

## TECNOLOGÍAS PARA LA OBTENCIÓN DEL MONÓMERO ESTIRENO

Yeiraly Gómez\*, Natasha Tellería, Samuel Villanueva, Magaly Henríquez

<sup>1</sup> Centro Nacional de Tecnología Química, Gerencia de Proyectos de I+D+i, Coordinación de Manufactura y Valorización de la Materia Prima. Complejo Tecnológico Simón Rodríguez. Base Aérea Generalísimo Francisco de Miranda, La Carlota, Caracas, Venezuela. Código Postal 1064. Tel.: +58-0416-6327970. 0212-238-7984

[\\*publicacionesgpidi.cntq@gmail.com](mailto:publicacionesgpidi.cntq@gmail.com)

### RESUMEN

Se determinó a través de levantamiento bibliométrico y patentométrico las tecnologías empleadas a nivel mundial para la producción del monómero estireno. La búsqueda se realizó en las plataformas PatentInspiration y Web of Science (WoS) y los resultados fueron recuperados para el periodo 1998 – 2018. Se observó que los procesos de deshidrogenación, alquilación y oxideshidrogenación son los más utilizados y cuentan con 92 solicitudes y concesiones de patentes respectivamente a nivel mundial. De ellas resaltó la deshidrogenación, liderada por Estados Unidos en los años 1940-1990 y actualmente por China.

*Palabras Clave: monómero estireno, petróleo, selección de tecnologías*

### ABSTRACT

The technologies used worldwide for the production of the styrene monomer were determined through bibliometric and patentedometric surveys. The search was carried out on the PatentInspiration and Web of Science (WoS) platforms and the results were recovered for the period 1998-2018. It was observed that the processes of dehydrogenation, alkylation and oxydehydrogenation are the most used and have 92 applications and concessions of patents respectively worldwide. Of these, dehydrogenation was highlighted, led by the United States in the years 1940-1990 and currently by China.

*Keywords: styrene monomer, petroleum, technology selection*

### INTRODUCCIÓN

El estireno es un hidrocarburo aromático obtenido de la refinación del petróleo, proveniente de la línea del gas natural; se obtiene comúnmente produciendo etilbenceno mediante la alquilación de benceno y luego se deshidrogena para producir el monómero.

Fue sintetizado por primera vez durante la segunda guerra mundial con la intención de lograr generar una materia prima capaz de sintetizar numerosos productos, entre ellos cauchos sintéticos, cintas adhesivas, fibras de vidrios y tuberías plásticas. Actualmente, es considerado como uno de los intermediarios químicos de mayor valor comercial y gran consumo en la sociedad, debido que es partícipe en la fabricación de numerosos productos plásticos, los cuales

protagonizan de manera silenciosa nuestra vida cotidiana a través de las más variadas gamas de artículos

La finalidad de esta investigación es identificar las tecnologías a nivel mundial para la obtención del estireno, así como la tendencia de las empresas y países líderes en publicaciones académicas y de patentes, mediante el levantamiento de información bibliométrica y patentométrica. Por ello es necesario conocer toda la línea de obtención y refinación del petróleo que conlleva a la generación del monómero estireno. Cabe destacar que Venezuela, es un país petrolero con grandes reservas de crudo y complejos petroquímicos; cuenta con centros de investigación capaces de promover el desarrollo de la tecnología necesaria para la manufactura del estireno.

## METODOLOGÍA

Se plantearon un conjunto de palabras clave que englobaran la investigación sobre la síntesis del monómero estireno, empleando como apoyo la plataforma de búsqueda Carrot2. Luego se procedió a diseñar un conjunto de ecuaciones de búsqueda, construidas a partir de las palabras clave obtenidas, acopladas con operadores booleanos (AND, OR, NOT). Englobando la investigación en la síntesis del estireno, las materias primas comúnmente empleadas y la tecnología con mayor tendencia en la producción del monómero. Finalmente, las ecuaciones fueron introducidas en diferentes plataformas, siendo seleccionada PatentInspiration, donde se aplicaron una serie de filtros o herramientas para la obtención de resultados más definidos y específicos (Tabla 1).

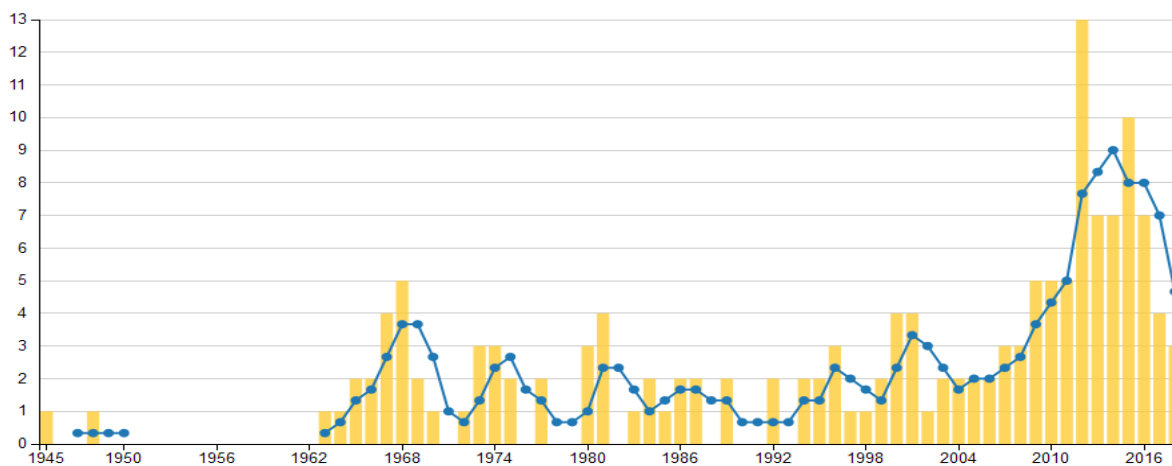
**Tabla 1.** Parámetros empleados en el levantamiento de información patentométrica. Periodo 1997-2018.

ECUACIÓN DE BÚSQUEDA	<i>ethylbenzene and styrene</i>	
	FILTROS	RESULTADOS
<b>Campo</b>	Title (Titulo)	
<b>Periodo</b>	1997-2018 (Periodo de patente concedida)	92
<b>Patente</b>	Uno por familia de patentes concedidas	
<b>Códigos ICP</b>	NOT (B01J23/887, B01J23/745, B01J23/888, B01J21/06, C07C7/04, C07C5/02, B01J23/78, B01J23/83, C07C7/06, B01J31/02, C07C1/207, B01J23/22, B01F3/02, C07C2/84, C02F17/42, B01J23/38, C07D303/04, B01J23/26, C07C15/16, C10G57/00, B01J23/94, B01J21/00, B01J23/10, B01J29/44, C01B32/50, C07C2/88B, B01J23/889, B01J23/63, B01D53/047, B01j29/80)	26

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Existen numerosos procesos que emplean el etilbenceno como materia prima para la obtención del estireno [3], debido a su versatilidad como materia prima varios países han desarrollado innovaciones en cuanto a procesos de producción. China es el país con el mayor número de patentes concedidas, 54 en total en los últimos veinte años, seguida por Estados Unidos con 15 patentes. Como es de esperar, estos países son líderes en el campo de la petroquímica a nivel mundial

En la Figura 1 se observa gráficamente la variación en la conseción de patentes por año desde 1945 hasta el primer semestre de 2018, siendo el año 2012 el mas destacado con el mayor número de patentes concedidas. Al culminar la II Guerra Mundial, Estados Unidos. Al culminar la guerra, Estados Unidos se convierte en la mayor potencia en la industria petroquímica e impulsa el desarrollo de la tecnología de deshidrogenación adiabática del etilbenceno [1]; presentando interés sobre la obtención del monómero desde el año 1964, la empresas norteamericanas enfrentaron regulación de precios energéticos y reglamentos ambientales más estrictos, por lo tanto, se centraron en renovar sus plantas más antiguas para reducir el consumo de energía, ejecutar la producción de estireno con un proceso más eficiente y mantener la competitividad en el mercado [1]. A partir de 1997 se observa un crecimiento continuo en el patentamiento sobre la obtención del estireno, liderizado por China y otros países asiáticos como Corea del Sur y Taiwan, consecuencia del costo relativamente bajo de la energía y la alimentación (etileno), presentando una clara ventaja en el costo variable de operación y aumentando sus capacidades de producción. Actualmente China es el líder en la industria de la petroquímica, en el año 2007 se observa un crecimiento consecutivo debido a la participación activa de las empresas americanas en conjunto con las asiáticas.



**Figura 1.** Patentes concedidas sobre las tecnologías empleadas para la obtención del estireno

Varias tecnologías se han desarrollado para la síntesis del monómero; desde la cloración de la cadena del etilbenceno e hidrólisis, dimerización de etilbenceno seguida de desproporción, oxidación del etilbenceno, deshidrogenación, entre otras [2]. Los requerimientos de efectividad,

alta pureza del producto, incremento del volumen de producción y economía de inversión, provocaron la evolución de los procesos empleados a nivel mundial. Actualmente la tecnología predominante es la Deshidrogenación Catalítica [3], ocupando el primer lugar con 73,3% de patentes publicadas, seguida por la alquilación de tolueno (14,44%) y deshidrogenación oxidativa (6%) también conocida como oxideshidrogenación.

La evolución de las patentes de las tres tecnologías es relevante, siendo la primera la más predominante. Por ello la ecuación de búsqueda empleada incluía la materia prima principal (etilbenceno) y el producto principal (estireno), abarcando todas las tecnologías patentadas posibles y así estudiar su evolución, influencia y aplicabilidad

## 1. Deshidrogenación Catalítica

Es una reacción endotérmica, involucra el empleo de temperaturas superiores a los 600°C, una gran cantidad de vapor de agua y catalizadores; mediante el cual se producen compuestos insaturados. Es utilizado con frecuencia en las refinerías y en la industria petroquímica [4]. Es un proceso muy empleado para producir estireno (SM) e hidrógeno y como productos secundarios generan benceno, tolueno y algunos compuestos ligeros. En la actualidad casi el 90% del estireno producido a nivel mundial, es mediante la deshidrogenación del etilbenceno. Numerosas empresas han destacado por patentar en esta técnica.

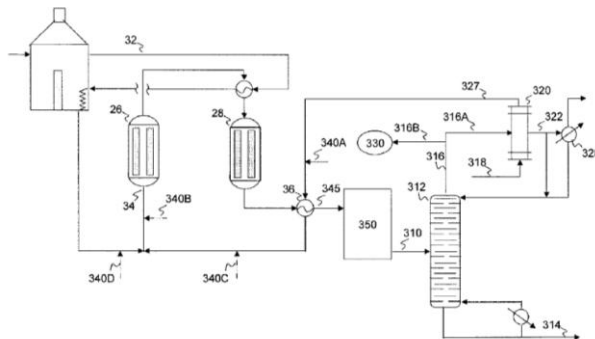
La patente US9783466B2 [5] “Planta de deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno y proceso relativo” (2017) está enfocada en la demanda de mejorar continuamente la eficiencia energética de las plantas de deshidrogenación, empleando cantidades reducidas de vapor, para lo cual es necesario aumentar significativamente su temperatura, considerando no sobrepasar los límites permitidos para los materiales de construcción disponibles. Para las tuberías y equipos de plantas, la temperatura límite promedio es de 900 °C, mientras que los tubos radiantes de horno de sobrecalentamiento de vapor, que poseen dimensiones más pequeñas, no pueden superar los 110 °C.

Para las plantas, se requiere proporcionar un reactor de deshidrogenación y una corriente de alimentación. Por lo tanto, es necesario añadir al menos una unidad de calentamiento directo (DHU) a cada unidad de deshidrogenación nueva o existente que tenga recalentador. El DHU y el recalentador funcionan paralelamente y se disponen antes o después de al menos, un reactor. Se desvía entre 0,5% y 85% de un efluente del reactor a la DHU y el resto se envía al recalentador, garantizando la alimentación de corrientes pre-calentadas a los reactores posteriores. La recirculación de los humos del reactor se traduce en un ahorro importante de energía.

En otro caso la patente US8350109B2 [6], “Producción de estireno a partir de etilbenceno utilizando vaporización azeotrópica y bajas relaciones globales de agua a etilbenceno” (2013), concedida a la empresa Lummus Tchnology, pionera en el desarrollo de tecnologías para la obtención de estireno, se enfoca en la producción de estireno a partir de etilbenceno utilizando vaporización azeotrópica y bajas relaciones globales de agua y etilbenceno.

La patente está directamente relacionada con un método para recuperar el calor durante el proceso. En la siguiente Figura 2, se muestra el diagrama de flujo del proceso simplificado para la recuperación de calor azeotrópico, similar a la patente US4628136 que refleja un método para recuperar el calor contenido en la cabeza del separador de etilbenceno/ monómero de estireno

(EB/SM) usando esta corriente para hervir una mezcla azeotrópica de etilbenceno y agua, una vez vaporizada, se transfiere al sistema de reacción donde tiene lugar la deshidrogenación de etilbenceno a estireno.



**Figura 2.** Diagrama de flujo para la deshidrogenación del etilbenceno. Patente US8350109B2

La patente US7459132B2 [7] “Aparato para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno” (2008) de la empresa Fina Technology, dedicada a la producción y comercialización de productos petroquímicos, describe un aparato para mejorar la vida y eficacia del catalizador de lecho fluidizado, que participa en la reacción de eliminación de hidrógeno del radical etilo en el anillo bencénico para formar la molécula de estireno. El catalizador empleado fue óxido de hierro a temperaturas elevadas en el intervalo de aproximadamente 1000 °F y a una presión de 10 a 20 PSI.

Además, el proceso comprende realizar simulaciones de flujo de fluido usando las condiciones reales del reactor. Durante la simulación, se agregan deflectores en la superficie de reacción externa del reactor para mejorar el flujo simulado y reducir la velocidad en las regiones de mayor caudal en el reactor. Algunas patentes añaden al menos dos deflectores a la mitad superior del reactor para permitir un flujo más uniforme a través del reactor. En pocas palabras, la invención presenta un proceso que permite la modificación de reactores existentes sin desmontar el reactor.

En el caso de las empresas Chinas, se destaca SINOPEC, considerada la principal empresa global petroquímica en toda China y la segunda a nivel mundial. Destacan por patentar empresas e instituciones filiales como Shanghai Res Inst Petrochemical, China Petroleum & Chemical, Shandong Qilu Petrochemical, Univ East China Science & Tech, Huadong Science & Engineering, entre otras.

La patente CN103664497B [8] “Método para producir estireno empleando deshidrogenación catalítica de etilbenceno” (2015), de la empresa SINOPEC, propone la alimentación de etilbenceno en dos corrientes. La primera corriente de vapor entra en el primer reactor de deshidrogenación de etilbenceno, generando un primer gas de salida que se mezcla con la segunda corriente en un segundo reactor de deshidrogenación de etilbenceno; variándose la relación másica de alimentación de etilbenceno de 0,2 a 0,6. Lográndose una reducción del consumo de energía, mientras que se mantiene una alta conversión.

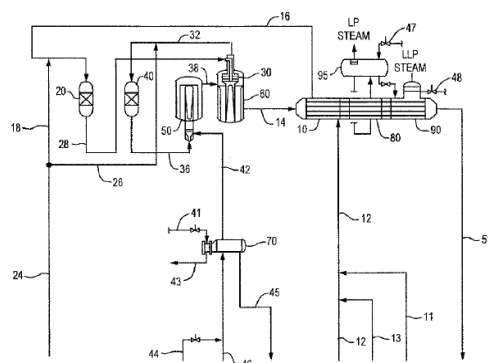
## 2. Deshidrogenación Oxidativa

### SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.  
 Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053  
 Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>

Las reacciones de deshidrogenación directa presentan problemas de requerimiento de altas temperaturas para la reacción, craqueo excesivo y deposición de coque, razón por la cual, se han realizado esfuerzos para sustituirlas por la deshidrogenación oxidativa [4]. Este tratamiento ofrece la posibilidad de producir estireno empleando diferentes oxidantes y permite trabajar a temperaturas más bajas debido a la exotermicidad de la reacción. El oxígeno es uno de los oxidantes más comunes, se encarga de convertir los hidrocarburos en olefinas con formación simultánea de agua, en presencia de catalizadores.

La patente US7964765B2 [9], “Proceso de monómero de estireno basado en la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno utilizando CO<sub>2</sub> como un oxidante blando” (2011). El CO<sub>2</sub> es empleado como el diluyente de reacción en uno o más reactores de deshidrogenación y suministra el calor requerido para la reacción endotérmica del etilbenceno para obtención del estireno. El proceso general en la deshidrogenación oxidativa ocurre en dos etapas simultáneas: a) deshidrogenación directa del etilbenceno a monómero estireno sobre un catalizador usando calor proporcionado por el dióxido de carbono y b) la deshidrogenación oxidativa del etilbenceno con el oxidante, en este caso, dióxido de carbono para formar monómero (Ver Figura 3)



**Figura 3.** Conversión de etilbenceno en monómero de estireno mediante deshidrogenación oxidativa y la regeneración de gas de reciclado por oxidación de monóxido de carbono e hidrógeno. Patente US7964765B2 [9]

Para el caso de la deshidrogenación directa, proceso común para la obtención del estireno, el exceso de vapor sobrecalentado cerca de 800 °C se combina con etilbenceno en un reactor adiabático de baja presión que contiene un catalizador de óxido de hierro promovido por potasio, con una temperatura de reacción entre 600 – 650 °C y 40 – 80 KPa de presión. El vapor también proporciona el calor para impulsar la reacción de deshidrogenación, que es altamente endotérmica, y disminuye la formación de coque sobre el catalizador del reactor por gasificación con vapor. La eliminación de hidrógeno del proceso desplaza el equilibrio de la reacción en la unidad de deshidrogenación para aumentar sustancialmente las conversiones EB de un solo paso mientras se mantiene una alta selectividad del monómero de estireno.

Otra patente publicada por la empresa Lummus Technology, US2012294776A1 [10], “Combinado de dióxido de carbono y proceso de oxígeno para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno” (2014). La publicación destaca el empleo de un reactor de oxideshidrogenación, que no es más que un reactor de deshidrogenación asistido por membrana específica de oxígeno. La alimentación de dióxido de carbono puede ser suministrada por

dióxido de carbono reciclado desde el gas de salida del sistema de deshidrogenación.

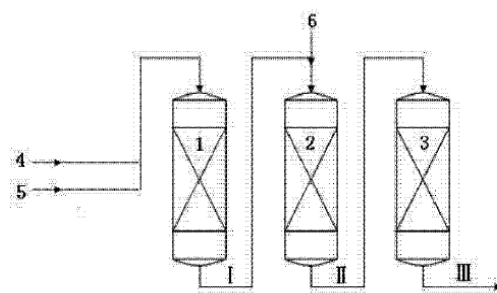
En otro proceso descrito en la patente, los reactores pueden estar conectados en serie con recalentamiento por intercambio de calor o en un horno. Parte del calor requerido para el proceso también se puede proporcionar directamente dentro del (de los) oxidante (s) mediante reacciones exotérmicas con  $O_2$  o indirectamente mediante la inyección de gas calentado por reacciones de oxidación exotérmicas. La reacción de deshidrogenación global puede ajustarse alterando las cantidades de dióxido de carbono y oxígeno para variar el sistema de reacción global entre ligeramente endotérmico y ligeramente exotérmico.

### 3. Alquilación de Tolueno

Durante este proceso, el tolueno es selectivamente convertido en xileno o una mezcla de estireno y etilbenceno. La alquilación de la cadena lateral ocurre sobre catalizadores con propiedades básicas como zeolitas X y Y intercambiadas con cationes alcalinos,  $MgO-TiO_2$   $TiO_2$ . La reacción es llevada a cabo con metanol, donde el tolueno es convertido tanto en estireno como en etilbenceno. (Junior et al, 1998) [11]. Es un proceso enfocado principalmente en la formación de etilbenceno.

La patente CN103664485B [12] de la empresa SINOPEC relacionada al “método para producir etilbenceno y estireno a través de la alquilación lateral de tolueno y metanol” (2016). Emplea una reacción de síntesis catalítica en etapas múltiples de metanol con alimentación de etilbenceno, estireno. (Ver Figura 4)

El proceso involucra el uso de reactores que incluyen una zona de reacción de oxidación para la obtención de los diversos productos: 1) Tolueno y la primera parte de metanol entran en una primera área de reacción y entran en contacto con un catalizador para generar un flujo de material I (formaldehído y agua). 2) El flujo de material I y la segunda parte de metanol, alimentan una segunda área de reacción, donde entran en contacto con un catalizador generando un flujo de material II (formaldehído e hidrógeno). 3) Finalmente el flujo de material II ingresa al área de reacción III y entra en contacto con un catalizador para generar un flujo de material III que contiene etilbenceno y estireno.



**Figura 4.** Esquema de reacción de la presente invención. Patente CN103664485A [12].

## CONCLUSIONES

Existen tres tecnologías empleadas para la obtención del estireno: Deshidrogenación catalítica, Deshidrogenación Oxidativa y Alquilación. Siendo la deshidrogenación catalítica del etilbenceno la más aplicada y desarrollada a nivel mundial desde la segunda guerra mundial para la obtención del estireno. Debido a los diversas desventajas que puede presentar el proceso anterior nació la

tecnología de deshidrogenación oxidativa, proceso empleado en etapas junto con oxidantes para la formación del monómero, es una técnica que aún no se aplicado industrialmente pero puede generar una gran variedad de subproductos. En el campo de la petroquímica, China es el líder en el mercado a nivel mundial, específicamente la empresa SINOPEC, pero Estados Unidos es el líder en el desarrollo de la tecnología Deshidrogenación. Las empresas más destacadas son Fina Technology (EEUU), Lummus Technology (EEUU) y Versalis (Italia).

## REFERENCIAS

- [1] Meyers Robert. (2008). Manual de Procesos de Producción de Petroquímicos. Manuales McGraw-Hill. Tomo I. Colombia
- [2] Causado, R., Muñoz R. y Barbosa A.(2013) Deshidrogenación Catalítica del Etilbenceno a Estireno. Revista Científica Guillermo de Ockham. Volumen 11, número 1. pp.79-95. Universidad de San Buenaventura. Calí, Colombia
- [3] Gómez Yeiraly (2018). Estudio de Tendencia sobre los Procesos de Obtención del monómero Estireno. Centro Nacional de Tecnologías Químicas. Caracas. Venezuela
- [4] Fandiño Miguel y Guaran, Nury (2007). Estudio de la Deshidrogenación Oxidativa Anaerobica de N-Butano sobre catalizadores de óxidos de Vanadio y Magnesio Másicos y Soportados usando un reactor Integral. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Venezuela
- [5] US9783466B2.(2017). Planta de Deshidrogenación de Etilbenceno para la Producción de Estireno y Relativo Proceso. Versalis S.p.A. Italia
- [6] US8350109B2. (2013). Producción de estireno a partir de etilbenceno utilizando vaporización azeotrópica y bajas relaciones globales de agua a etilbenceno. Lummus Technology. Estados Unidos
- [7] US7459132B2. (2008). Aparato para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno. Fina Technology. Estados Unidos.
- [8] CN103664497B. (2015). Método para producir estireno empleando deshidrogenación catalítica de etilbenceno. SINOPEC. China
- [9] US7964765B2. (2011). Proceso de monómero de estireno basado en la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno utilizando CO<sub>2</sub> como un oxidante blando. Lummus Technology. Estados Unidos.
- [10] US2012294776A1. (2012). Combinado de dióxido de carbono y proceso de oxígeno para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno. Lummus Technology. Estados Unidos.
- [11] Junior, H., Sena, J., Da Costa S., y Netto-Ferreira, J. (1998). Influencia de Modificaciones en la Estructura de las Zeolitas para la Alquilación del Tolueno en Metanol. Universidad Federal Rural de Río de Janeiro. Depto. De Tecnología Química, Depto. De Química. Brasil
- [12] CN103664485B. (2016). Método para producir etilbenceno y estireno a través de la alquilación lateral de tolueno y metanol. SINOPEC. China.