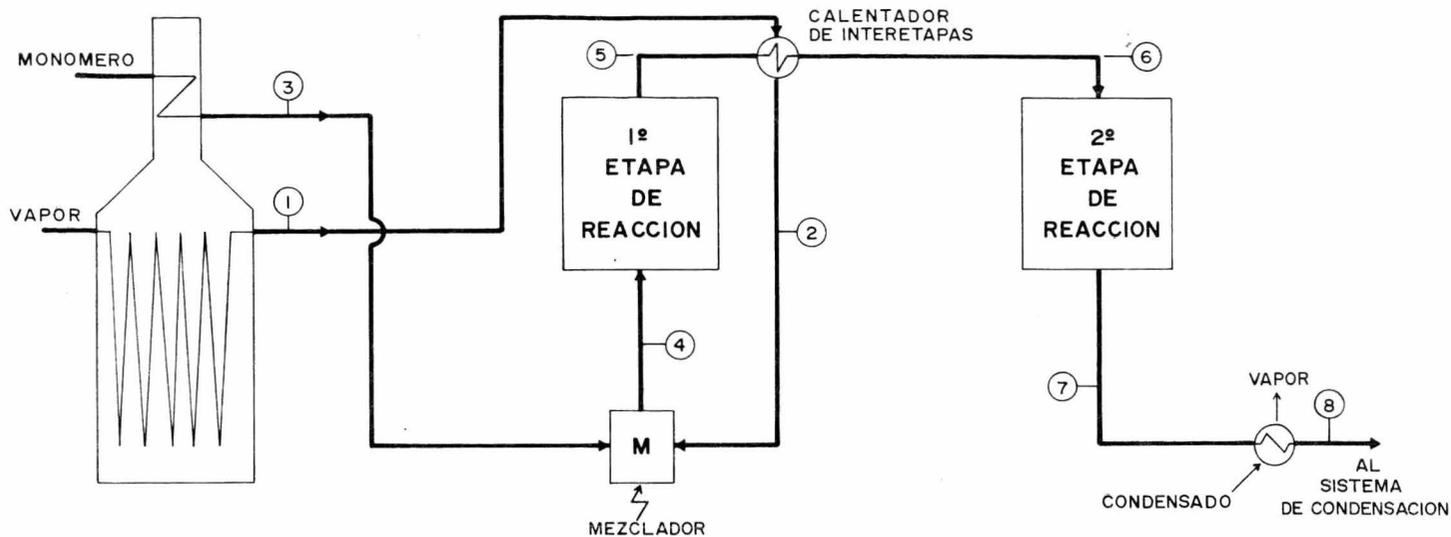


Figura 4.B. Reactor de Deshidrogenación (Lummus Co.)

ne en un lecho masivo mediante un pistón, el vapor sobrecalentado y el Etilbenceno precalentado se alimentan por la parte inferior mediante un tubo concéntrico, el producto se obtiene por la parte superior del reactor como se muestra en la Figura 4.A.

Por lo que se puede apreciar, el diseño del reactor de Monsanto-Lummus, está basado tanto en el tipo de reactor usado en el proceso Americano, como en el diseño Alemán (I.G.Farbenindustrie) en el cual se mantenía el catalizador en un haz de tubos paralelos calentados exteriormente por productos de combustión. En la figura 4.B se muestra un corte transversal del nuevo tipo de reactor. El Etilbenceno se alimenta por la parte inferior donde, después de ponerse en contacto con vapor sobrecalentado, pasa a la primera cama de catalizador a través de una serie de perforaciones que atraviezan dicha cama, posteriormente se calienta con el vapor que se alimenta por la parte superior y pasa a la segunda etapa de reacción semejante a la primera. El catalizador se mantiene en su lugar mediante arena de diferentes tamaños.

El diseño concéntrico del reactor, permite un intercambio de calor entre las corrientes internas disminuyendo considerablemente las pérdidas por radiación. La figura 4.C muestra un esquema del sistema Horno Sobrecalentador-Reactor.



	1	2	3	4	5	6	7	8
°F	1522 (NORMAL) 1562 (MAXIMO)	1304	1022	1162	1029	1148	1067	450 306
°C	827.78 (NORMAL) 850 (MAXIMO)	706.67	550.00	627.78	553.89	620	575	232.22 152.22
PSIA	23.8	21.3	10.6	10.5	9.7	9.1	7.9	7.3 7.0
Kg/cm ²	1.67	1.49	0.742	0.7352	0.679	0.6372	0.553	0.511 0.49016

PARA GENERAR
275 psig Vapor
ó 33 psig Vapor

III.- DESTILACION:

3.1. Una de las operaciones unitarias mas importantes en el proceso de obtención de Estireno por deshidrogenación catalítica es la destilación.

En la sección de alquilación, las columnas de destilación separan el Benceno y los polietilbencenos para recircularlos y producir un Etilbenceno de 99% de pureza.

En la sección de deshidrogenación se obtiene un producto crudo que contiene 40% en peso de Estireno. Para separar el Benceno el Tolueno y el Etilbenceno, se usan columnas de destilación.

El problema más difícil que se encontró fué la separación del Etilbenceno sin reaccionar de la corriente de Estireno crudo. Con temperaturas normales de ebullición de 136.2 °C para el Etilbenceno y 145.2 °C para el Estireno, la diferencia de temperaturas para la destilación es de solo 9° C y la volatilidad relativa está en el rango de 1.34 a 1.40. Por otro lado, el Monómero de Estireno que se obtiene como producto de fondos, polimeriza rapidamente a las temperaturas encontradas en la columna de destilación, aun cuando se opere al vacío.

El primer paso que se dió para solucionar este problema fue el estudio de un inhibidor de la polimerización, para añadirlo a la columna en la alimentación y en el reflujo.

La primera planta comercial de Estireno, tenía una sola columna con poca caída de presión para hacer la separación, pero debido a la baja eficiencia, esta columna mostró ser inadecuada y se le añadió una segunda sección. Posteriormente se le incrementó una tercera parte. Pero aún operando las tres secciones en serie, la separación fue inadecuada, con 2 a 5% de Etilbenceno en los fondos, el cual tenía que ser separado en otra sección de columnas por lotes.

Un cuidadoso estudio demostró que para realizar la separación requerida entre el Etilbenceno y el Estireno se necesitaba diseñar un tipo de platos muy eficiente. Entonces se usó una clase de platos de cachuchas de tres pulgadas de diámetro y con baja inundación, sin embargo la caída de presión en la columna requerida fue muy alta. Aún trabajando con vacío de 35 mmHg en los domos y condensando con agua fría, la pérdida de presión fue demasiado alta para dar una temperatura satisfactoria en el rehervidor.

En base a los estudios de laboratorio hechos acerca de la velocidad de polimerización del Monómero de Estireno y de la velocidad de reacción para el Azufre-Estireno a las condiciones encontradas en el rehervidor, se llegó a la conclusión de que la temperatura en los fondos de la columna no debía ser mayor de 90°C. En otro intento por resolver este problema, se utilizaron platos con 3 mmHg de caída de presión, pero, para los 70 platos necesarios para la separación, la pérdida de pre---

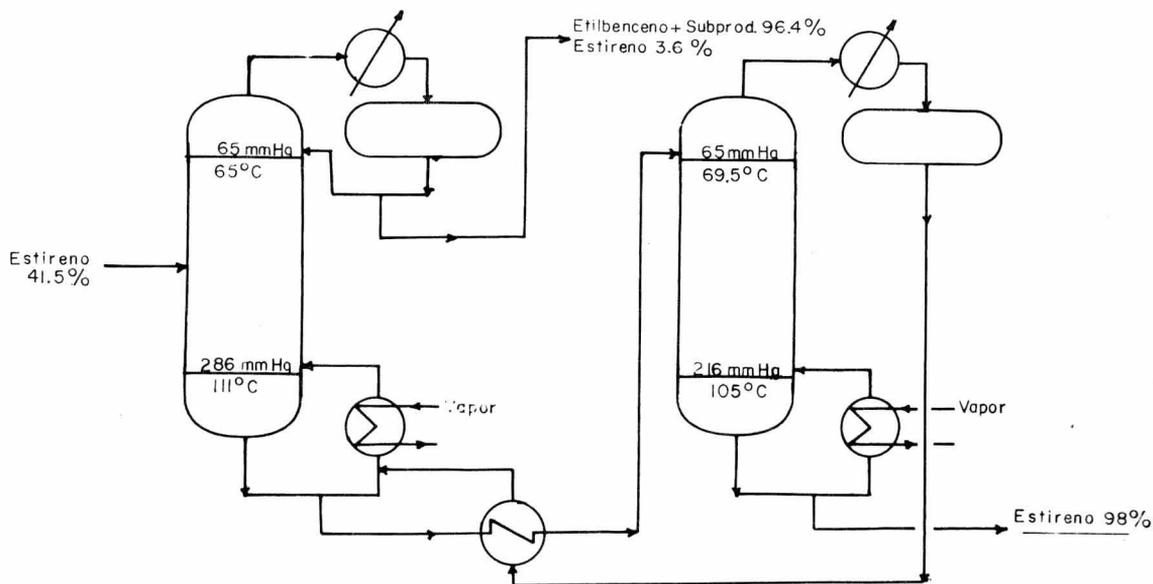


Figura.4.D. Sistema de Doble Columna para separ Estireno-Etilbenceno.

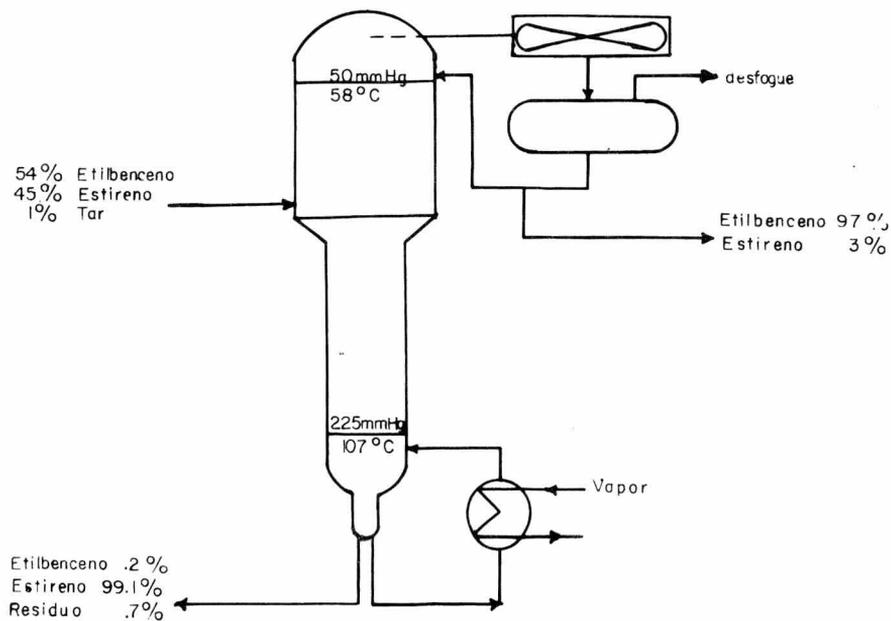


Figura 4.E. Sistema de una Columna (diseño, Dow).

sión total en la columna fue de 210 mmHg. Si se trabaja el domo de la torre a una presión mínima de 35 mmHg, la presión en el rehervidor es de 245 mmHg y la temperatura resultante es de 108 a 110 °C que es superior a los 90° C permitidos en el fondo.

Después del estudio de varios esquemas, se decidió dividir el número de platos requeridos para la separación en dos columnas, operando en serie y manteniendo el vacío de 35 mmHg en los domos de cada una. La división se hizo de 41 platos para la columna primaria y 35 para la secundaria. La figura 4.D. muestra el sistema de dos columnas.

En 1965 la Linde Division de la Union Carbide desarrolló un nuevo tipo de platos perforados, los cuales se utilizaron con éxito en el diseño de una sola columna para la separación Etilbenceno-Estireno. La primera unidad de este tipo se puso en operación a principios de 1964. La figura 4.E muestra el sistema de una sola columna.

Para llegar a la conclusión de usar los platos perforados de la Union-Carbide, fue necesario realizar un estudio detallado de varios diseños de internos de torres hasta encontrar una torre de buena eficiencia y de poca caída de presión.

Los fabricantes de los platos reportan, para ciertas corridas - una eficiencia de 110 a 106.5% en la parte inferior y de 99.5 a 65.4% en la superior. Entonces se ha establecido un valor conservador de 81.5%

aún cuando la eficiencia promedio fue de 95.8%.

Recientemente varias plantas han utilizado este sistema de una sola columna en sus ampliaciones o sustituyendo sus sistemas de doble columna ya existentes. (3 1)

3.2. En 1958 las compañías Badger-Cosden dieron a conocer un nuevo sistema de destilación de tres columnas para la separación del Etilbenceno de una corriente de Xilenos.

Para realizar esta separación, se requieren 350 platos y una columna de 600 ft de altura. Estas dimensiones se deben a que la separación se basa en una diferencia de solo 2.3° C.

Hasta 1958 se consideró impráctica la separación en una torre, así que se dividió en tres partes de 200 ft cada una, sostenidas por una sola estructura.

La alimentación, que consiste de una mezcla de Xilenos con un contenido de aproximadamente 25 a 30% de Etilbenceno, entra a la mitad de la primera columna. Los fondos de la torre contienen casi todo el Xileno mientras los domos se alimentan a las dos columnas restantes que operan en serie y de donde se obtiene un producto de 99.7% de pureza. El sistema presenta varias ventajas; se obtiene Etilbenceno en condiciones tales, que puede alimentarse a una planta de Estireno, se pue-

de eliminar la sección de alquilación de la misma planta y se obtiene mas pura la corriente de Xilenos.

IV .- INHIBIDORES:

Los inhibidores juegan un papel muy importante durante la obtención y el almacenamiento del Estireno, el uso inadecuado de ellos puede producir serias dificultades como el taponamiento de tuberías por polimerización, lo cual puede traer como consecuencia, desde la pérdida de producto, hasta un paro total de la planta. Un ejemplo claro se tiene en el sistema de separación Etilbenceno-Estireno, donde, de hecho, se debe contar con el inhibidor adecuado para poder operar los fondos de las torres a una temperatura máxima de 105 °C (Figs. 4.D y 4.E).

Para propósitos comerciales, el inhibidor no solo debe ser eficiente como retardador, fácil de separar del producto terminado, sino, también no debe afectar las propiedades físicas del polímero y finalmente debe ser útil en pequeñas cantidades y barato. Existe un gran número de patentes que describen compuestos que retardan la polimerización del Estireno, pero después de muchas pruebas se ha llegado a la conclusión de que el Azufre es el inhibidor más adecuado en los sistemas de destilación y el T.B.C. (Para-Tert-Butil Catecol) ó el 3-Fenil-Catecol) para el almacenaje y transporte.

No obstante lo anterior, la Cía. Monsanto-Lummus ocupa den

tro de su proceso un inhibidor libre de Azufre, que utiliza en las columnas de destilación.

V .- COMPUTADORAS:

La Cía. Dow optimiza la deshidrogenación catalítica del Etilbenceno usando una computadora analógica junto con un sistema de control desarrollado por la compañía Westinghouse.

El método que se ocupa, es el método lógico de experimentación que funciona de una manera similar a un operador humano, regulando, experimentalmente, las variables de entrada hasta encontrar el valor óptimo en la corriente de salida. El sistema de control de operación (OPCON), opera controlando las variables de entrada que son: la alimentación de Etilbenceno y la Temperatura del reactor y registra los resultados de la variación en la alimentación midiendo la cantidad de Estireno y subproductos que salen del sistema de deshidrogenación.

En la figura 4.F, se encuentran graficados los resultados de una corrida de prueba. En las abscisas se registraron los movimientos que realizó el sistema OPCON y en las ordenadas, el % de desviación de las variables.

Como se puede ver, la cantidad de Estireno a la salida del reactor se incrementa continuamente hasta el movimiento 20, la temperatura, que comienza con valor bajo, aumenta con los primeros movi-

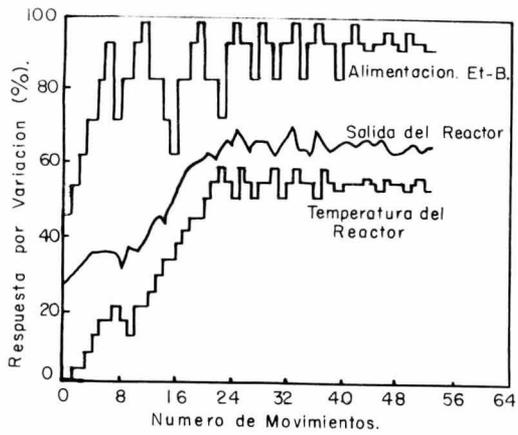
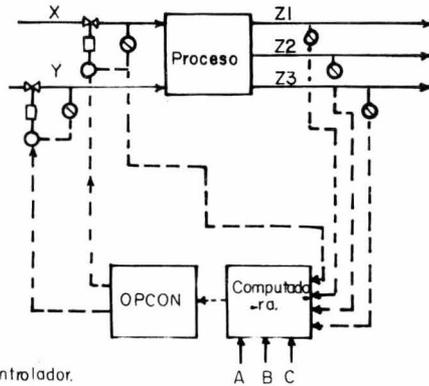
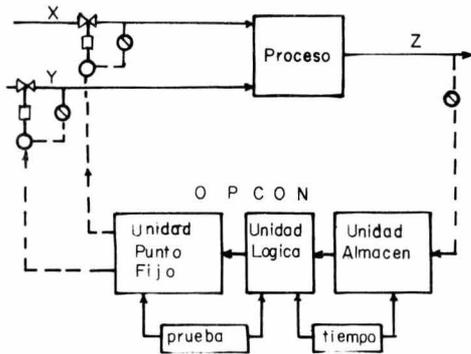


Figura 4.F.



○ Controlador.
 ⊗ Transmisor.

Figura 4.G. Sistema de Optimizacion OPCON.

Figura 4.H. Sistema OPCON-Computadora.

mientos y se estabiliza también alrededor del mismo movimiento, en este punto el sistema OPCON disminuye el tamaño del movimiento. La alimentación de Etilbenceno, presenta variaciones rápidas y en general más grandes que las de la temperatura debido a que la corriente de salida no es muy sensible a las variaciones del flujo de entrada a bajas temperaturas.

La figura 4.G muestra un diagrama de bloques del sistema OPCON. Un sensor Z en la corriente de salida, manda una señal hacia la Unidad de Almacén y Comparación. Si el valor de la señal es mejor que el último valor registrado de Z, el cambio en la entrada se le denomina un "Suceso" y si es diferente se le llama una "Falla". La señal que sale de la Unidad de Almacén y Comparación, ya sea un Suceso o una Falla, se manda a la Unidad Lógica donde, junto con la información de movimientos anteriores, produce la decisión de como cambiar las variables de entrada en magnitud y dirección. La señal de la Unidad Lógica pasa a la Unidad de Determinación del Punto (Set Point), de donde sale la orden para ajustar las variables X y Y como sea necesario.

La estrategia de la búsqueda de los valores óptimos depende directamente de la Unidad Lógica, en la cual se encuentran conjuntos de reglas que describen las decisiones que se deben tomar para llegar más rápidamente a los valores óptimos de las variables de entrada y salida, dichas reglas dependen del concepto de Punto Base, alrededor del cual se efectúa un patron de búsqueda mediante ciertos movimientos.

Cuando un movimiento, hecho desde el Punto Base, produce una respuesta mejor en las variables de salida, se establece un nuevo Punto Base y se continúa la búsqueda.

Los diferentes patrones de sucesos y fallas, obligan al OPCON a disminuir o aumentar el tamaño de los movimientos. El tiempo transcurrido entre un cambio en las variables y el registro de la información de salida se controla en un indicador de tiempo. El auxiliar de Prueba - permite controlar el buen funcionamiento de los equipos mediante programas de prueba.

La figura 4.H muestra la forma como se puede controlar una unidad de deshidrogenación en una planta de Estireno. Las variables de proceso X, Y (Flujo de Etilbenceno y Temperatura del reactor) están controladas por controles de punto (Set-Point), y los dispositivos a la salida, transmiten los cambios en las corrientes Z_1, Z_2, Z_3 , donde Z_n es la corriente de Estireno y las demás serán los subproductos (Etilbenceno, Benceno, Tolueno, etc.). La respuesta en la salida se mide y se alimenta, junto con datos de costos A-B-C, a una computadora analógica, en la cual se obtiene un perfil de proceso mediante la resolución de una ecuación simple que no contiene ecuaciones de proceso. La salida de la computadora, es una señal (un voltaje) proporcional, que representa el perfil y que se alimenta a la Unidad de Control de Optimización de Proceso (OPCON), donde se recibe la señal como cualquier característica del

proceso, se optimizan las variables de alimentación y se les dá el nuevo valor a X y Y. (33)

VI .- NUEVO PROCESO DE OBTENCION DE ESTIRENO.

La Cía. Toray Industries ha desarrollado un nuevo sistema - de extracción mediante el cual se puede recobrar el Estireno que normalmente contienen las corrientes que se obtienen de las plantas de Etileno por Pirólisis de Gasolinas.

En las grandes plantas de Etileno construidas recientemente, (300 000 Ton/año) se obtienen alrededor de 15 a 30 mil toneladas de Estireno como subproducto. Normalmente este Estireno se hidrogena a Etilbenzeno y se obtiene en la fracción de Xilenos.

La figura 4.1. muestra el diagrama del proceso de Extracción de Estireno (STEX). La alimentación es la corriente que contiene Estireno, la cual pasa primero a una sección de tratamiento químico, donde se le separan las impurezas que son difíciles de quitar por destilación.

Ya tratada, la corriente se alimenta al plato intermedio de la columna de absorción, el solvente de extracción se inyecta por la parte superior de la misma columna. En condiciones normales de operación, se obtienen por los domos los Xilenos y los compuestos no aromáticos. Los fondos de la torre que contienen Estireno y solvente, se mandan a una columna de destilación, donde se recupera el solvente, el cual se recircu

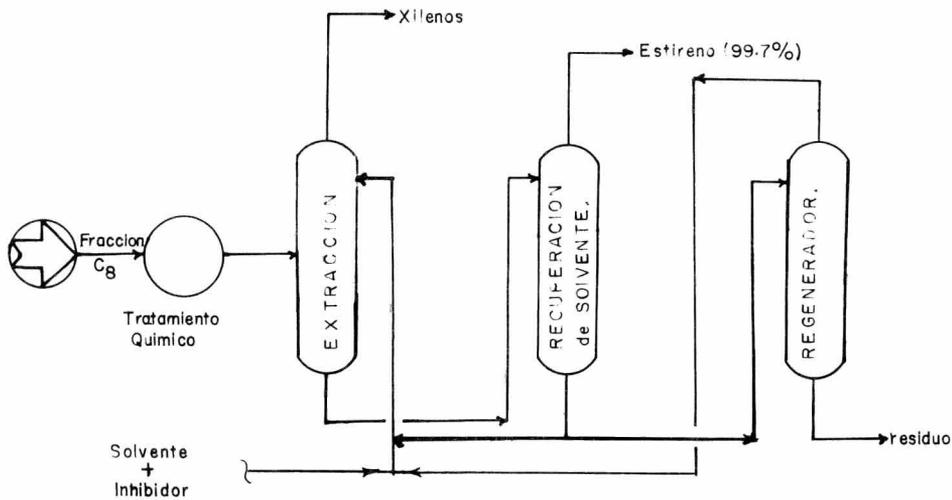


Figura 4.1. Diagrama de Flujo Proceso STEX. (Toray Ind.),

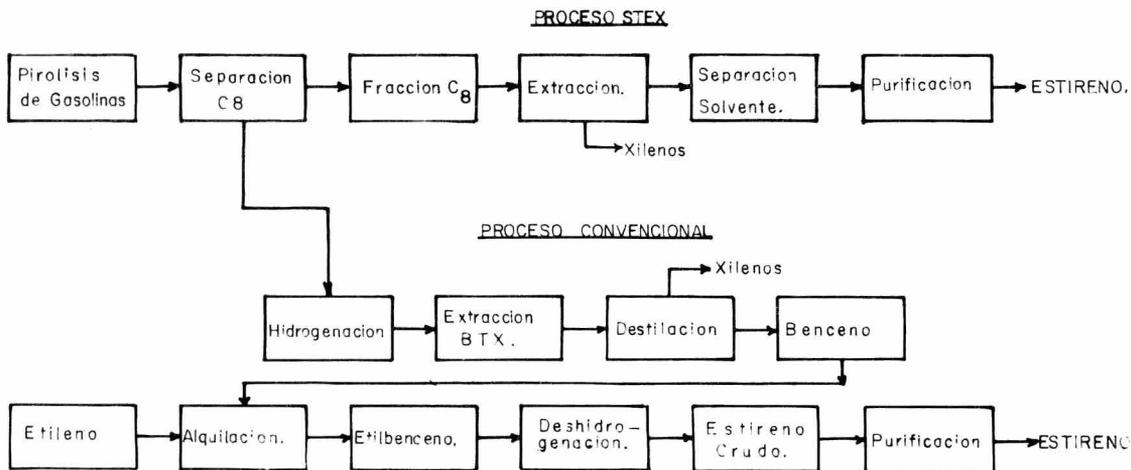


Figura 4.2. Comparación de los Procesos BTX y Convencional,

la a la torre de extracción. Una parte del solvente que se recupera, se manda a una tercera torre, donde se regenera, separandole las pequeñas cantidades de impurezas que pueda contener, y posteriormente se manda a la primera torre.

Dado que el sistema maneja monómero de Estireno a altas concentraciones, es necesario utilizar un inhibidor de polimerización.

La Cía. Toray ocupa un inhibidor de la polimerización, desarrollado por ellos, el cual es efectivo por mas de cinco horas a una temperatura de alrededor de 130 °C, disminuyendo las pérdidas de Estireno, excluyendo la restricción por temperatura en la destilación y simplificando el diseño de la columna. El inhibidor se alimenta junto con el solvente a la columna de absorción por la parte superior.

El Estireno que se ha obtenido en plantas piloto, es de buena calidad (99.7 % en peso) y se ha comprobado mediante la polimerización del producto obteniéndose buenos resultados.

La figura 4.J. muestra un diagrama comparativo entre los procesos STEX y el convencional de Alquilación-Deshidrogenación.

Para una capacidad de 20 000 Ton/año, el proceso STEX produce Estireno a un costo de .04-.05 US \$/Libra, que corresponde a un 60 a 70% del costo para producir la misma cantidad por el proceso convencional. (27)

Los costos de producción, varían hasta cierto punto, dependiendo del costo de la pirolisis de la gasolina, de los subproductos y de la localización de las plantas.

C A P I T U L O V

ECONOMIA DEL PROCESO .

ECONOMIA DEL PROCESO

El análisis económico es un punto muy importante en la selección de una planta de obtención de Monómero de Estireno, y puede llegar a ser el factor decisivo de la selección.

Como se dijo anteriormente, casi todo el Estireno que se produce en los E.E.U.U. se obtiene por deshidrogenación de Etilbenceno; y el 90% del Etilbenceno se produce mediante la alquilación de Benceno con Etileno; el otro 10% se obtiene por fraccionamiento de corrientes del Petróleo. En consecuencia, la producción de Etilbenceno por alquilación es la ruta dominante, lo que ocasiona que la producción de Estireno esté intimamente relacionada con la producción de Benceno y de Etileno. De hecho, la constante demanda de Estireno ha estimulado la instalación de numerosas fábricas para producir Benceno petroquímico así como plantas de obtención de Benceno a partir del Petróleo. Por otro lado, aun cuando la producción de Etileno se ha incrementado notablemente debido a sus aplicaciones en otros campos, no se debe descartar el impulso que ha recibido debido a su uso como materia prima en la elaboración del Estireno.

Como se puede ver en la Tabla 5.A. las compañías Dow y Monsanto han sido tradicionalmente las mas grandes productoras de Estireno en los Estados Unidos, contando actualmente con las plantas de mayor

TABLA 5.A. COMPARACION DE LA PRODUCCION DE ESTIRENO EN E.E.U.U. (1955/1975)

COMPAÑIA	LOCALIZACION	CAPACIDAD M TON/AÑO.		M TON/AÑO INCREMENTO DE CAPACIDAD	%	OBTENCION DE ETILBENCENO
		1955	1974/1975			
AMOCO CHEMICAL	TEXAS CITY, TEX.	113.4	362.8	249.4	11	ALQUILACION
COSDEN	BIG SPRING, TEX.	45.4	45.4	--	--	ALQUIL/FRACC.
COS-MAR (1)	CARVILLE, LA.	--	226.7	--	--	ALQUIL/FRACC.
DOW	FREEPOR, TEX.	226.7	680.3	453.6	10	ALQUILACION
DOW	MIDLAND, MICH.	136.1	158.7	22.6	.8	ALQUILACION.
EL PASO	ODESSA, TEX.	36.3	54.4	18.1	2.5	ALQUILACION.
FOSTER-GRANT	BATON ROUGE, LA.	90.7	362.8	272.1	15	ALQUILACION
GULF	DONALDSONVILLE, LA	--	226.7	--	--	
MONSANTO	TEXAS CITY, TEX.	272.1	589.6	317.5	5.8	ALQUIL/FRACC.
ARCO-POLYMERS (2)	HOUSTON, TEX.	31.7	49.9	18.2	2.8	FRACCIONAMIENTO.
ARCO-POLYMERS (2)	KOBUTA, PA.	90.7	195.0	104.3	5.7	ALQUILACION.
SHELL(3)	TORRANCE, CALIF.	95.2	--	--	--	ALQUILACION
SUNTIDE	CORPUS CHRIST. TEX.	27.2	36.3	9.1	1.7	ALQUIL/FRACC.
UNION-CARBIDE	SEADRIFT, TEX.	136.1	136.1	--	--	ALQUILACION.
UNION-CARBIDE (4)	INST. W. , VA.	49.8	--	--	--	ACETOFENONA.
OTROS		34.0	--	274.4	--	--
T O T A L		1385.4	3124.7	1739.3		

- (1). - UNION DE LAS CIAS. COSDEN/BORG W.
 (2). - HASTA 1972-74 LLAMADA SINCLAIR-KOPPERS.
 (3). - FUERA DE SERVICIO EN 1972.
 (4). - FUERA DE SERVICIO EN 1968-69.

capacidad (600-700 M Ton/Año.). Para las otras plantas el promedio de capacidad es de 150 a 300 M Ton/Año por lo que podemos fijar 200 M Ton./ Año como base en el cálculo aproximado del costo de producción de Estireno.

Consideraciones: (21)

- 1) Costos de Materias Primas = 70% de los costos de operación.
- 2) Depreciación a 10 años, Método de la Línea Recta.
Recup=0.
- 3) Ganancias = 25% del Capital Invertido.
- 4) Base = Planta con una Capacidad de 200 000 TON/AÑO.
- 5) Proceso de Alquilación - Deshidrogenación.



<u>C O N C E P T O .</u>	<u>COSTO Dlls/TON.</u>
Etileno, 0.32 Ton/Ton Estireno (98 \$/Ton)	31.36
Benceno, 0.87 Ton/Ton Estireno (184 \$/Ton)	160.08
Costos Directos de Operación.	82.04
	<hr/>
COSTOS TOTALES DE OPERACION	273.48
Depreciación.	12.90
	<hr/>
CAPITAL INVERTIDO	286.38
Ganancias.	71.60
Administración y Otros 3.5% precio de Venta.	13.90
	<hr/>
	371.88 Dlls/Ton.
Precio de Venta antes del Impuesto.	16.9 C/lb.

El último valor, representa el precio de Venta requerido para justificar la apertura de una nueva planta, los Costos Totales de Operación representan el valor requerido para continuar operando una planta.

* Como se puede ver, existe una gran influencia del precio del Benceno en el costo de producción del Estireno, por lo que es recomendable revisar cuidadosamente la producción de materias primas en la selección del proceso.

El análisis para obtener el costo de producción de Estireno a -

partir de Etilbenceno por fraccionamiento de corrientes del Petróleo que lo contienen ha demostrado los resultados siguientes:

1) El costo de las materias primas (Corriente de Xilenos) tiene muy poca influencia en los costos de producción, ya que la corriente que sale de la planta (Xilenos sin Etilbenceno) tiene un costo aproximadamente igual a la corriente que se alimenta.

2) La Inversión Inicial juega un papel muy importante para determinar el valor requerido de venta del Estireno para justificar la apertura de una nueva planta.

3) El valor requerido de venta se justifica para plantas con capacidades relativamente grandes (mínimo de 40 000 Ton/Año).

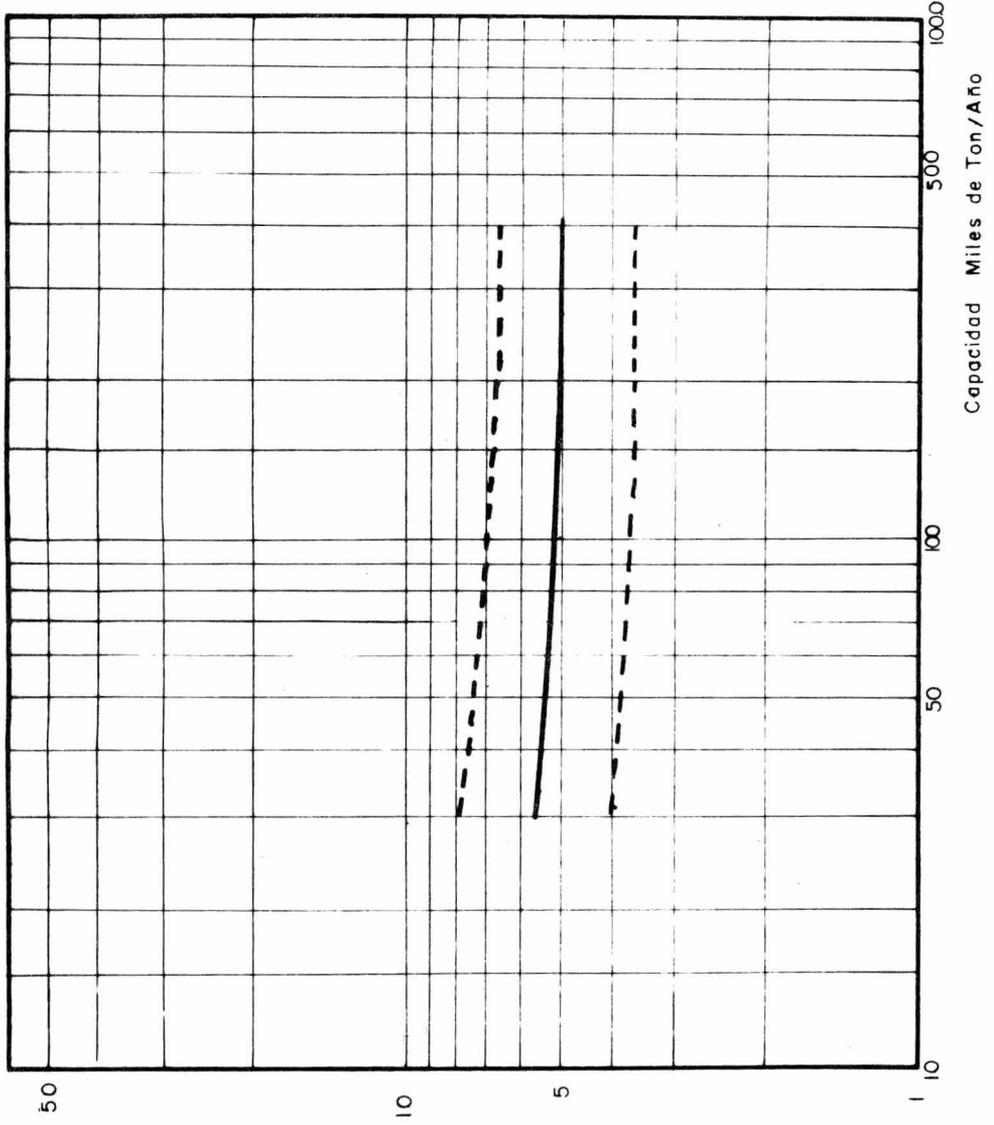
4) Un factor que puede cambiar la economía del proceso es la utilización posterior de la corriente de Xilenos. La Cía. Codsén ocupa parte de las mismas instalaciones de sus plantas de Estireno para fraccionar la corriente y obtiene Orto-Xileno. (54) ✂

ANALISIS DE LAS GRAFICAS:

5.1. Capacidad contra Costos de Producción.

Los Costos de Producción / miles de Toneladas de Estireno producido, disminuye a medida que aumenta la Capacidad de la planta, llegando a un punto en el cual los Costos se afectan cada vez menos confor

Costos de
Operación
Centavos
(Dlts)



Gráfica. 5.1.

me el tamaño de la planta crece.

Se puede decir que las capacidades óptimas de inversión para los procesos de Alquilación-Deshidrogenación son de 150 a 300 mil Ton./Año.

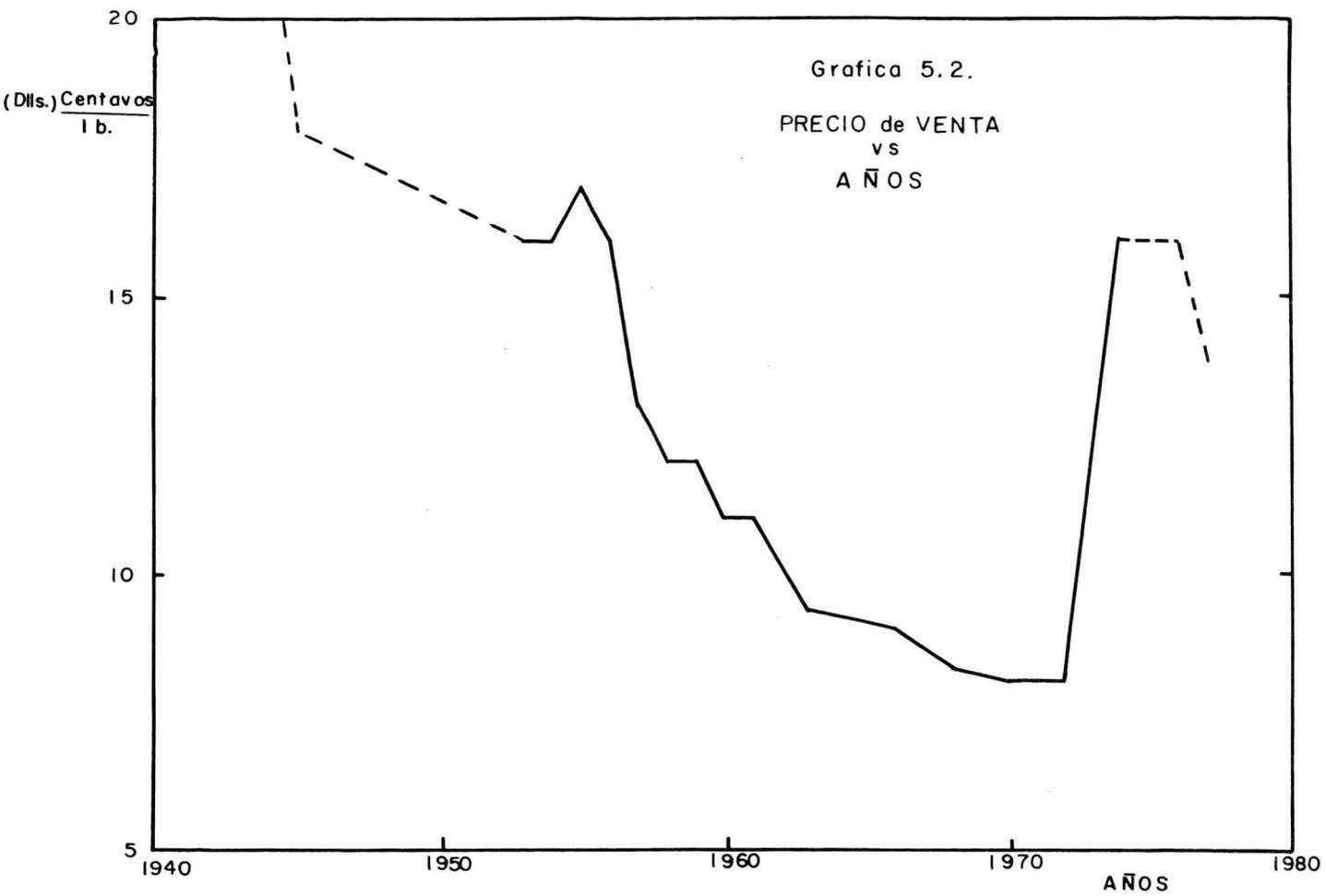
5.2. Centavos de Dolar / lb. de Estireno contra Años.

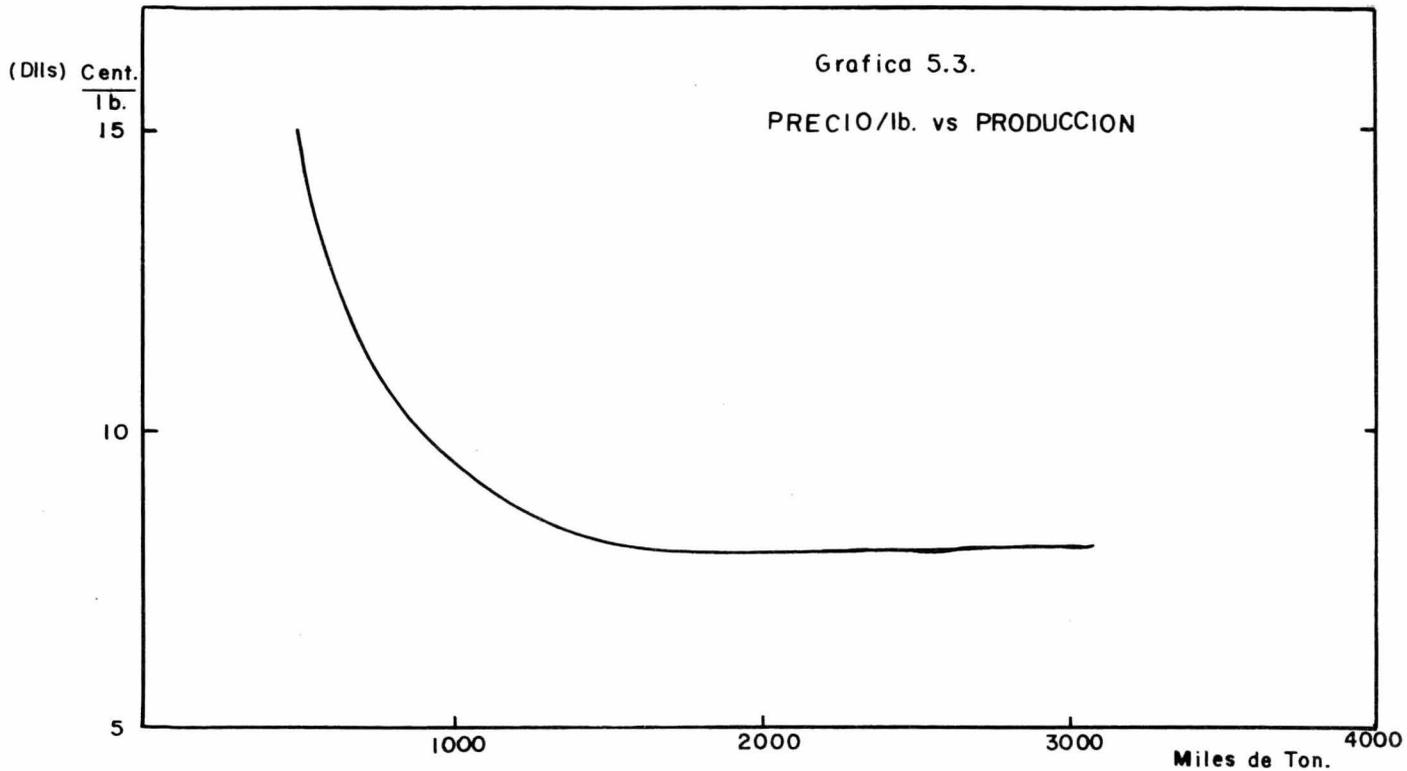
El crecimiento de las plantas productoras de Estireno en los Estados Unidos, a partir de 1940 causó una disminución en los precios de venta. En la gráfica se notan tres zonas preponderantes:

- i) La reducción acelerada del precio en el período 1940-1945.
- ii) Un período de reducción lenta del precio de 1945 a 1972.
- iii) Un rápido aumento desde 1973.

5.3. Miles de Toneladas Producidas contra Centavos de Dolar / lb de Estireno.

El análisis de la gráfica 5.3. muestra como el aumento en la producción (global), disminuye los precios del producto, llegando a un punto en el que se vuelve cada vez más difícil una reducción del precio a pesar de seguir aumentando el volumen de producción.





C A P I T U L O V I

PRODUCCION DE ESTIRENO EN MEXICO

PRODUCCION DE ESTIRENO EN MEXICO

Actualmente existe en nuestro país una planta de Monómero de Estireno, situada en la refinería de Ciudad Madero, Tamps. la cual es operada por PEMEX desde el año de 1967, con una capacidad instalada de 30 000 Toneladas por año.

En dicha planta se utiliza el proceso de Alquilación de Benceno con Etileno en fase vapor (Proceso Alkar-UOP) para la síntesis del Etilbenceno y el proceso de deshidrogenación para producir Estireno. La ingeniería fué proporcionada por la compañía Universal Oil Products y el costo total de la planta fue de 73.8 millones de pesos.

Desde el arranque de la planta, el producto que se ha obtenido ha sido de buena calidad y se ha logrado operar a niveles de producción superiores al nominal. De hecho desde hace algunos años la planta ha operado a un régimen superior a su capacidad en aproximadamente 10% y en ocasiones hasta de un 21% por arriba del de diseño. desafortunadamente no se ha podido mantener por diversas causas como falta de disponibilidad de Etilbenceno, problemas de mantenimiento, limpieza, etc. Por otro lado cabe mencionar que han existido problemas en la planta debidas principalmente a el bajo contenido de Etileno en las corrientes de gases provenientes de las plantas F C C de las refinerías de Minatitlán y Ciudad Madero y también por dificultades en el sistema

de purificación del gas de carga, sobre todo en las plantas Alkar de Minatitlán.

Las materias primas que se alimentan a la planta son: Benceno y gases residuales que contengan Etileno, los cuales se obtienen en las mismas refinerías de Minatitlán y Cd. Madero.

La descripción del proceso se detalla en el Capítulo I de éste trabajo (Proceso Alkar - UOP.). En la segunda columna de la Tabla 6.A. se muestra como ha variado la producción en la planta desde su arranque en el año de 1967.

CONSUMO.

El Monómero de Estireno se utiliza en México principalmente como materia prima en la elaboración de Poliestireno, Hule Sintético del tipo SBR, Latex (Estireno - Butadieno), resinas ABS, resinas Poliester y resinas intercambiadoras de iones. En el Apéndice A, se da una descripción general de estos productos.

Aunque el Estireno se utiliza desde antes de 1960, su consumo en gran escala se inició a partir de 1967 junto con la producción de Hule Sintético. Como se puede ver en la Tabla 6.A. dicho consumo aumentó desde ese año con un 17 % promedio de incremento anual. En la misma Tabla se puede observar que nuestro país tradicionalmente ha venido importando este producto para satisfacer la demanda del mercado

TABLA 6.A.
ESTIRENO
CONSUMO APARENTE
(Toneladas) (1960-1973)

A ñ o	Producción	Importación	Exportación	Consumo Aparente.
1960	-	4,434	-	4,434
1961	-	5,029	-	5,029
1962	-	4,914	-	4,914
1963	-	6,474	-	6,474
1964	-	8,263	-	8,263
1965	-	9,582	-	9,582
1966	-	11,849	-	11,849
1967	9,462	9,767	-	19,229
1968	24,372	713	-	25,085
1969	25,085	2,640	-	27,725
1970	28,054	4,417	-	32,471
1971	30,687	5,213	-	35,900
1972	32,063	10,662	-	42,725
1973	32,794	16,510	-	49,304

FUENTE: Petróleos Mexicanos. - Gerencia de Petroquímica e Instituto — Mexicano del Petróleo. - Subdirección de Estudios Económicos y Planeación Industrial.

T A B L A 6.B.

COMPAÑIAS CONSUMIDORAS DE ESTIRENO EN MEXICO

Actualmente compran estireno 28 compañías diferentes siendo las principales:

<u>E m p r e s a</u>	<u>Productos que Elabora</u>	<u>[%] Consumo</u>
1. Adhesivos Resistol, S. A.	Emulsiones de Estireno butadieno.	37.0
2. Productos de estireno, S. A.	Poliestireno cristal e impacto (200 tons.), poliestireno expandible (1500 tons.) resinas SAN (1500 tons.) resinas ABS (750 tons.)	23.0
3. Hules Mexicanos, S. A.	Hules sintéticos de estireno butadieno.	16.0
4. Nacional de Resinas, S. A.	Resinas de poliestireno, incluyendo el de alto impacto.	8.0
5. Negromex, S. A.	Hules sintéticos específicos de poli-butadieno, poliisopreno y copolímeros de estireno butadieno.	7.0
6. Otros.		9.0
	S U M A:	100.0

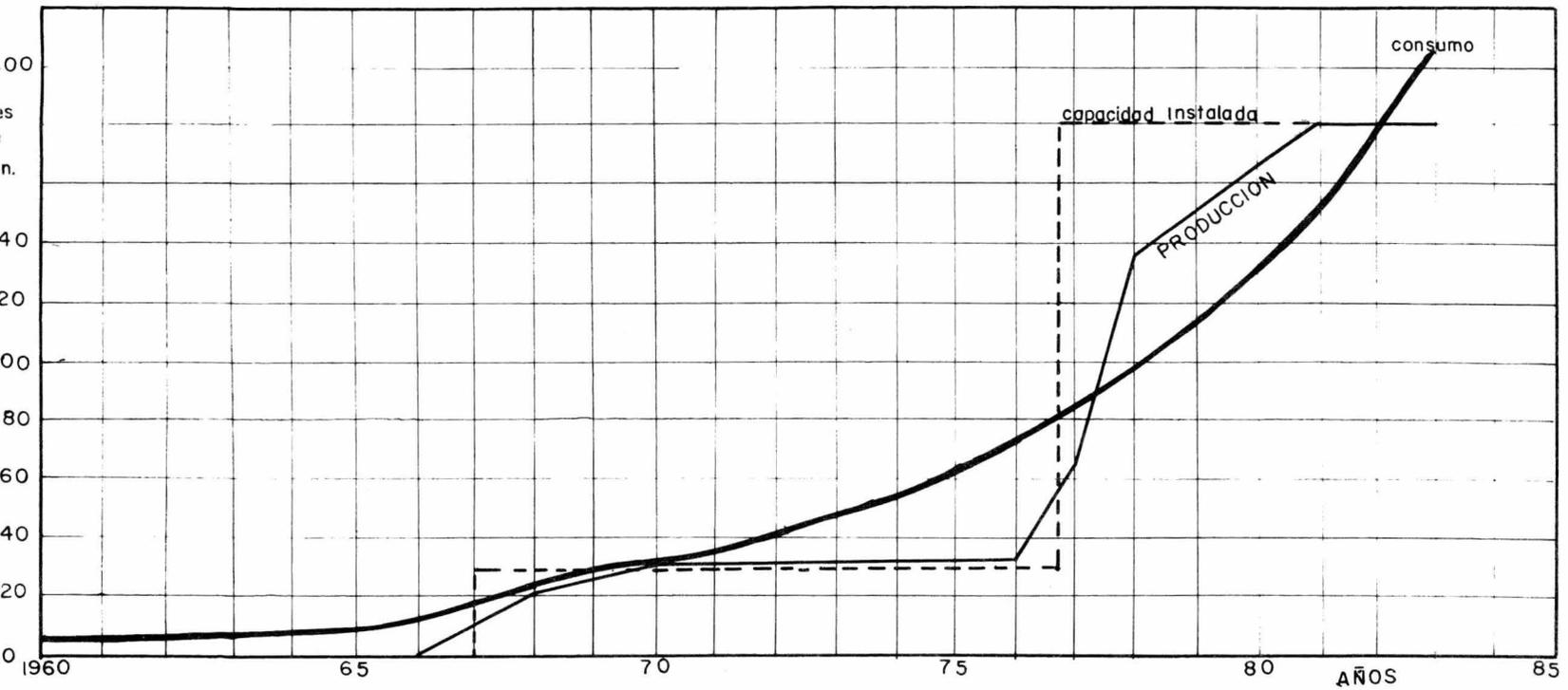
nacional, aun cuando la importación disminuyó sensiblemente con el -- inicio de la producción en Cd. Madero, hasta la fecha no se ha logrado la autosuficiencia en la elaboración del Monómero.

Actualmente compran Estireno 28 compañías diferentes, siendo las principales las mostradas en la Tabla 6.B. Se puede decir que la demanda futura del Estireno continuará ligada a la producción de sus derivados, cuyas capacidades serán ampliadas próximamente ya que se han otorgado los permisos petroquímicos correspondientes. Se estima que la demanda continuará aumentando a razón de 16% para el período de 1973-1983. (Ver gráfica 6.1.).

Grafica 6.1.

ESTIRENO

PRODUCCION 1960-1983
(TON.)



AMPLIACION DE LA PLANTA DE CD. MADERO.

En el año de 1974 se realizaron varios estudios con el fin de analizar la posibilidad de aumentar la capacidad de la planta de Estireno de Cd. Madero, para satisfacer la creciente demanda y disminuir su importación. (22)

Con el propósito de establecer los cambios necesarios para lograr el incremento de capacidad, se analizaron las secciones de Deshidrogenación y de Purificación. Primeramente se estableció que la Sección de Purificación, diseñada para 90 Ton/diarias de Estireno, tenía una capacidad probada de 140 Ton/ diarias de Estireno, ya que los equipos de fraccionamiento podían operar con un producto crudo deshidrogenado con un porcentaje mayor de Estireno. Después se procedió a determinar el equipo necesario en la sección de deshidrogenación para obtener un producto con un contenido de 150 Ton /diarias de Estireno considerando las recirculaciones necesarias. Finalmente se determinó que para producir mayor cantidad de Estireno era necesario poner otra etapa de reacción y una inyección inter-etapas de vapor sobrecalentado.

Con la inclusión del nuevo reactor, cambiadores y demás equipo necesario, se realizó el aumento de la capacidad en la planta, sin embargo el perfil de la demanda del producto (Gráfica 6.1.) justificaba la instalación de una nueva planta lo mas pronto posible.

INSTALACION DE UNA NUEVA PLANTA DE ESTIRENO.

La viabilidad de este proyecto, está basada en el comportamiento de la demanda futura a nivel nacional y en menor cuantía de las posibilidades de exportación de excedentes (23)

A continuación se describen los factores que determinaron y justificaron la instalación de la nueva planta de Estireno.

1. Análisis del Mercado:

El consumo histórico y la proyección de la demanda del producto, muestra claramente la necesidad de aumentar la capacidad de producción.

2. Definición del Problema.

El perfil de la capacidad instalada actualmente comparado con el perfil de consumo aparente, muestra un déficit de producción; como se dijo anteriormente los estudios sobre ampliaciones a la planta existente solo preeven un aumento de capacidad de un 55% el cual no es suficiente para satisfacer los requerimientos, por lo que se hace evidente la necesidad de una nueva planta.

3. Investigación sobre Procesos Aplicables.

Los procesos aplicables serán aquellos en los cuales se consuman materias primas que se encuentren disponibles en nuestro país



y cuyos perfiles de producción muestren incrementos futuros que aseguren la demanda que se tendrá de los mismos.

Tomando en cuenta que todo el Etilbenceno que se produce actualmente en México se consume en la planta de Cd. Madero, se debe considerar la producción de Etilbenceno-Estireno como una sola unidad, en base a lo anterior se puede decir que los procesos aplicables serán aquellos que utilicen Benceno y Etileno como alimentación cuyos perfiles de producción se muestran en las gráficas 6.2 y 6.3.

4. Análisis Técnico-Económico de los diversos procesos.

Se puede considerar que este es el punto más importante en la selección ya que requiere del análisis detallado de cada proceso lo que implica la comunicación directa con los proveedores, sin embargo se pueden dar lineamientos generales al respecto, como:

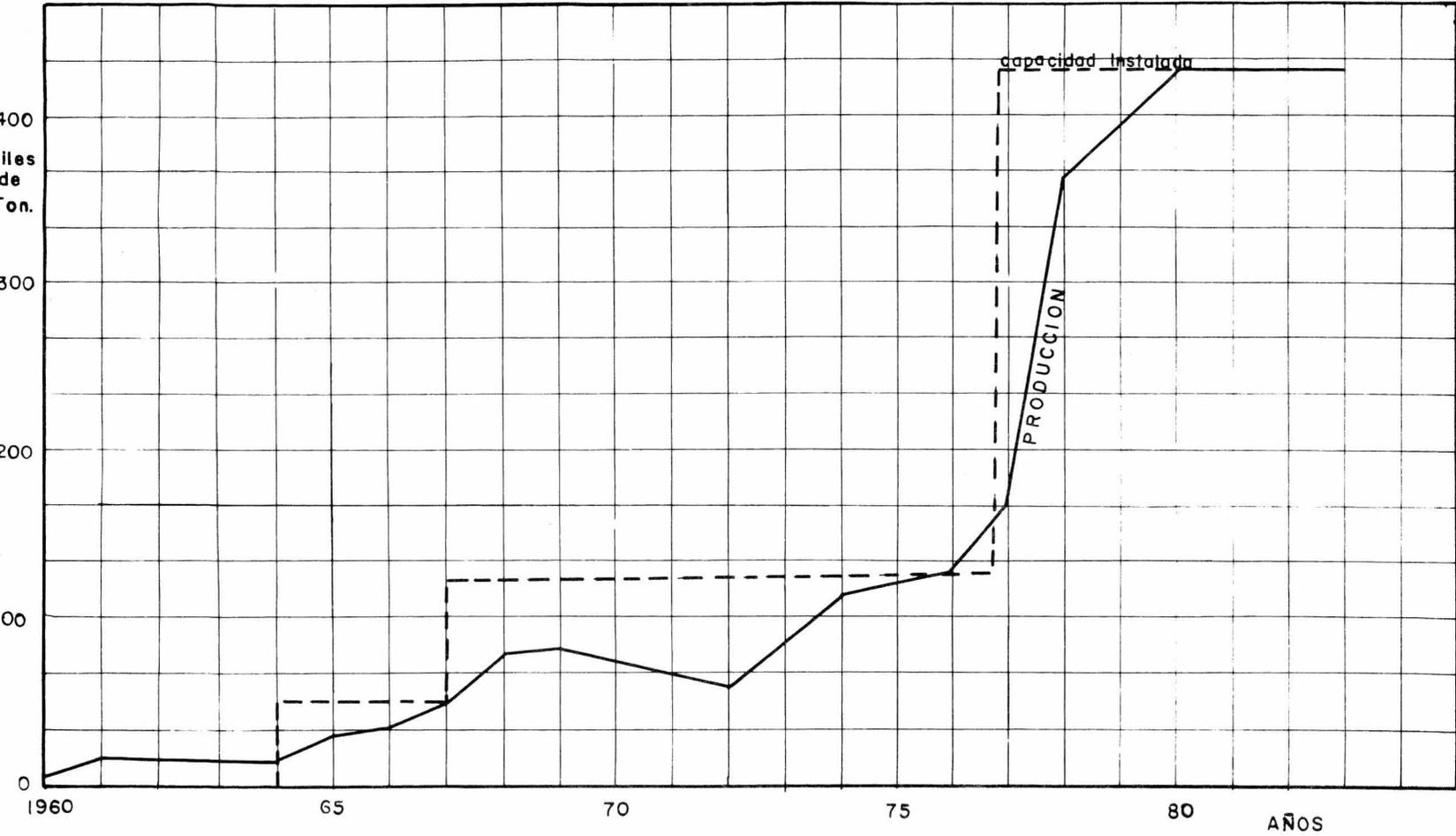
→ a) Actualmente la capacidad óptima de las plantas es de 150 a 300 mil Toneladas anuales (Capítulo 5).

→ b) De acuerdo a la bibliografía, los requerimientos de servicios auxiliares son mayores para los procesos que obtienen Etilbenceno por fraccionamiento.

c) Ya que las materias primas provienen de refinerías o de plantas petroquímicas, la planta debe localizarse dentro de las mismas -

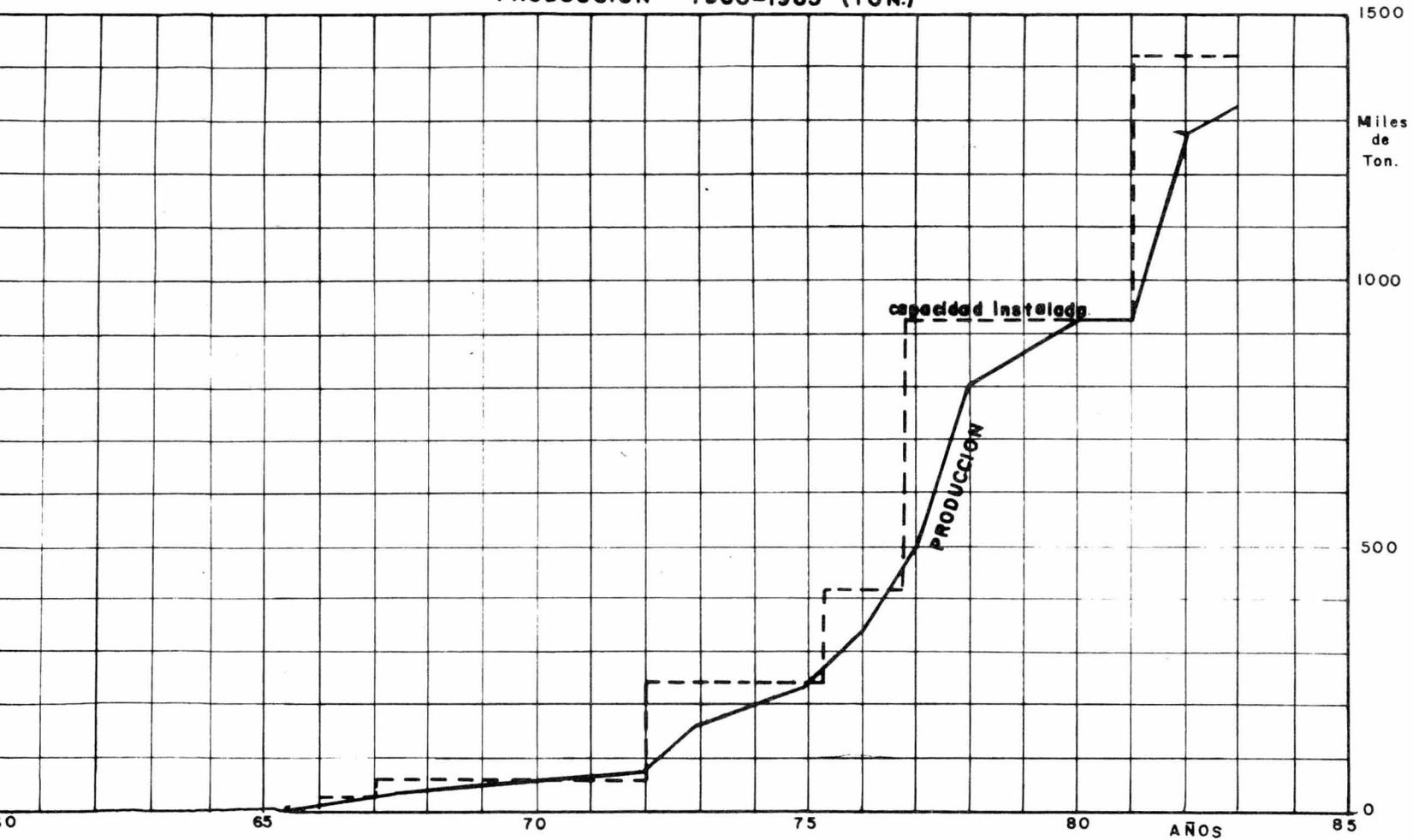
Grafica 6.2.
BENCENO

PRODUCCION 1960-1983 (TON.)



ETILENO

PRODUCCION 1960-1983 (TON.)



plantas o refinerías, con lo que se logra un ahorro sustancial en el transporte, almacenamiento, mantenimiento y servicios auxiliares.

5. Evaluación de Otros Factores:

a) Grado de Comercialización.- En este punto, la bibliografía cita a los procesos de Monsanto-Lummus y de Cosden-Badger como los mas comerciales actualmente.

b) Grado de obsolescencia del proceso.- Se puede constatar que las compañías han centrado sus esfuerzos en la optimización del proceso de Alquilación-Deshidrogenación más que en el desarrollo de nuevas rutas de obtención por lo que se puede decir que dicho proceso se seguirá usando normalmente.

c) No se cuenta con la información necesaria sobre otros factores como: Dependencia de un solo proveedor, Tiempo de Suministro, Garantía, Crédito, etc., pero se puede considerar que son factores en los cuales es factible un arreglo con las compañías que suministren la Tecnología.

6. Selección Final.

En base a los puntos anteriores, se decidió la instalación de una nueva planta de Monómero de Estireno en el complejo petroquímico de Cangrejera, Ver. El proceso que se escogió fue el de Alquilación-Deshidrogenación de Monsanto-Lummus. El suministro de materias primas

qu coasta asegurado con la instalaci3n de las plantas de obtenci3n de arom3ticos para el Benceno y la planta de Etileno (Monsanto-Lummus), que se localizar3n en el mismo complejo. La capacidad de la planta se fij3 en 150 mil toneladas anuales de Estireno. La coordinaci3n del proyecto as3 como la integraci3n de las plantas del complejo estar3 a cargo de PEMEX y del IMP.

El arranque de la planta se tiene previsto para fines del a3o - de 1976, as3 mismo se espera que a mediados de 1977 M3xico sea autosuficiente en la elaboraci3n de Estireno y en a3os subsecuentes pueda exportar los excedentes a precios muy remunerativos.

El costo total de la planta ser3 de 200 millones de pesos, de -- los cuales el 60% lo cubrir3 un cr3dito externo y el 40% se cubrir3 con recursos propios.

El an3lisis econ3mico de la planta ha demostrado que el punto de equilibrio se lograr3 con solo operar al 10% de la capacidad instalada, considerando adem3s que la planta operar3 al 70% de capacidad durante el primer a3o y aumentar3 al 80 y al 90% en los dos a3os siguientes, se prevee que ser3 factible recuperar la inversi3n en aproximadamente dos a3os. (Datos econ3micos, ver ref. 23).

C O N C L U S I O N E S

C O N C L U S I O N E S

De acuerdo al estudio hecho sobre la producción de Estireno, se llegó a las conclusiones siguientes:

1) Conocidos los factores limitantes de un proceso, es factible hacer cambios en el mismo, aplicando modificaciones ventajosas que son producto de la investigación continúa sobre dichos factores claves del proceso.

2) El proceso más utilizado es el de Alquilación-Deshidrogenación, con algunas modificaciones en los equipos y en las condiciones de operación hechas por cada Compañía. La semejanza en los procesos Americanos proviene del intercambio de tecnología propiciado por el gobierno de los E.E. U.U.

3) Básicamente, la conversión del Etilbenceno a Estireno solo envuelve la separación de una molécula de Hidrógeno. La práctica ha mostrado que la deshidrogenación es el método más sencillo. Prácticamente el mayor obstáculo es la dificultad de separar el Estireno del Etilbenceno en la corriente de Estireno Crudo.

4) Considerando solamente la producción de Estireno, el procedimiento, mucho más complicado, de la Acetofenona no compite con el más sencillo de la Deshidrogenación, una vez que se ha resuelto el pro-

blema de la separación del Etilbenceno.

5) A través del tiempo, se ha notado un marcado interés en resolver el problema de la separación del Estireno, ya sea utilizando dispositivos más eficientes en las columnas de destilación o desarrollando nuevos inhibidores de la polimerización. En este campo se puede prever que, si se encuentran nuevos inhibidores, que sean más efectivos, se facilitará la separación. Por otro lado, cabe mencionar la posibilidad de desarrollar un sistema de control más efectivo en la columna de destilación (Estireno-Etilbenceno), de manera que las variaciones en las condiciones de operación, sean registradas, analizadas y corregidas lo más rápidamente posible, con lo que probablemente se evitaría el frecuente problema de taponamiento en las líneas que manejan producto concentrado.

6) La recirculación de productos intermedios como Benceno, Etilbenceno y Polietilbencenos, ocasionan que el crédito por subproductos no sea limitante en los procesos de Alquilación-Deshidrogenación.

7) Es muy significativa la continúa demanda de Estireno en los Estados Unidos y en México, así como el aumento proporcional de las capacidades de las plantas, lo que lo convierte en un campo atractivo para futuras inversiones.

8) Dado que el Benceno es la materia prima más importante

en el proceso, la producción del Estireno y el precio del mismo, están íntimamente ligados a la producción del Benceno. Así mismo, el futuro del Estireno, estará claramente ligado al futuro de sus aplicaciones en los campos de los Plásticos, Hules Sintéticos, Resinas, etc.

9) La instalación de una planta que utilice el proceso de Fraccionamiento, para obtener Etilbenceno, sólo se justificará si se cuenta con suficientes corrientes de Petróleo que lo contengan o si la planta es de gran capacidad.

10) Los estudios de mercado muestran que México podrá satisfacer la demanda de Estireno durante algunos años operando las dos plantas con que se contará desde 1976, sin embargo en el caso de un aumento en la demanda del mercado el análisis de los datos aconseja lo siguiente:

i) Intentar una expansión de la producción en la Planta de la Cangrejera, Ver.

ii) Analizar específicamente, para el caso del Complejo de La Cangrejera, si conviene obtener el Etilbenceno que se requiera por fraccionamiento o por duplicación de equipos en la sección de Alquilación.

iii) En el caso de que la expansión fuera insuficiente, hacer un estudio más a fondo y con datos actualizados para construir otra planta.

El Estireno (Vinilbenceno, Feniletileno, Estirol, Estiroleno, Cinameno), es el hidrocarburo aromático más sencillo con una cadena lateral no saturada, de fórmula $C_6H_5-CH=CH_2$.

PROPIEDADES FISICAS:

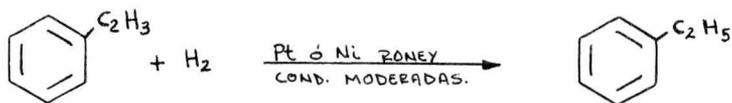
Líquido a temperatura ambiente, incoloro, inflamable, de olor dulce y agradable a bajas concentraciones, desagradable a altas concentraciones, poco soluble en Agua, miscible totalmente en Metanol, Etanol, Eter, Acetona, Benceno, Tolueno, Tetracloruro de Carbono, y - Sulfuro de Carbono.

Peso Molecular	104.14
Punto de Ebullición	145.2 °C
Densidad a 20°C	0.906
Calor Específico (liq) 25°C	0.416 Cal/gr. °C
Viscosidad a 20°C	0.781 centipoises
Tensión Superficial a 20°C	32.2 Din/cm
Calor Lat. Vaporización a 25°C	10 500 ⁺ 100 cal/mol.
Calor Lat. Fusión	2 645 cal/mol.
Temperatura Crítica.	373 °C
Presión Crítica	40 atm.
Presión de Vapor a 20°C	4.53 mm Hg.

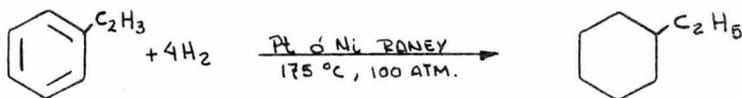
PROPIEDADES QUIMICAS:

El Estireno tiene las reacciones típicas de las Oleofinas y se caracteriza de modo especial por ser fácilmente polimerizable, propiedad que resulta de la reactividad reforzada del grupo Vinilo por el efecto activador del grupo Fenilo.

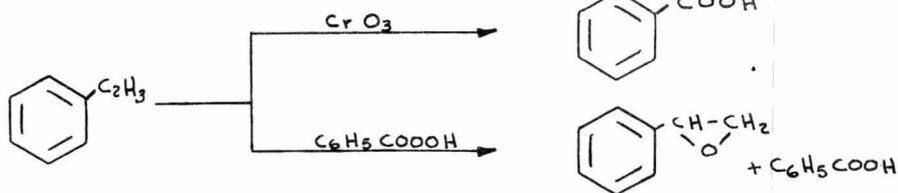
1) Reducción parcial.



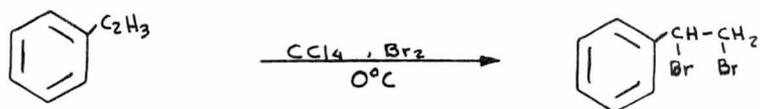
2) Reducción total.



3) Oxidación de la cadena lateral.



4) Adición de Halógenos.



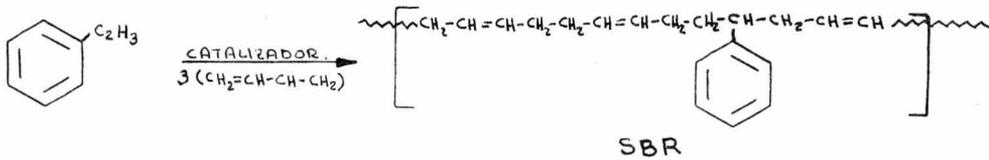
5) Adición de Haluros de Hidrógeno.



6) Polimerización.



7) Copolimerización.



U S O S. (34, 35)

Materiales de Tipo Plástico.

- 1) Poliestireno Rígido: Se prepara por Suspensión, Emulsión o Solución. Se utiliza para el moldeo y extrusión, se obtienen artículos como: Juguetes, Dispositivos, Recipientes para guardar alimentos, Cajas de Aparatos de Radio y T.V., Mangos de herramientas, gavetas de Refrigeradores, etc.
- 2) Hule Modificado de Poliestireno: Este material se llama normalmen-

te Poliestireno de alto impacto. Se prepara con Poliestireno y SBR. Se obtienen artículos de diferentes colores pero Opacos. Tiene pocos usos.

- 3) Poliestireno Espumado: Este material se usa principalmente en los revestimientos de cámaras frigoríficas, como empaque y como aislante térmico.
- 4) Copolímeros de Estireno Butadieno: Estos productos contienen principalmente Estireno. Se usan en la elaboración del Latex, en revestimientos de superficies, en operaciones de terminados de textiles y en la industria del papel.

ABS. (Acrilo-Nitrilo/Butadieno-Estireno): Se aplica en la manufactura de partes de autos, equipaje, teléfonos, suelas de zapatos, tubería de plástico, etc. Se puede obtener en varios colores.

SAN. (Estireno-Acrilo-Nitrilo): Es una resina con buena resistencia química, muy moldeable y con gran variedad de colores, normalmente contiene 70 a 75% de Estireno. Se usa en las técnicas de polimerización.

Hule Sintético:

Durante la Segunda Guerra Mundial, el Estireno se utilizó principalmente en la manufactura de llantas, pero recientemente "No es cosa

sencilla distinguir entre los usos del caucho sintético, pues los copolímeros de Estireno - Butadieno se emplean para muchos usos muy alejados de las llantas". (ref.54).

Hule Sintético GR-S: GR-S es el nombre que se le dió al hule producido por copolimerización por emulsión de Estireno y Butadieno. Contiene aproximadamente 29% de Estireno. Existe una gran variedad de hules hechos a partir del GR-S, como son: GR-10, GR-S16, GR-S17, GR-S25, etc., los cuales presentan diferentes propiedades derivadas de las diferentes proporciones de Estireno-Butadieno que contienen.

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

- 1 .- Alkar - UOP. The Oil and Gas Journal. Vol. 56, No. 13, 1958.
- 2 .- Aromatics and Derivatives. Hydrocarbon Processing, Refinery and Other Plant Construction. Vol. 45, No. 5, P.205-214, 1966.
- 3 .- Capital and Operating Costs for 54 Chemical Processes. Chemical Engineering. Jun 15, P. 140-156, 1970.
- 4 .- Coal Still Cant Complete for Oleofins. Hydrocarbon Processing, Refinery and Other Plant Construction, Vol. 43, No. 12, Dec.1964.
- 5 .- Chemical Engineering, Feb. 9, P. 117, 1970.
- 6 .- Chemical Engineering, Jul. 24, P. 131, 1972.
- 7 .- Chemical Engineering, Ene. 12, P. 39, 1970.
- 8 .- Chemical Engineering, Feb. 21, P. 25, 1972.
- 9 .- Chemical Engineering, Feb. 4, P. 68-69, 1974,
- 10.- Chemical Engineering, Jul. 8, P. 83, 1974.
- 11.- Chemical Profile Styrene, Dic. 24, 1962.
- 12.- Chemical Profile Styrene, Ene. 4, 1964.
- 13.- Chemical Profile Styrene, Abr. 18, 1966.
- 14.- Chemical Profile Styrene, Oct. 1, 1966.
- 15.- Chemical Profile Styrene, Ago. 7, 1969.
- 16.- Chemical Profile Styrene, Ene. 1, 1970.
- 17.- Chemical Profile Styrene, Feb. 21, 1972.
- 18.- Chemical Profile Styrene, Jul. 1, 1972.

- 19.- Chemical Profile Styrene, Dic. 2, 1974.
- 20.- Dehydrogenation of Ethylbenzene, The Oil and Gas Journal, May. 1, 1972.
- 21.- Economía Industrial, Apuntes Prof. E. Rojo R. 1973.
- 22.- Estudio de Proceso para Aumentar la Capacidad de Producción de una Planta de Estireno Existente, Tesis P., Victor Lara, 1974.
- 23.- Estudio de Aumento de Capacidad de la Planta de Cd. Madero, Gerencia de Refinación y Petroquímica, PEMEX, 1974.
- 24.- Estudio de Innovaciones Tecnológicas de Etileno, Tesis P., Enrique Olvera, 1972.
- 25.- Ethylbenzene (Alkar-UOP), Hydrocarbon Processing, Nov. 1973.
- 26.- Ethylbenzene. Oil and Gas Journal, Vol. 56, No. 13 Mar. 31, -- 1958.
- 27.- Extract Styrene from Pyrolysis Gasoline, Hydrocarbon Processing, May., P. 141-144, 1973.
- 28.- Foster Grant Opens Styrene Plant, Petroleum Refiner, Vol. 33, -- No. 6.
- 29.- Fractionation Taps New Source of Styrene, Chemical Engineering, Jun., 1957.
- 30.- Ingeniería de Procesos, Apuntes, Prof. O. Ruíz C. 1974.
- 31.- King Separation Processes, P. 608-616.
- 32.- Memoria Descriptiva y Justificativa de las Plantas Petroquímicas - del Complejo Industrial de la Cangrejera, Ver. IMP. Mar. 1975.
- 33.- New Concept Changes Process Control Outlook, Chemical Engineering, Feb. 9, 1959.

- 34.- Plásticos y Silicones I, Apuntes Prof. Julio Terán Z. 1974.
- 35.- Plásticos y Silicones II, Apuntes, Prof. Julio Terán Z.
- 36.- Polímeros de Adición, Ciencia Ilustrada, Vol. 6, P. 1760, 1975.
- 37.- Styrene Its Polymers, Copolymers and Derivatives, Boundy R.H. Dow Chem. Co. N.Y., 1952.
- 38.- Styrene-Ethylbenzene Separation With Sieve Trays. Chemical Engineering Progress, Vol. 65, No. 2, Feb. 1969.
- 39.- Styrene Proc. Petroleum Refiner, Vol. 36, No. 11, Nov. 1957.
- 40.- Styrene Proc. Petroleum Refiner, Vol. 34, No. 11, Nov. 1955.
- 41.- Styrene Proc. Petroleum Refiner, Vol. 32, No. 11, Nov. 1953.
- 42.- Styrene Proc. Petroleum Refiner, Vol. 30, No. 11, Nov. 1951.
- 43.- Styrene (Monsanto Co.) Lummus Co. Hydrocarbon Processing Nov. 1969.
- 44.- Styrene (Monsanto Co.) Lummus Co. Hydrocarbon Processing Nov. 1971.
- 45.- Styrene Process Monsanto's, The Oil and Gas Journal, Marz.12, 1973.
- 46.- Styrene-Cosden Petroleum Corporation, Petroleum Refiner, Vol. 38, No. 11, Nov. 1959.
- 47.- Styrene Cosden Petroleum Corporation, Petroleum Refiner, Vol. 40, No. 11, Nov. 1961.
- 48.- Styrene Cosden Oil and Chem. Col., Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, Vol. 42, No. 11, Nov. 1963.
- 49.- Styrene (Union-Carbide/Cosden/Badger) Badger Co. Hydrocarbon Proc. Vol. 44, No. 11, Nov. 1965.

- 50.- Styrene (Union-Carbide/Cosden/Badger) Badger Co. Hydrocarbon Proc. Vol. 48, No. 11, Nov. 1969.
- 51.- Styrene (Union-Carbide/Cosden/Badger) Badger Co. Hydrocarbon Proc. Vol. 50, No. 11, Nov. 1971.
- 52.- Sinclair-Koppers, Houston Plant, Chemical Engineering Jul.23, 1962.
- 53.- Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Tec. 2a. Ed. N.Y. 1963.
- 54.- Styrene: How, Where, Who---Future, Hydrocarbon Processing Vol. 44, No. 12, Dic. 1965.