



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0620778-2 B1

(22) Data do Depósito: 18/12/2006

(45) Data de Concessão: 26/01/2016

(RPI 2351)



(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE MONÔMEROS VINIL-
AROMÁTICOS

(51) Int.Cl.: C07C 7/04; C07C 7/09

(30) Prioridade Unionista: 29/12/2005 IT MI2005A002514

(73) Titular(es): POLIMERI EUROPA S.P.A.

(72) Inventor(es): MARIO LUCCHINI, ARMANDO GALEOTTI

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE MONÔMEROS VINIL-AROMÁTICOS”

A presente invenção refere-se a um processo melhorado para a desidrogenação de hidrocarbonetos alquil aromáticos, para a produção de monômeros vinil-aromáticos.

Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo melhorado para a produção de monômeros vinil-aromáticos vindos da desidrogenação dos correspondentes produtos alquilados.

Mesmo mais especificamente, a presente invenção refere-se a um processo melhorado para a desidrogenação de etilbenzeno, para a produção de estireno.

Os monômeros vinil-aromáticos, tais como estireno, são particularmente conhecidos por seu uso na preparação de materiais plásticos, tais como poliestireno compacto/cristalino (homopolímero), poliestireno compacto de alto impacto (HIPS), poliestireno expandido e outros produtos. Estes monômeros são predominantemente produzidos partindo-se do correspondente produto alquil aromático, que é primeiro desidrogenado, em fase aquosa, em uma alta temperatura e baixa pressão, na presença de vapor, em catalisadores adequados baseados em óxidos de ferro e potássio. O efluente vindo da reação de desidrogenação, que contém vários produtos hidrocarbonados, formados sob as condições de reação, é primeiro condensado e, subseqüentemente, enviado para uma seção de purificação, onde ditos efluentes no estado líquido são tratados para separar e purificar os vários componentes por meio de uma série de colunas de fracionamento operando em série, com relação ao fluxo de monômero vinil-aromático.

No caso de estireno, o processo geralmente concebe a alimentação de etilbenzeno a um dispositivo, normalmente um trocador de calor, em que o etilbenzeno é vaporizado na presença de vapor; a mistura é enviada para um sistema de trocadores de calor, onde o vapor é superaquecido

e, após mistura com mais vapor em uma alta temperatura, é subseqüentemente enviado para a primeira etapa de reação. Na saída da primeira etapa de reação, a mistura é aquecida em um sistema trocador adequado e então enviada para a subseqüente etapa de reação, possivelmente seguida por uma terceira. O efluente da última etapa de reação é resfriado, pré-aquecendo-se o etilbenzeno e o vapor, que então alimentam a própria seção de reação.

Em alguns casos, a recuperação de calor pode ser realizada gerando-se e superaquecendo-se o vapor somente ou vaporizando-se e superaquecendo-se uma mistura azeotrópica de etilbenzeno e água.

Na saída da seção de recuperação de calor, a mistura de reação sofre mais um resfriamento, por contato com água vaporizante, e é então condensada em um ou mais trocadores de calor, transferindo calor para resfriar a água ou, às vezes, ar.

O sistema de condensação tipicamente consiste de 2 trocadores em série. O primeiro é aquele em que a maioria da condensação ocorre, normalmente dentro dos tubos e em que o fluido de resfriamento pode ser ar ou água. O segundo trocador, que é menor, pode ser instalado em uma posição horizontal ou vertical e é aquele em que o resfriamento da parte não condensável ocorre, normalmente dentro de tubos e em que o fluido de resfriamento é usualmente água.

Uma mistura líquida de duas fases deixa o condensador, que é separada por decantação em um tambor apropriado, junto com uma fase gasosa, rica em hidrogênio, que é sorvida por compressores adequados e é então enviada, após purificação em uma seção específica, para outros usos. Após separação por gravidade, as duas fases líquidas são adequadamente tratadas. A fase aquosa é purificada pelos hidrocarbonetos residuais e então removida, enquanto que a fase hidrocarboneto é enviada para a seção de purificação, consistindo de colunas de fracionamento que podem ser três ou quatro, dependendo do tipo de processo.

A mistura líquida de hidrocarbonetos aromáticos vinda da seção de desidrogenação, é alimentada para dentro da primeira coluna. Nesta coluna, uma mistura de benzeno e tolueno é separada no topo, que forma um subproduto do processo de produção de estireno, enquanto que uma corrente, contendo etilbenzeno não-reagido, estireno e produtos de alta ebulição, é extraída do fundo. A corrente vindo do fundo da primeira coluna é alimentada a uma segunda coluna, em que uma corrente, contendo etilbenzeno não-reagido, é separada no topo e reciclada para a seção de desidrogenação, enquanto que uma corrente contendo estireno, junto com produtos de alta ebulição, é extraída do fundo. O fluxo vindo do fundo da segunda coluna é alimentado para uma terceira coluna, enquanto que o estireno, formando o produto final, é removido no topo, enquanto que uma corrente, consistindo de estireno e produtos de alta ebulição, é extraída do fundo.

Como a concentração do estireno presente na corrente deixando o fundo da terceira coluna de purificação é ainda elevada, ele é ainda tratado em uma quarta coluna ou aparelho diferente, tal como um evaporador. Uma corrente rica em produtos de alta-ebulição, que forma o resíduo do processo, é produzida e removida da última parte da seção de purificação, quer seja uma coluna de destilação ou um evaporador.

O que é indicado acima é um dos possíveis esquemas de produção de estireno. Há pelo menos um segundo esquema, também largamente usado, que principalmente difere na fase de purificação. Este tem uma seção de desidrogenação completamente análoga àquela anteriormente descrita, porém a purificação é baseada em três colunas.

Neste caso, a mistura de hidrocarboneto líquido é alimentada à primeira coluna, onde uma mistura de benzeno, tolueno e etil benzeno é separada no topo, enquanto que uma corrente contendo estireno e produtos de alta ebulição é separada no fundo. O produto extraído do topo é alimentado

para uma segunda coluna, onde a mistura de benzeno e tolueno, que forma um subproduto do processo de produção de estireno, é extraída do topo, enquanto que uma corrente contendo etilbenzeno não-reagido é obtida no fundo e é enviada para a unidade de desidrogenação.

5 A corrente vindo do fundo da primeira coluna é alimentada para a terceira coluna, onde estireno purificado é extraído do topo, enquanto que uma corrente, cuja composição é similar àquela descrita no esquema anterior, é obtida no fundo, que, como é ainda rica em estireno, é ainda tratada para recuperar este com procedimentos similares àqueles descritos acima.

10 O resíduo contém quantidades significativas de materiais pesados e viscosos, consistindo de piches e/ou outros produtos poliméricos, que são formados como resultado do processo de processamento.

Há finalmente um terceiro esquema para a produção de estireno, menos freqüentemente aplicado, que difere com relação à parte de reação. De acordo com este esquema, após a primeira etapa de reação de desidrogenação, há uma seção em que o efluente do reator é aquecido como um resultado de uma reação de oxidação realizada em uma acamada adequada de catalisador. Graças ao catalisador, a oxidação, realizada introduzindo-se ar ou oxigênio, não influencia, ou somente em uma mínima extensão, os hidcarbonetos presentes, porém principalmente o hidrogênio formado após a passagem no primeiro reator de desidrogenação. A mistura de reação deixando dita etapa de oxidação, empobrecida de hidrogênio e tendo um mais elevada temperatura, é alimentada à segunda etapa de desidrogenação, onde o etilbenzeno é convertido em estireno, sob condições particularmente favorecidas pela ausência do hidrogênio formado na etapa anterior.

Também neste caso, pode haver uma terceira etapa de desidrogenação, precedida, entretanto, por uma segunda etapa de oxidação.

O efluente do último reator de desidrogenação resfriado e condensado com exatamente o mesmo procedimento descrito acima.

Analogamente, os efluentes tanto líquido como gasoso são, por sua vez, tratados como especificado acima.

Independente do procedimento com que a desidrogenação é realizada e o método usado para a recuperação de calor dos gases deixando os reatores, os produtos das várias reações compreendem, além do estireno, 5 outras substâncias químicas, algumas de baixa ebulição, por exemplo, metano, etano e etileno, que seguem à fase gasosa, outras tais como benzeno, tolueno, estilbenzeno, divinilbenzeno e outros produtos de elevada ebulição, que se condensam e formam a mistura líquida que é enviada para a 10 subsequente seção de purificação. As substâncias de elevada ebulição formadas, algumas das quais, tais como estilbenzeno, têm elevados pontos de fusão, tendem a formar pequenas quantidades de sólido ou líquido, porém partículas extremamente viscosas que têm a tendência de se depositarem dentro do aparelho durante a fase de resfriamento e condensação do efluente 15 do último reator de desidrogenação.

A fim de superar este problema, nos processos de produção de estireno descritos acima, antes da fase de condensação, há uma fase de resfriamento por contato direto com água. Esta operação permite que a maior parte das partículas de incrustação mencionadas acima seja removida, 20 evitando que interfiram com os trocadores e máquinas situadas a jusante. Durante esta fase do processo, partículas líquidas sólidas ou extremamente viscosas tendem realmente a condensar-se na superfície das gotas de água pulverizadas nos gases efluentes e, portanto, a ser removidas do sistema junto com estas. Uma pequena porém significativa fração de substâncias de 25 elevada ebulição, que são formadas durante a fase de resfriamento do sólido ou substâncias líquidas extremamente viscosas, não é parada pela lavagem de água e, portanto, alcança o equipamento a jusante, onde a condensação do efluente de reação é realizada. Parte desta fração é arrastada com o efluente gasoso alcançando os compressores.

A experiência tem mostrado que, a presença de pequenos depósitos de substâncias sólidas ou extremamente viscosas, como descrito acima, pode causar sérios inconvenientes no funcionamento das plantas de produção de estireno. Uma vez depositadas, de fato, por exemplo, na superfície dos tubos do trocador de calor, suas dimensões tendem a aumentar, absorvendo estireno junto com pequenas quantidades de divinil-benzeno diretamente da fase gasosa contendo-as. Uma vez absorvido, o estireno segue sua tendência natural para polimerizar, assim formando uma massa sólida adicional, que conseqüentemente aumenta as pequenas partículas da substância de elevada ebulição, originalmente depositada. A baixa temperatura, com relação àquelas em que a polimerização do estireno normalmente ocorre, e a presença de pequenas quantidades de divinil-benzeno, um produto que contribui para aumentar o peso molecular do polímero formando reticulações, torna o polímero formado completamente insolúvel, com o resultado de ser de remoção extremamente difícil.

As conseqüências do fenômeno de deposição e crescimento com o tempo, de massas sólidas dentro do sistema de condensação e às vezes dentro dos compressores de hidrogênio, criam total ou parcialmente uma seqüência de eventos indesejados, como descrito abaixo:

1. diminuição da eficiência de troca térmica, particularmente no condensador;
2. aumento da pressão de condensação e, conseqüentemente, da pressão a montante do sistema de condensação, em particular dentro dos reatores de desidrogenação, para compensar a eficiência de troca de calor reduzida;
3. aumento da pressão de condensação e, conseqüentemente, a montante do sistema de condensação, em particular dentro dos reatores de desidrogenação, devido ao aumento das gotas de pressão, causado pela diminuição na seção de passagem, como

resultado do crescimento dos depósitos de material sólido;

4. mais baixa produção da reação de desidrogenação, devido ao aumento da pressão dentro dos reatores, causada tanto por uma diminuição da conversão como por uma diminuição da seletividade.
- 5 5. diminuição da capacidade de produção da planta, causada por: uma diminuição da produção, uma diminuição da eficiência de troca térmica e uma diminuição das seções de passagem dos gases;
6. perda de produção devida à necessidade de paralisação para limpeza, quando os fenômenos descritos acima tornam a
10 continuação não econômica;
7. aumento dos custos, em particular daqueles devidos à paralisação da planta e daqueles da limpeza do equipamento;
8. avaria séria do equipamento, com a conseqüente necessidade de paralisação e substituição de suas partes, quando a limpeza não é
15 possível.

Verificou-se agora, como descrito nas reivindicações anexas, um sistema de condensação que evita a ocorrência dos fenômenos indesejados listados acima, visto que é completamente livre de fenômenos de deposição de materiais sólidos, de acordo com o mecanismo descrito acima.

20 Um objetivo da presente invenção, portanto, refere-se a um processo melhorado para a produção de monômeros vinil-aromáticos, que compreende:

- a) alimentar uma corrente consistindo de um hidrocarboneto aromático com uma corrente essencialmente consistindo de olefina
25 C_2-C_3 a uma seção de alquilação;
- b) alimentar o produto de reação vindo da seção de alquilação para uma primeira seção de separação;
- c) descarregar da primeira seção de separação uma primeira corrente, consistindo de hidrocarboneto aromático não-reagido, que é

- reciclada para a seção de alquilação, uma segunda corrente essencialmente consistindo de um hidrocarboneto aromático monoalquilado, uma terceira corrente essencialmente consistindo de hidrocarbonetos aromáticos dialquilados, enviada para uma seção de transalquilação, e uma quarta corrente consistindo essencialmente de uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos polialquilados;
- 5
- d) alimentar a segunda corrente da etapa c) para uma seção de desidrogenação;
- 10
- e) remeter a corrente deixando o último reator de desidrogenação, após um primeiro resfriamento com recuperação de calor e uma subsequente lavagem com água pulverizada, para uma seção em que a condensação ocorre da maior parte da corrente por troca térmica em equipamento específico;
- 15
- f) alimentar o produto de reação vindo da seção de condensação (e) para uma segunda seção de separação/purificação, compreendendo pelo menos uma coluna de destilação;
- g) descarregar uma corrente consistindo de monômero vinil-aromático, com uma pureza maior do que 99,7% em peso, do topo de dita pelo menos uma coluna de destilação.
- 20

De acordo com a presente invenção, o hidrocarboneto aromático, alimentado à seção de alquilação, pode ser selecionado daqueles com um número de átomos de carbono variando de 6 a 9, porém é preferivelmente benzeno. Outros hidrocarbonetos aromáticos que podem ser usados no processo, objetos da presente invenção, podem ser selecionados de, por exemplo, tolueno e etil-benzeno.

25

O hidrocarboneto preferido é benzeno de tipo de refinaria, com uma pureza mais elevada do que ou igual a 95% em peso.

A corrente olefínica C_2-C_3 , por exemplo, etileno ou propileno,

também de tipo de refinaria com uma pureza mais elevada do que ou igual a 95% em peso, é alimentada ao reator de alquilação junto com o hidrocarboneto aromático, recente e opcionalmente reciclado. As duas correntes aromática e olefínica são alimentadas à unidade de alquilação, de modo a ter relações molares aromáticas/olefínicas que satisfaçam as exigências das atuais tecnologias, tipicamente de 1,8 a 50, preferivelmente de 2 a 10.

A reação de alquilação é realizada com sistemas catalíticos convencionais, por exemplo, de acordo com o método descrito na patente européia 432.814.

Qualquer reator de alquilação pode ser usado no processo objeto da presente invenção. Por exemplo, reatores de leito fixo ou leito fluido, reatores de leito de transporte e reatores operando com reatores de mistura de lama e destilação catalítica podem ser adotados.

Os catalisadores de alquilação preferidos podem ser tricloreto de alumínio ou aqueles selecionados de sólidos cristalinos porosos sintéticos e naturais, baseados em silício e alumínio, tais como zeólitos ácidos, em que a relação atômica de silício/alumínio varia de 5/1 a 200/1. Em particular, zeólitos Y, beta, ômega, mordenita, A, X e L e os sólidos porosos cristalinos MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 e ERS-10 são preferidos. Alternativamente, é possível utilizarem-se zeólitos sintéticos do grupo ZSM, em que a relação atômica de silício/alumínio varia de 20/1 a 200/1, tais como zeólito ZSM-5.

A reação de alquilação pode ser realizada sob condições de temperatura e pressão que dependem, como é bem sabido dos peritos do campo, não somente no catalisador selecionado, mas também do tipo de reator e escolha de reagentes. No caso da alquilação de benzeno com etileno, a temperatura de reação geralmente varia de 100 a 450°C. Mais especificamente, com catalisadores zeolíticos, para processos de leito fixo ou

móveis de fase gás, a temperatura preferivelmente varia de 300 a 450°C ou de 180 a 250°C para processos de fase líquida, enquanto que, no caso de um reator de destilação catalítica, operando em fase líquida mista, a temperatura de reação, variando ao longo do leito catalítico, varia de 140 a 350°C, preferivelmente de 200 a 300°C. Quando reatores operando com uma mistura de lama e um catalisador de tricloreto de alumínio são usados, a temperatura varia de 100 a 200°C.

A pressão dentro do reator de alquilação é mantida em valores variando de 0,3 a 6 MPa, preferivelmente de 0,5 a 4,5 MPa.

A corrente aromática deixando o reator de alquilação é tratada com meios convencionais para recuperar o produto de reação dos reagentes não-convertidos e subprodutos de reação. Em particular, o sistema de separação preferivelmente consiste de uma série de pelo menos três colunas de destilação, das quais o composto aromático não reagido é recuperado da primeira e reciclado para o reator de alquilação e/ou uma unidade de transalquilação descrita abaixo. O composto aromático substituído por monoalquila, por exemplo, etilbenzeno, é recuperado da segunda coluna de destilação e alimentado para a unidade de desidrogenação, enquanto que os produtos aromáticos dialquilados são recuperados do topo da terceira coluna e enviados para a unidade de transalquilação e os produtos pesados, essencialmente consistindo de produtos polialquilados, tetralinas e difenil etanos substituídos por alquila, que podem ser alimentados como aditivos para a segunda seção de separação/purificação do produto vindo da seção de desidrogenação, são recuperados do fundo.

Os compostos aromáticos dialquilados, por exemplo, dietil benzenos, podem ser alimentados para um reator de transalquilação para transalquilação com hidrocarbonetos aromáticos C₆-C₉, por exemplo, benzeno, para produzir os correspondentes compostos aromáticos substituídos por monoalquila, tais como etil-benzeno, e aumentam a produção de

alquilação.

A transalquilação pode ocorrer em um reator específico ou no mesmo reator de alquilação.

O reator de transalquilação, quando presente, preferivelmente
5 consiste de um reator operando em fase lama, quando o catalisador é
tricloreto de alumínio, ou em um reator de leito fixo, funcionando em fase
líquida, em que um catalisador de transalquilação zeolítico convencional está
presente, tal como zeólito Y, zeólito beta ou mordenita, preferivelmente
zeólito Y ou beta. A reação de transalquilação pode ser realizada de acordo
10 com o que é descrito na patente europeia 847.802.

No caso da transalquilação de dietil-benzeno com benzeno, a
relação molar de benzeno/etileno, calculada com relação aos mols totais de
benzeno presentes como tal e como dietil-benzeno e aos mols totais de etileno
presentes como substituintes nos dietil-bezenos, varia de 2/1 a 18/1,
15 preferivelmente de 2,5/1 a 10/1. A temperatura dentro do reator é mantida
em um valor de 50 a 350°C, preferivelmente de 130 a 290°C, enquanto que a
pressão é mantida a 0,02 a 6 MPa, preferivelmente de 0,5 a 5 MPa.

O produto aromático mono-alquilado é alimentado à seção de
desidrogenação catalítica, que compreende um ou mais reatores operando
20 com um leito fixo ou leito fluido. A reator de desidrogenação com um reator
de leito fixo ocorre em uma temperatura variando de 450 a 700°C e em uma
pressão variando de 0,01 a 0,3 MPa, na presença de um catalisador baseado
em um ou mais metais selecionados de gálio, cromo, ferro, estanho, manganês
suportado por alumina modificada por 0,05 – 5% em peso de sílica. Além dos
25 metais acima, o sistema catalítico pode compreender platina e/ou um ou mais
metais alcalinos ou alcalino terrosos. Exemplos de processos de
desidrogenação de hidrocarbonetos alquil aromáticos são descritos na patente
italiana 1.295.071 e patentes U.S. 5.994.258 e 6.031.143 ou nos pedidos de
patente internacional WO 01/23336 ou WO 03/53567.

A reator de desidrogenação com um reator de leito fixo ocorre em uma temperatura variando de 500 a 700°C, preferivelmente de 520 a 650°C, em uma pressão variando de 0,02 a 0,15 MPa, na presença de um catalisador baseado em óxido de ferro e carbonato de potássio contendo outros compostos metálicos em pequenas quantidades, tendo a função de promotores.

No caso do processo de produção de estireno, a desidrogenação ocorre, por exemplo, com um catalisador de leito fixo pela alimentação de uma mistura de vapor de etil-benzeno e vapor de água, em uma relação molar de água/etil-benzeno variando de 5 a 15, preferivelmente de 6 a 12, em um primeiro reator, em que uma conversão parcial de etil-benzeno ocorre. A mistura reagida deixando o primeiro reator é alimentada a um segundo reator, após a temperatura ter sido trazida para o valor requerido por meio de um trocador de calor. A mistura de reação, em que o etil-benzeno é convertido em pelo menos 50%, é resfriado e condensado antes de ser enviado para a seção de purificação. Se necessário, na saída do segundo reator, é possível incluir um terceiro reator para aumentar a conversão do etil-benzeno até e acima de 70%.

Os gases vindos dos reatores de desidrogenação, partindo em uma temperatura variando de 450 a 650°C, preferivelmente de 550 a 610°C, são resfriados em uma série de trocadores, que recuperam calor por reaquecimento dos gases de alimentação para a seção de reação, até uma temperatura variando de 100 a 300°C, preferivelmente de 120 a 180°C; eles então passam através de dutos e/ou equipamento, em que, devido a uma série de pulverizadores de água, eles são lavados e resfriados a 30 – 100°C, preferivelmente 55 – 70°C; eles são condensados no casco de um trocador de calor horizontal, em cujos tubos um fluido de resfriamento flui, por exemplo, água, em que a condensação de um tipo misto em refluxo e equilíbrio, ocorre. Em particular, os gases penetram através das aberturas situadas na parte

inferior do casco e movem-se para cima, entrando em contato com os tubos do trocador, para os quais eles transferem calor, quando eles começam a condensar-se, o líquido formado pela condensação é refluxado pela ação da força de gravidade, entrando em contato com o gás surgindo, que não foi
5 ainda condensado. Os seguintes fenômenos conseqüentemente ocorrem contemporaneamente dentro do casco do trocador: resfriamento, condensação e lavagem dos gases.

A lavagem dos gases e tubos trocadores da parte do líquido, que naturalmente escoam para baixo por gravidade, assegura que as partículas
10 líquidas sólidas ou líquidas viscosas sejam continuamente lavadas e removidas de tanto o condensador como do gás não condensável, que alcança a parte superior do casco incandescente, onde, devido à configuração obtida por meio de defletores longitudinais e transversais, o gás é adequadamente resfriado antes de ser sugado pelos compressores. A configuração descrita
15 acima tem importantes vantagens, visto que ela permite que a condensação seja efetuada em um único aparelho e evita a necessidade de qualquer tipo de limpeza durante a inteira duração da operação.

A mistura líquida é enviada para a segunda seção de separação/purificação para a recuperação do monômero vinil-aromático. Em
20 particular, a mistura líquida que escoam para baixo para dentro da parte inferior do casco do condensador, é colocada em áreas específicas e enviada para um tanque horizontal, situado embaixo do condensador, em que as duas fases líquidas, a fase rica em água e aquela rica em hidrocarbonetos, são separadas por decantação. A fase aquosa é enviada para tratamento para remover os
25 traços de hidrocarbonetos e partículas sólidas, enquanto que a fase hidrocarboneto, adequadamente filtrada, é alimentada para a chamada seção de separação/purificação, para a recuperação do monômero vinil-aromático, por exemplo, estireno.

A seção de separação/purificação compreende pelo menos uma

coluna de destilação, mesmo se for preferível operar com três ou quatro colunas de destilação conectadas em série com relação ao fluxo de monômero a ser purificado.

EXEMPLO

5 Um exemplo é provido, com base em uma comparação de dados industriais de uma planta de produção de estireno, que demonstra as vantagens que podem ser obtidas com o sistema de condensação melhorado, com condensação dentro do casco (chamado Planta Melhorada), em comparação com uma planta tradicional, em que a condensação ocorre dentro
10 dos tubos dos dois aparelhos dispostos em série, o primeiro resfriado com ar e o segundo com água (chamada Planta de Referência).

As condições da planta são listadas abaixo.

A planta consiste de uma seção de produção de etilbenzeno em que etileno e benzeno são alimentados na presença de um catalisador baseado
15 em AlCl_3 , em uma pressão de cerca de 0,5 MPa e uma temperatura de 150°C . O efluente da seção de reação é alimentado a uma seção de separação, em que o catalisador baseado em AlCl_3 é separado e, subseqüentemente a uma seção de destilação em que há 3 colunas de bandeja. Na primeira, operando a cerca de 0,6 MPa e uma temperatura de topo de 150°C , o benzeno não reagido é
20 separado e é reciclado para a seção de reação; o produto residual é alimentado a uma segunda coluna operando a 0,25 MPa e uma temperatura de 170°C , onde o produto de topo consiste de etil-benzeno, que é enviado para a subseqüente seção de desidrogenação, com uma taxa de fluxo de 40 t/h. O produto de fundo é alimentado a uma terceira coluna operando em uma
25 pressão de 0,01 MPa e uma temperatura no topo de cerca de 140°C . O produto de topo, consistindo de uma mistura de compostos de benzeno polietilado, predominantemente dietil-benzeno, é reciclado para a seção de reação, enquanto que o fundo forma um subproduto consistindo de produtos de elevada ebulição.

A seção de desidrogenação, a que etil-benzeno parcialmente fresco e parcialmente reciclado é alimentado, consiste de dois reatores diabáticos, situados em série, contendo um catalisador baseado em sais de ferro e potássio. O primeiro reator, a que etil-benzeno
5 é alimentado em forma gasosa na presença de vapor de água, com taxas de fluxo de 60 t/h (etil-benzeno) e 100 t/h (vapor de água) respectivamente, opera em uma temperatura de entrada de cerca de 610°C e uma pressão de cerca de 0,085 MPa. O segundo reator, por outro lado, opera em uma temperatura de entrada de 630°C e uma pressão de
10 entrada de 0,05 MPa. A mistura, deixando o 2o. reator em uma temperatura de 590°C e uma pressão de 0,04 MPa, é resfriada a cerca de 150°C em dois trocadores situados em série, em que o calor é transferido, no primeiro trocador, para a corrente de etilbenzeno, no segundo para o vapor, que são alimentados para o primeiro reator.

15 Na saída do último destes trocadores, os gases de reação são lavados com cerca de 50 t/h de água pulverizada através de uma série de bicos; a água assim injetada vaporiza-se parcialmente, resfriando os gases a cerca de 60°C e permanece parcialmente na fase líquida e refluxa no fundo do tubo. Desta maneira, os gases são lavados, antes de chegarem em um
20 trocador de calor de feixe de tubos, chamado condensador, onde a maior parte deles é condensada, enquanto que a parte não condensável, rica em hidrogênio, é resfriada a cerca de 30°C e comprimida em uma seção adequada. A parte condensada em uma pressão de 0,03 MPa e 55°C escoar por gravidade para dentro de um tanque horizontal, situado embaixo do
25 condensador de feixe de tubos; duas fases são separadas no tanque: a fase predominantemente consistindo de água, que é removida após remoção dos hidrocarbonetos residuais, e a fase hidrocarboneto, rica em estireno, porém ainda contendo etilbenzeno não-reagido e mais baixas concentrações de benzeno, tolueno e produtos de elevada ebulição, chamada mistura

desidrogenada. A corrente de hidrocarboneto, com uma taxa de fluxo de cerca de 58 t/h, é bombeada para a subsequente seção de purificação, consistindo de quatro colunas de destilação. Benzeno e tolueno, formando os subprodutos, são separados na primeira coluna, onde a mistura desidrogenada é alimentada, no topo, em uma pressão de 0,02 MPa e uma temperatura de aproximadamente 55°C. O produto de fundo é alimentado à segunda coluna, em uma pressão de 0,03 MPa e uma temperatura de cerca de 100°C.

Uma corrente rica em etilbenzeno é separada do topo da segunda coluna, operando a 0,01 MPa e 65°C, que, após condensação, é bombeada para a seção de desidrogenação. O produto de fundo da segunda coluna, em uma temperatura de cerca de 90°C, é alimentada para a terceira coluna, de cujo topo a maior parte do estireno é obtida com uma pureza acima de 99,7%, enquanto que o produto de fundo é alimentado para a quarta coluna, onde mais estireno de elevada pureza é obtido no topo e uma corrente de produtos de elevada ebulição, com uma pequena quantidade de estireno residual, formando um subproduto refugo, é obtida no fundo.

Na planta descrita acima, o condensador do efluente da seção de desidrogenação era originalmente do tipo com condensação dentro do tubo e fluido de resfriamento externamente, seguido por um menor pós-condensador. Esta condição é a seguir chamada “Planta de Referência”.

O condensador foi então modificado, como descrito acima, e a condensação foi realizada dentro do casco de um único trocador, em que os gases penetram pela parte inferior do casco e onde a condensação ocorre com um refluxo misto e configuração de equilíbrio. Esta situação é referida abaixo como “Planta Melhorada”.

Na tabela abaixo vários parâmetros de funcionamento da planta descrita acima são comparados, antes e após realizar a modificação

objeto da presente invenção, com variações no tempo de realização, após mudar o catalisador de desidrogenação. Os parâmetros comparados são os seguintes:

- 5 1. pressão na entrada do condensador, medida a jusante da seção de desidrogenação de etil-benzeno, etapa (d), antes da entrada para a seção de condensação/separação, etapa (e), expressa em uma forma relativa com relação à estimativa inicial, isto é, aquela que é medida com uma planta completamente limpa e catalisador fresco;
- 10 2. capacidade da planta, medida pela taxa de fluxo da corrente de estireno produzido, expressa em uma estimativa relativa com relação à forma inicial, isto é, aquela que é medida com uma planta completamente limpa e catalisador fresco;
- 15 3. variação no consumo específico da matéria prima, expressa como kg de etilbenzeno necessário para produzir 0,907 t de estireno, obtida como uma relação entre a medição da taxa de fluxo da corrente deixando a seção de produção de etilbenzeno, medido em kg/h, e a taxa de fluxo da corrente de estireno, medida em t/h; o valor da tabela é expresso como a diferença entre o valor por mês de operação considerado e o valor inicial, isto é, aquele medido com uma planta completamente limpa e catalisador fresco. Para um
20 melhor entendimento deste parâmetro, deve ser considerado que ele é influenciado não somente pela pressão (quanto maior a pressão, mais baixa a seletividade e, conseqüentemente, maior o consumo específico do etilbenzeno), porém também pelo envelhecimento do
25 catalisador, que prejudica os desempenhos. O envelhecimento depende do tempo que o catalisador gastou sob condições de elevada temperatura e em contato com venenos derivando da corrente de reagente.

TABELA

Vida	Pressão Condensador	Potencialidade	Variação de Consumo
------	---------------------	----------------	---------------------

Catalisador	(%)		Relativa (%)		Específica (%)	
	Planta Referência	Planta Melhorada	Planta Referência	Planta Melhorada	Planta Referência	Planta Melhorada
0	100	100	100	100	0	100
2	101	100	100	100	0,2	0,1
4	103	100	100	100	0,9	0,3
6	107	100	99	100	1,9	0,6
8	113	101	99	100	3,5	1,1
10	120	101	98	99	5,4	1,7
12	128	101	97	99	7,8	2,4
14	138	102	96	99	10,6	3,3
16	150	102	94	98	13,8	4,3
18	<u>100(*)</u>	103	<u>98(*)</u>	98	<u>4,9(*)</u>	5,4
20	101	103	98	98	6,2	6,7
22	103	104	98	97	7,9	8,1
24	107	105	97	97	10	9,6
26	113	106	97	96	12,6	11,3
28	120	107	96	95	15,7	13,1
30	128	108	95	95	19,1	15,1
32	138	109	94	94	23	17,1
34	150	110	93	93	27,3	19,3

(*) A Planta de Referência, com um condensador tradicional, realiza uma paralisação para limpeza a meio caminho através da vida útil do catalisador. A paralisação da planta, que dura cerca de 10 dias, implica em uma perda de produção e custos adicionais, para as operações tanto de paralisação como operações de reativação e manutenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção e purificação de monômeros vinil-aromáticos, caracterizado pelo fato de compreender:

- 5 a) alimentar uma corrente consistindo de um hidrocarboneto aromático, junto com uma corrente essencialmente consistindo de uma olefina C₂-C₃, a uma seção de alquilação;
- b) alimentar o produto de reação vindo da seção de alquilação a uma primeira seção de separação;
- 10 c) descarregar da primeira seção de separação uma primeira corrente consistindo de hidrocarboneto aromático não-reagido, que é reciclado para a seção de alquilação, uma segunda corrente essencialmente consistindo de hidrocarboneto aromático mono-alquilado, uma terceira corrente essencialmente consistindo de hidrocarbonetos aromáticos dialquilados, enviada para uma seção
- 15 de transalquilação, e uma quarta corrente essencialmente consistindo de uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos polialquilados;
- d) alimentar a segunda corrente da etapa (c) para uma seção de desidrogenação;
- 20 e) alimentar o produto de reação vindo da seção de desidrogenação a uma segunda seção de separação/purificação, compreendendo pelo menos uma coluna de destilação;
- f) descarregar uma corrente, consistindo do monômero vinil-aromático, com uma pureza acima de 99,7% em peso, do topo de
- 25 dita pelo menos uma coluna de destilação, em que:
- após um primeiro resfriamento com recuperação de calor, o gás deixando a etapa de desidrogenação, após lavagem com água pulverizada, é alimentado e condensado dentro do casco de um trocador de calor de feixe de tubos mantido vertical ou

horizontal, em cujos tubos um fluido de resfriamento flui;

- a alimentação de gás é realizada da parte inferior do trocador, com o líquido derivando da condensação, que refluxa e deixa o trocador, total ou parcialmente, ainda da parte inferior do casco e é enviado para a segunda seção de separação/purificação (e);
- os possíveis gás e substâncias não-condensadas deixam o casco da parte superior do trocador.

5
10
15
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o gás deixando o condensador ser enviado para uma outra etapa de resfriamento adicional em um outro trocador de calor (pós-condensador), mantida vertical ou horizontal, onde o gás entra em contato com o feixe de tubos da camada inferior do trocador, enquanto que o líquido derivando da condensação de parte do gás, isto é, introduzido especificamente na parte superior do casco, deixa total ou parcialmente a parte inferior do casco e é enviado para (e), os possíveis gás e substâncias não-condensadas deixando o casco do trocador por sua parte superior.

20
25
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o gás deixando o condensador ou pós-condensador ser sugado por um compressor, que aumenta sua pressão e o envia para outro resfriamento e condensação para o casco de um ou mais trocadores de calor vertical ou horizontal, situados em série ou em paralelo, em cujos tubos um fluido de resfriamento flui, em que o gás entra em contato com o feixe de tubos da parte inferior do trocador, enquanto que o líquido derivando do condensador ou parte do gás, isto é, introduzido especificamente na parte superior do casco, total ou parcialmente deixa a parte inferior do casco e é enviado para (e), os possíveis gás e substâncias não-condensadas deixando o casco do trocador por sua parte superior.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3,

caracterizado pelo fato de o hidrocarboneto aromático, alimentado à seção de alquilação, consiste de benzeno de tipo de refinaria, enquanto que a corrente olefínica consiste de etileno ou propileno de tipo de refinaria.

5 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de a corrente olefínica consistir de etileno.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de as correntes aromática e olefínica serem alimentadas à unidade de alquilação, a fim de terem-se relações molares aromáticas/olefínicas variando de 1,8 a 50.

10 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de a reação de alquilação ocorrer na presença de catalisadores selecionados de tricloreto de alumínio, sólidos cristalinos porosos sintéticos e naturais, baseados em silício e alumínio, em que a relação atômica de silício/alumínio varia de 5/1 a 200/1 e os zeólitos sintéticos do grupo ZSM, em que a relação atômica de silício/alumínio varia de 15 20/1 a 200/1.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de a reação de alquilação ser realizada em uma temperatura variando de 50 a 450°C.

20 9. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o catalisador consistir de tricloreto de alumínio e a temperatura variar de 100 a 200°C.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de a reação de alquilação ser realizada em 25 uma pressão variando de 0,3 a 6 MPa.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de a corrente aromática deixando o reator de alquilação ser alimentada a um sistema de separação consistindo de uma série de pelo menos três colunas de destilação, para a recuperação do

composto aromático substituído por monoalquila, a ser enviado à unidade de desidrogenação.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de a reação de desidrogenação catalítica ocorrer em um reator de leito fluido, em uma temperatura variando de 450 a 700°C e uma pressão variando de 0,01 MPa a 0,3 MPa, na presença de um catalisador selecionado de um ou mais dos seguintes metais: gálio, cromo, ferro, estanho, manganês suportado por alumina modificada com 0,05 – 5% em peso de sílica.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes de 1 a 11, caracterizado pelo fato de a reação de desidrogenação catalítica ocorrer em um reator de leito fixo, em uma temperatura variando de 500 a 700°C e uma pressão variando de 0,01 MPa a 0,15 MPa, na presença de um catalisador baseado em óxido de ferro e carbonato de potássio.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de a segunda seção de separação/purificação compreender três ou quatro colunas de destilação conectadas em série com relação ao fluxo de monômero a ser purificado.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de o trocador de calor ser mantido horizontal e o fluido de resfriamento ser água.

RESUMO**“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE MONÔMEROS VINIL-AROMÁTICOS”**

5 Processo para a produção de monômeros aril-aromáticos, que
compreende: a) alimentar uma corrente aromática e uma corrente olefínica
para alquilação; b) alimentar o produto de reação vindo da seção de alquilação
a uma primeira seção de separação; c) recuperar o hidrocarboneto aromático
mono-alquilado da primeira seção de separação; d) alimentar o produto
aromático mono-alquilado a uma seção de desidrogenação; e) resfriar e
10 condensar os gases de reação do casco de um ou mais trocadores de calor; f)
alimentar o produto de reação vindo da seção de desidrogenação a uma
segunda seção de separação; g) recuperar a corrente de monômero vinil-
aromático.