

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 166**

51 Int. Cl.:

**C07C 5/03** (2006.01)

**C07C 5/09** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2004 E 04779264 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **31.05.2006 EP 1660418**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación selectiva de fenilacetileno**

30 Prioridad:

**31.07.2003 US 631687**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**23.01.2013**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)**

**Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**MERRILL, JAMES, T.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 394 166 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la hidrogenación selectiva de fenilacetileno

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a la hidrogenación selectiva de contaminantes fenilacetileno en acopios de suministro de estireno y, más en particular, a la hidrogenación selectiva de tales contaminantes fenilacetileno en presencia de un catalizador de hidrogenación basado en cobre en condiciones relativamente altas de temperatura y presión.

**Antecedentes de la invención**

10 El fenilacetileno está presente en corrientes de monómero de estireno como contaminante indeseado. Las corrientes de monómero de estireno, que pueden incluir además de estireno varios estirenos sustituidos, tales como alfa-metilestireno y estirenos de anillo sustituido con alquilo, se forman por deshidrogenación del correspondiente alquilbenceno, tal como etilbenceno, formándose los correspondientes monómeros vinilaromáticos, tales como estireno en el caso de etilbenceno. Se produce una indeseable reacción secundaria en tales procesos de deshidrogenación cuando el etilbenceno se somete a una reacción severa de deshidrogenación para producir fenilacetileno. Si bien el etilbenceno, normalmente común en la corriente de producto de estireno resultante puede ser eliminado fácilmente por destilación, la destilación fraccionada de fenilacetileno y estireno sólo se puede realizar con dificultad.

20 Con el fin de proporcionar una corriente de monómero de estireno purificado para uso en reacciones de polimerización, es práctica convencional hidrogenar selectivamente el fenilacetileno en presencia del correspondiente monómero de estireno. En tales procesos de reducción se pueden usar dos tipos de catalizador. Un tipo de catalizador, tal como el dado a conocer en la patente U.S. nº. 5.156.817, expedida a Butler y otros, y en la publicación de la solicitud de patente europea nº. 584.054 también a Butler y otros, implica la hidrogenación selectiva de fenilacetileno con un catalizador de paladio sobre soporte de alúmina. El catalizador de paladio es muy eficaz y permite realizar la reacción de hidrogenación en condiciones de temperatura relativamente altas, de aproximadamente 65,5°C, y también condiciones de presión sustancialmente elevadas, de aproximadamente 0,4-0,48 MPa. Otro catalizador usado en la hidrogenación selectiva de fenilacetileno se da a conocer en la patente U.S. nº. 4.822.936, expedida a Maurer y otros. Aquí el catalizador empleado es cobre reducido sobre soporte de alúmina gamma. Si bien el procedimiento de Maurer y otros tiene la ventaja de un catalizador menos caro que el catalizador de paladio usado en el procedimiento de Butler y otros, también requiere condiciones de temperatura relativamente modesta así como condiciones de presión relativamente bajas. A este respecto, si bien Maurer da a conocer una temperatura de hidrogenación inferior a 200°C, preferiblemente en el intervalo de 5°C a aproximadamente 100°C, el procedimiento de Maurer preferiblemente se limita a una temperatura de hidrogenación de menos de 35°C. Incluso a esta temperatura relativamente baja, el procedimiento de Maurer requiere que la reacción de hidrogenación se realice en condiciones de presión ambiental o próximas a ella con una presión máxima limitada a 0,07 MPa, esto es, a menos de 1,75 kg/cm<sup>2</sup> (0,17 MPa).

**Sumario de la invención**

40 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la reducción de un contaminante fenilacetileno en presencia de un monómero de estireno. Al realizar la invención, se suministra a un reactor de hidrogenación una corriente de monómero de estireno que contiene una cantidad minoritaria de fenilacetileno. También se suministra al reactor de hidrogenación un gas de hidrogenación que comprende hidrógeno. Dentro del reactor de hidrogenación la corriente de monómero de estireno y el hidrógeno se ponen en contacto con un lecho de catalizador que contiene un catalizador de hidrogenación que comprende un compuesto de cobre reducido sobre un soporte de alúmina theta. El reactor de hidrogenación se hace funcionar a una temperatura de como mínimo 60°C y una presión de como mínimo 0,21 MPa para hidrogenar fenilacetileno para producir estireno. Del reactor de hidrogenación se recupera un producto que tiene un contenido sustancialmente reducido de fenilacetileno y un contenido acrecentado de estireno. Preferiblemente, la hidrogenación selectiva de fenilacetileno en el reactor es eficaz para convertir en estireno al menos 60% del fenilacetileno de la corriente de monómero de estireno. Preferiblemente, el reactor de hidrogenación funciona a una presión dentro del intervalo de 0,31 a 1,03 MPa a una temperatura en el intervalo de 60 a 80°C. También se prefiere que el componente de hidrogenación comprenda una mezcla de nitrógeno e hidrógeno en una relación molar de hidrógeno a nitrógeno dentro del intervalo de 0,2-2,0.

**Breve descripción de los dibujos**

55 La Fig. 1 es un gráfico que ilustra la conversión de fenilacetileno para un sistema de catalizador que comprende un catalizador basado en paladio y un sistema de catalizador que comprende cobre sobre un soporte de alúmina theta de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 2 es una ilustración esquemática de un reactor multietapa de corriente ascendente adecuado para uso en la

práctica de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

5 Como se ha indicado previamente, en la hidrogenación de fenilacetileno en presencia de monómero de estireno se han empleado catalizadores basados en paladio y catalizadores basados en cobre. La presente invención se describirá respecto a fenilacetileno y estireno. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que la invención puede realizarse con fenilacetilenos sustituidos en presencia de los correspondientes monómeros de estireno sustituido. Tales pares de fenilacetileno y estireno incluyen viniltolueno y tolacetileno, divinilbenceno y vinilacetileno.

10 El procedimiento de reducción de fenilacetileno descrito en la patente antes mencionada expedida a Butler y otros implica el uso de un catalizador de paladio que se puede emplear en condiciones de hidrogenación relativamente severas para conseguir un contenido de fenilacetileno muy bajo en el producto resultante. Si bien esto es muy deseable, estos catalizadores de paladio son relativamente caros. El procedimiento de Maurer y otros mencionado ofrece la ventaja de un catalizador relativamente barato pero también requiere condiciones de temperatura y presión relativamente bajas. Incluso cuando la temperatura se limita a 35°C, como en la realización preferente del procedimiento de Maurer y otros, este procedimiento requiere que la presión en un reactor de hidrogenación se limite a la atmosférica o sea próxima a la atmosférica.

15 La presente invención transcurre de manera contraria a la de los postulados de la técnica anterior empleando un catalizador de hidrogenación relativamente barato, basado en cobre, permitiendo operar en condiciones relativamente altas de temperatura y presión, por ejemplo, temperaturas de hasta aproximadamente 65° o 70°C, con presiones de varias atmósferas, por ejemplo, más específicamente, de 0,41-0,48 MPa. El catalizador basado en cobre empleado en la presente invención puede obtenerse por reducción de un compuesto de cobre análogamente a lo descrito en la patente de Maurer, con la importante diferencia de que el cobre está soportado por alúmina theta y no en alúmina gamma como se requiere en la patente de Maurer y otros.

20 El catalizador de cobre soportado por alúmina theta empleado en la presente invención se puede preparar por cualquier técnica adecuada. Típicamente, el catalizador se prepara por depósito de una sal de cobre u óxido de cobre sobre un soporte de alúmina theta, a lo que sigue la reducción del cobre oxidado a cobre metálico. Un soporte de alúmina theta adecuado puede tener forma de alúmina en partículas que tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 1-4 mm. La alúmina theta en partículas se caracteriza por un diagrama de difracción de polvo que corresponde a las normas nº. 35-121 del Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data.

25 El cobre oxidado usado para formar el precursor de catalizador puede estar en forma de una mezcla en polvo de la alúmina theta y una sal u óxido de cobre mezclados íntimamente y que posteriormente se extruye para formar partículas de catalizador. Alternativamente, las partículas de soporte de catalizador formadas a partir de la alúmina theta se pueden impregnar con una solución acuosa que contiene cobre, tal como nitrato cúprico y ácido nítrico. Tales procedimientos son bien conocidos por los expertos en la técnica de la preparación de catalizadores.

30 El óxido de cobre o la sal de cobre se pueden añadir al soporte en cualquier cantidad, dependiendo del contenido de cobre deseado del catalizador final reducido. Típicamente, se deseará emplear un catalizador en el que el contenido de cobre sea de 5-25% en peso en relación al material compuesto por el soporte y el catalizador reducido. Con el fin de reducir el catalizador a la forma deseada para uso en el proceso de reducción de fenilacetileno, el precursor de catalizador se puede disponer en un recipiente de reducción adecuado que luego se purga con nitrógeno para eliminar todo el aire proporcionando un ambiente no oxidante. La temperatura del reactor se puede elevar luego a una temperatura de aproximadamente 130°C a una velocidad de aproximadamente 50°C por hora o menos y mantenerla a esta temperatura durante un tiempo de aproximadamente una hora para permitir que se establezca la temperatura del lecho. La temperatura del reactor se aumenta luego a aproximadamente 180°C por hora o menos. En este momento se introduce hidrógeno en la entrada del reactor mezclado con monóxido de carbono de manera que la concentración de hidrógeno en la corriente de nitrógeno esté dentro del intervalo de 0,5-1,0% en moles. Durante este período, la temperatura a la entrada del reactor se mantiene a un valor de aproximadamente 180-200°C, controlando la temperatura del lecho de manera que no exceda de 230°C. Si la exotermia que se mueve por el lecho comenzara a aumentar a por encima de 180°C, se reduce el contenido de hidrógeno en la corriente de entrada para mantener la exotermia a un valor máximo de 230°C.

35 Después de que el frente de reacción haya pasado a través del reactor, se aumenta la concentración de hidrógeno en la corriente de entrada a aproximadamente 2-3% en moles y de nuevo se controla la exotermia para mantener la temperatura máxima a aproximadamente 230°C. En este momento el catalizador de cobre soportado por alúmina theta debe estar totalmente reducido a la forma metálica. Esto se puede verificar aumentando la temperatura del lecho a 240°C para comprobar que no se observa más reacción de reducción en el reactor.

40 45 50 55 En el trabajo experimental respecto a la invención, en la hidrogenación selectiva de fenilacetileno en una corriente de estireno en bruto se emplearon un catalizador de paladio del tipo descrito en la patente 5.156.816 de Butler y un catalizador de cobre soportado por alúmina theta preparado de acuerdo con el procedimiento antes identificado. El

catalizador soportado por alúmina theta tenía un contenido de cobre de 15% en peso. El catalizador soportado tenía una forma de partícula trilobulada y una dimensión de corte transversal media de 1-2 mm. El catalizador soportado tenía una superficie específica de 60 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 0,43 ml/g. El catalizador tenía una densidad de 0,77 kg/l. Los resultados del trabajo experimental se ilustran en la Fig. 1 en la que se traza el porcentaje en peso de la conversión de fenilacetileno, C, en ordenadas frente al tiempo en días, T, en la corriente de las tandas de ensayo, en abscisas. El trabajo experimental se realizó en un reactor lineal a una presión de hidrógeno de 0,85 MPa, con una velocidad de hidrógeno tal que la relación molar de hidrógeno a fenilacetileno fuera de 16/1. Para alimentar el reactor había en cada caso una mezcla de 60% de estireno y 40% de etilbenceno que contenía 200 ppm de fenilacetileno en el suministro total. La temperatura en cada caso se controló a aproximadamente 65,5°C a una presión de aproximadamente 0,86 MPa). Los ensayos se realizaron a una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 60 h<sup>-1</sup>. Como lo indican los puntos de datos O y la curva 2 de la Fig. 1, el catalizador de paladio (0,3% en peso de paladio sobre alúmina) después de descontar algunas desviaciones anchas de los datos, reveló un grado de conversión del fenilacetileno de aproximadamente 65 a 70% en peso. Como lo indica la curva 4 (puntos de datos Δ), el catalizador basado en cobre, que comprende 12% en peso de cobre, soportado por alúmina theta, reveló una actividad de conversión inicial alta, de aproximadamente 80-85%, que decayó a un valor ligeramente mayor que 70% en peso. Al final de dos semanas se terminó el ensayo a causa de una caída inusualmente alta de la presión en el reactor. Como lo indican los puntos de datos , se inició un segundo ensayo basado en el catalizador de cobre, pero se interrumpió después de unos pocos días después de producirse una gran caída de presión en el reactor. Aunque se desconoce la causa de la caída de presión, una inspección del catalizador reveló un color verde típico del catalizador basado en cobre, lo que indicaba un posible taponamiento de los tamices en el reactor. Si bien el catalizador basado en cobre usado en el trabajo experimental parecía ser mecánicamente frágil en el reactor de ensayo, los resultados de la Fig. 1 muestran claramente que los catalizadores de cobre soportados por alúmina theta se pueden usar en la reducción de fenilacetileno a temperaturas asociadas con las temperaturas usadas con un catalizador basado en paladio. Esto se realiza a un coste sustancialmente menor que cuando se usa catalizador de paladio.

Si bien la invención se puede practicar en cualquier sistema de reactor adecuado, una aplicación preferente de la invención es un reactor de corriente ascendente multietapa que implica inyección intraetapas del gas de hidrogenación. Una aplicación preferente es la del uso de un sistema de reactor de dos etapas del tipo descrito en la patente expedida a Butler antes mencionada. Este sistema de reactor se ilustra en la Fig. 2 de los dibujos. Como se muestra en la Fig. 2, por la tubería 10 se suministra a un reactor 8 una corriente de estireno en bruto que contiene fenilacetileno mediante un intercambiador de calor (no representado) eficaz para llevar la corriente de estireno a la temperatura deseada. La corriente de estireno se mezcla con un gas de hidrogenación que comprende hidrógeno, una mezcla de hidrógeno y nitrógeno, o una mezcla de hidrógeno, nitrógeno y monóxido de carbono, tal como la descrita en la patente nº. 5.156.816 antes mencionada expedida a Butler. El gas de hidrogenación se suministra por la tubería 12 al lado de entrada del reactor 8 y también a una zona intermedia del reactor 8 por la tubería 14. También se suministra al lado de entrada del reactor por la tubería 16 y a la zona intermedia del reactor 8 un gas diluyente tal como nitrógeno por la tubería 17.

El reactor comprende dos etapas 18 y 19, de las que cada una contiene catalizadores de cobre soportados por alúmina theta, empleados en la presente invención. El reactor comprende además una sección de entrada 20, una sección intraetapas de inyección 22 y una sección de salida 24. La sección intraetapas de inyección 22 puede estar llena de un material refractario en partículas adecuado, tal como bolas de aluminio, que favorece la difusión del gas de hidrogenación y la corriente de estireno entre las dos etapas de catalizadores. Si bien se ilustran dos etapas de catalizadores, ha de tenerse en cuenta que también se pueden emplear tres o más de tales etapas en la práctica de la presente invención. También como se discute en la patente 5.156.816 expedida a Butler, se pueden emplear reactores separados. El gas diluyente suministrado por las tuberías 16 y 17 puede ser nitrógeno. La corriente de producto que sale del reactor 8 se suministra por la tubería 26 a un separador 28 a baja presión del que se expulsan los volátiles por la tubería 30 y la fracciones de cola que comprende el estireno purificado salen por la tubería 32.

El estireno suministrado al reactor por la tubería 10 típicamente se recupera de un reactor de deshidrogenación de etilbenceno que proporciona un producto que tiene un componente mayoritario de estireno, un componente minoritario pero todavía significativo de etilbenceno y una concentración baja (inferior a 1% en volumen) de fenilacetileno. El etilbenceno se elimina del estireno mediante una columna de fraccionamiento adecuada que, como se ha descrito previamente, es eficaz en la eliminación de etilbenceno pero que deja cantidades sustanciales del contenido original de fenilacetileno presente en la corriente de estireno. Así, la corriente de estireno realmente suministrada al reactor 8 normalmente contiene aproximadamente 50-75% de estireno y aproximadamente 40-50 ppm de fenilacetileno. El contenido de fenilacetileno de tal corriente de estireno se puede reducir por el procedimiento de hidrogenación selectiva de la presente invención a niveles de aproximadamente 10 ppm o menos.

Como se ha indicado previamente, el gas de hidrogenación suministrado por la tubería 12 puede comprender hidrógeno, hidrógeno mezclado con nitrógeno, o nitrógeno mezclado con nitrógeno y monóxido de carbono.

Preferiblemente, el gas de hidrogenación comprende mezclas de nitrógeno e hidrógeno en una relación molar de nitrógeno a hidrógeno dentro del intervalo de 0,2-2,0. Preferiblemente, la relación molar de nitrógeno a hidrógeno estará dentro del intervalo de aproximadamente 0,5-1,5. Cuando se emplea monóxido de carbono, usualmente estará presente en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente 1-5% en moles.

- 5 Si bien es preferirá realizar la presente invención para utilizar un reactor multietapa de corriente ascendente del tipo representado en la Fig. 2, se tendrá en cuenta que se pueden emplear otro reactor adecuado y otros sistemas de recuperación tales como los descritos en la patente nº. 5.156.816 antes mencionada. Para más descripción de tales sistemas, se hace referencia a la antes mencionada patente nº. 5.156.816 expedida a Butler y otros, cuyo contenido completo se incorpora aquí por referencia.
- 10 Como se ha indicado previamente, el reactor de hidrogenación funciona a una temperatura de como mínimo 60°C y a una presión de como mínimo 0,21 MPa. Preferiblemente, el reactor se hace funcionar en condiciones efectivas para convertir en estireno como mínimo 60% del fenilacetileno de la corriente de estireno. Preferiblemente, la conversión de como mínimo 70% del fenilacetileno de la corriente de estireno se convierte en estireno sobre una porción sustancial del catalizador durante el ciclo del catalizador antes de su regeneración.
- 15 Como lo indica el trabajo experimental previo, la reacción de deshidrogenación se puede realizar a una velocidad espacial relativamente alta. Preferiblemente, la velocidad espacial (LHSV) es de como mínimo 30 h<sup>-1</sup>. Típicamente se puede usar una carga de catalizador en el reactor de hidrogenación hasta que la actividad del catalizador, en términos de conversión del fenilacetileno, decae a menos de 40% en peso del fenilacetileno en la corriente de estireno. En esta etapa, el reactor puede interrumpir la alimentación y se puede remplazar el catalizador.
- 20 Habiendo descrito realizaciones específicas de la presente invención, se entenderá que se pueden sugerir modificaciones de la misma a los expertos en la técnica, y se pretende cubrir todas esas modificaciones que estén dentro del alcance de la presente invención.

25

30

35

40

45

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la reducción de fenilacetileno en presencia de un monómero de estireno, que comprende:
  - (a) suministrar una corriente de monómero de estireno que contiene una cantidad minoritaria de fenilacetileno a un reactor de hidrogenación;
  - 5 (b) suministrar un gas de hidrogenación que comprende hidrógeno al mencionado reactor de hidrogenación;
  - (c) dentro del mencionado reactor de hidrogenación, la circulación de la mencionada corriente de monómero y el mencionado hidrógeno en contacto con un lecho de catalizador que contiene un catalizador de hidrogenación que comprende cobre metálico sobre un soporte de alúmina theta;
  - 10 (d) el funcionamiento del mencionado reactor a una temperatura de como mínimo 60°C y a una presión de como mínimo 0,21 MPa para hidrogenar fenilacetileno a estireno; y
  - (e) recuperar un producto del mencionado reactor de hidrogenación que tiene un contenido reducido de fenilacetileno y un contenido acrecentado de estireno.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la hidrogenación selectiva en el reactor mencionado es eficaz para convertir en estireno como mínimo 60% en peso del fenilacetileno de la corriente de alimentación en el mencionado reactor.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el mencionado reactor de hidrogenación funciona a una presión que está en el intervalo de 0,31-1,03 MPa.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el mencionado reactor de hidrogenación funciona a una temperatura que está en el intervalo de 60-80°C.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el mencionado componente de hidrogenación comprende una mezcla de hidrógeno y nitrógeno.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la relación molar de nitrógeno a hidrógeno en la mencionada mezcla está dentro del intervalo de 0,2-2,0.
- 25 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la relación molar de nitrógeno a hidrógeno en la mencionada mezcla está dentro del intervalo de 0,5-1,5.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el mencionado gas de hidrogenación comprende una mezcla de nitrógeno, hidrógeno y monóxido de carbono.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el mencionado monóxido de carbono está presente en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente 1-5% en moles de la mencionada mezcla.
- 30 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la relación molar de nitrógeno a hidrógeno en la mencionada mezcla está dentro del intervalo de 0,5-1,5.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mencionada corriente de monómero de estireno contiene menos de 1% en volumen de fenilacetileno.
- 35 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la corriente de monómero de estireno suministrada al mencionado reactor contiene fenilacetileno en una cantidad dentro del intervalo de 40-150 ppm.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el producto recuperado del mencionado reactor de hidrogenación contiene fenilacetileno en una cantidad de aproximadamente 10 ppm, o menor.
14. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la hidrogenación selectiva de fenilacetileno en el mencionado reactor es efectiva para convertir en estireno al menos 70% del fenilacetileno de la corriente de monómero de estireno.
- 40 15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el reactor de hidrogenación de la etapa (b) es una zona de reacción de hidrogenación de multietapa que comprende al menos dos etapas de catalizador y una zona de inyección intermedia entre las mencionadas etapas, los lechos de catalizador de las mencionadas etapas de catalizador contienen el catalizador de hidrogenación que comprende cobre metálico sobre un soporte de alúmina theta.
- 45 16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que la mencionada corriente de estireno y el mencionado gas de hidrogenación se suministran a la primera etapa de la mencionada zona de reacción multietapa y separadamente en la zona de inyección intermedia entre las mencionadas etapas de catalizador y en la mencionada segunda etapa de la mencionada zona de reacción multietapa.

FIG. 1

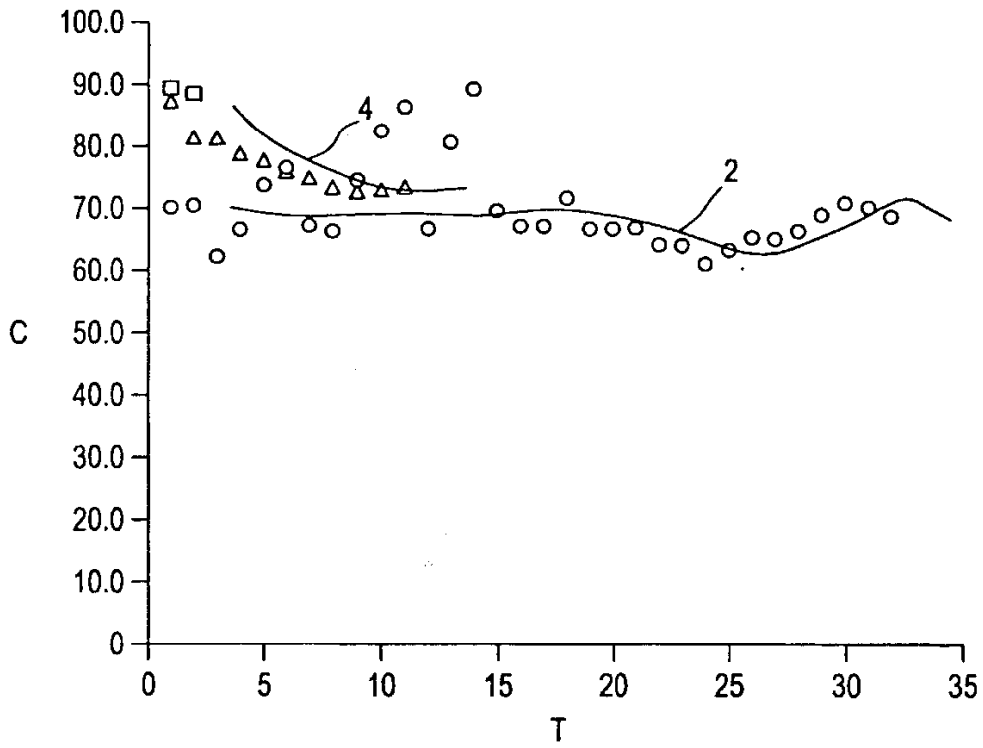


FIG. 2

