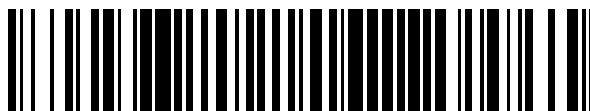


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 177**

51 Int. Cl.:

C07C 5/333 (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2003 PCT/US2003/026947**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2004 WO04022212**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2003 E 03794519 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 1545758**

54 Título: **Procedimiento para prolongar la vida de los catalizadores en procedimientos de preparación hidrocarburos aromáticos de vinilo**

30 Prioridad:

05.09.2002 US 235279

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

20.02.2017

73 Titular/es:

**FINA TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
P.O. Box 674412
Houston, Texas 77267-4412, US**

72 Inventor/es:

BUTLER, JAMES R.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 602 177 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 prolongar la vida de los catalizadores en procedimientos de preparación hidrocarburos aromáticos de vinilo

Antecedentes de la invención5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para prolongar la vida de los catalizadores de deshidrogenación. La presente invención se refiere particularmente a un procedimiento para prolongar la vida de los catalizadores usados para deshidrogenar los hidrocarburos aromáticos de alquilo y formar hidrocarburos aromáticos de vinilo.

Antecedentes de la técnica

10 Los vinil-bencenos desempeñan un papel particularmente importante en la preparación de plásticos y resinas sintéticas. La polimerización de estirenos, por ejemplo, para producir resinas de poliestireno es bien conocida.

15 El estireno y los derivados de estireno se producen típicamente a partir de materiales de etilbenceno mediante deshidrogenación sobre catalizadores sólidos en presencia de vapor. Los catalizadores que se ha encontrado que son eficaces y útiles para este procedimiento incluyen los basados en óxido de potasio promovido, óxido de cromo estabilizado, materiales de óxido de hierro tal como se describe, por ejemplo, en la patente US N° 5.503.163 de Chu. Otro catalizador acerca del cual se ha informado que es útil para la preparación de estireno a partir de etilbenceno se prepara, a su vez, a partir de partículas extruidas de óxido de hierro alfa-FeOOH derivadas de metal de desecho mediante una deshidratación de un intermedio alfa-Fe(OOH) amarillo mediante el procedimiento de Penniman y carente de sulfato unido, que tiene un tamaño medio de al menos 2 micrómetros. Estos catalizadores, tal como se divulga en la patente US
20 N° 5.689.023 de Hamilton, Jr., se preparan también a partir de una formulación que incluye un compuesto que contiene potasio. La patente US N° 6.184.174 B1 de Rubini, et al., divulga catalizadores para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno, que comprenden óxido de hierro, óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, óxidos de la serie de los lantánidos, óxidos de metales del sexto grupo, preparados a partir de una pasta de óxido de hierro impregnada con una solución acuosa de una sal de cerio, tratada con KOH acuoso y calcinada, después del secado, para formar previamente ferrato de potasio, al cual se añaden a continuación los otros componentes o precursores del catalizador.

25 Un procedimiento típico de preparación de estireno es el denominado "Procedimiento de Dow". Tal como se informó en "The Chemical Engineers' Resource Page" en <http://www.cheresources.com/polystymonzz.shtml>, en el Procedimiento DOW, la energía necesaria para la conversión de etilbenceno a estireno es suministrada por el vapor sobrecalentado a aproximadamente 720°C que se inyecta en un reactor catalítico de lecho fijo montado verticalmente con etilbenceno vaporizado. El catalizador está basado en óxido de hierro y contiene Cr₂O₃ y un compuesto de potasio, KOH o K₂CO₃, que actúan como promotores de la reacción. Típicamente, se requieren 0,7-2,0 kg de vapor por cada kilogramo de etilbenceno para garantizar temperaturas suficientemente altas en todo el reactor. El vapor sobrecalentado suministra la temperatura de reacción necesaria de 550-670°C en todo el reactor.

30 Después de la reacción de conversión, los productos se enfrían rápidamente para prevenir la polimerización. La corriente de producto, que contiene estireno, tolueno, benceno, etilbenceno sin reaccionar, se condensa fraccionadamente después de que el hidrógeno es eliminado de la corriente. Después de añadir un inhibidor de polimerización, el estireno se destila en vacío en una serie de cuatro columnas, frecuentemente columnas llenas, al 99,8% de pureza. La capacidad típica por planta oscila entre 200.000 y 400.000 toneladas métricas por año en cada reactor y la mayoría de las plantas contienen múltiples reactores o unidades.

35 Aunque procedimientos tales como el Procedimiento Dow son útiles para la preparación de cantidades comerciales de estireno y otros hidrocarburos aromáticos de vinilo, estos procedimientos no están exentos de problemas. Un problema importante es la pérdida de actividad del catalizador. Como con la mayoría de las reacciones en las que se usan catalizadores en las que el catalizador es retenido dentro del procedimiento, con el tiempo, el catalizador puede perder reactividad y selectividad. La simple sustitución de los catalizadores envejecidos generalmente no es una resolución económicamente viable de este problema. Los catalizadores descritos anteriormente son caros de fabricar y la sustitución del catalizador generalmente requiere que la unidad operativa sea parada. Cualquier pérdida de tiempo de producción es siempre indeseable y un mantenimiento excesivo puede aumentar en gran medida el costo de producción de hidrocarburos aromáticos de vinilo, tales como estireno. Sería deseable en la técnica de producción de hidrocarburos aromáticos de vinilo prolongar la vida de los catalizadores usados en la producción de hidrocarburos aromáticos de vinilo.

40 El documento US 2.518.354 A divulga el uso de compuestos de potasio como prolongadores de la vida de los catalizadores en los procedimientos de deshidrogenación.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un hidrocarburo aromático de vinilo a partir de una corriente de alimentación, en el que el hidrocarburo aromático de vinilo es estireno o metil estireno, la corriente de alimentación incluye un hidrocarburo aromático de alquilo apropiado, que comprende suministrar un prolongador de la vida del catalizador a al menos una cámara de reacción cargada con un catalizador de deshidrogenación usado para preparar el hidrocarburo aromático de vinilo a partir de la corriente de alimentación, en el que el catalizador de deshidrogenación contiene del 40 al 80 por ciento de Fe_2O_3 y del 5 al 30 por ciento de K_2O y otros promotores de catálisis, y el prolongador de la vida del catalizador es acetato de potasio, el prolongador de la vida del catalizador se selecciona de manera que esté al menos fundido y preferentemente en forma de vapor en todos los puntos en el procedimiento aguas arriba del lecho catalizador y el acetato de potasio se inyecta usando vapor como una fuente de calor y de vaporización.

La presente invención es una mejora de un procedimiento de preparación de un hidrocarburo aromático de vinilo a partir de una corriente de alimentación, en el que la corriente de alimentación incluye un hidrocarburo aromático de alquilo. Estos procedimientos, tal como se ha descrito anteriormente, incluyen al menos las etapas de alimentar un hidrocarburo aromático de alquilo a un lecho de catalizador para deshidrogenar la alimentación para formar una mezcla a partir de la cual se separan los hidrocarburos aromáticos de vinilo. La mejora de la presente invención incluye suministrar un prolongador de la vida del catalizador a al menos una cámara de reacción cargada con un catalizador de deshidrogenación usado para preparar el hidrocarburo aromático de vinilo a partir de la corriente de alimentación, en el que el catalizador de deshidrogenación incluye un catalizador de óxido de hierro y un promotor de catálisis de metal alcalino y el prolongador de la vida del catalizador es una sal de potasio de un ácido carboxílico.

Descripción detallada de la invención

La presente invención es una mejora en un procedimiento de preparación de un hidrocarburo aromático de vinilo preparado mediante la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático de alquilo en el que la deshidrogenación se lleva a cabo usando un catalizador de deshidrogenación. La presente invención se refiere a procedimientos en los que el catalizador es uno que contiene hierro y al menos un compuesto de metal alcalino, típicamente potasio, que actúa como un promotor de catálisis. Dichos catalizadores de deshidrogenación son bien conocidos en la técnica y algunos de los que están disponibles comercialmente incluyen: las series S6-20, S6-21 y S6-30 de BASF Corporation; la serie C-105, C-015, C-025, C-035, y FELXICAT de CRI Catalyst Company, L.P.; y la serie G-64, G-84 y STYROMAX de Sud Chemie, Inc.

Los catalizadores enumerados anteriormente pueden contener típicamente de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 80 por ciento de Fe_2O_3 , de aproximadamente el 5 por ciento a aproximadamente el 30 por ciento de K_2O , y otros promotores de catálisis.

Se conoce la provisión de potasio a un procedimiento de preparación de un hidrocarburo aromático de vinilo. Por ejemplo, la patente US N° 5.739.071 de Chen, et al., divulga la regeneración y/o la estabilización de la actividad de un catalizador de deshidrogenación usado en la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático de alquilo para obtener un hidrocarburo aromático de alqueno, en el que el procedimiento comprende las etapas de añadir, de manera continua o intermitente, a una corriente de reactivo una cantidad eficaz de un metal alcalino o un compuesto de metal alcalino sin interrumpir la reacción de deshidrogenación. Lo que no se divulga en dicho documento es la mejora del uso de un compuesto de metal alcalino que no es ni delicuescente como el carbonato de potasio y el hidróxido de potasio ni peligrosamente reactivo como el metal potasio.

El procedimiento de la presente invención se refiere a la deshidrogenación de un hidrocarburo aromático de alquilo apropiado a estireno o metil estireno. La combinación apropiada de hidrocarburo aromático de alquilo, catalizador y condiciones de reacción con el fin de obtener un hidrocarburo aromático de vinilo deseado particular es generalmente bien conocida en la técnica y, en cualquier caso, sería una cuestión de elección y de experimentación rutinaria. El procedimiento de la presente invención es de particular utilidad en conexión con la prolongación de la vida de un catalizador de deshidrogenación usado en un procedimiento de conversión de etilbenceno en estireno. También es útil en la producción de metil estireno. El procedimiento de la presente invención puede usarse con cualquiera de dichos procedimientos siempre que el procedimiento tenga preferentemente los elementos mínimos de: uso de un catalizador de deshidrogenación cuya vida útil puede ser prolongada al ser expuesto a potasio, y que tenga una corriente de alimentación a un lecho de dicho catalizador que incluye o puede tolerar al menos suficiente vapor para suministrar el prolongador de la vida del catalizador a un nivel suficiente para mantener la actividad y la selectividad del catalizador durante un período de tiempo prolongado.

En la práctica del procedimiento de la presente invención, un prolongador de la vida del catalizador se suministra a al menos una cámara de reacción usada para preparar el hidrocarburo aromático de vinilo. El prolongador de la vida del catalizador es un compuesto que contiene potasio y no es ni excesivamente delicuescente ni peligrosamente reactivo, y tiene un punto de fusión o punto de vapor tal que puede ser usado a temperaturas de procedimiento normales sin bloquear las líneas o sin ensuciar el equipo de procesamiento. Según la invención, el prolongador de la vida del catalizador es acetato de potasio.

Los carboxilatos de potasio están sustancialmente libres de cualquier veneno de catalizador. Por ejemplo, se ha informado

de que se ha encontrado que los iones de halógeno, tales como cloruro, envenenan típicamente los catalizadores de deshidrogenación. Los carboxilatos de potasio tienen pocos sustituyentes halógeno o ninguno. De manera similar, también están libres de cualquier átomo o grupo que pueda impartir propiedades no deseadas a los hidrocarburos aromáticos de vinilo producidos usando el procedimiento de la presente invención.

5 Los carboxilatos de potasio están preferentemente en forma de vapor en las condiciones de procesamiento dentro de los procedimientos en los que se usan. Los carboxilatos de potasio se inyectan usando vapor como una fuente de calor y de vaporización. Es importante que los carboxilatos de potasio sean suficientemente estables de manera que los carboxilatos de potasio, o al menos sus productos de descomposición estables que contienen potasio, funcionen para suministrar potasio a los catalizadores de deshidratación.

10 Los prolongadores de la vida del catalizador de la presente invención pueden usarse para proporcionar una cantidad eficaz de potasio a los catalizadores de deshidrogenación, suficiente para mantener el catalizador de deshidrogenación a niveles de actividad y selectividad sustancialmente constantes del catalizador. Usando el procedimiento de la presente invención, el catalizador de deshidrogenación puede mantenerse a casi la actividad de conversión y de selectividad original durante meses e incluso años. La capacidad para mantener dichos niveles de actividad de catalizador es muy ventajosa para un procedimiento comercial, ya que reduce el tiempo de inactividad con un aumento resultante en la producción y reduce los gastos de mantenimiento.

Aunque la selección del prolongador específico de la vida del catalizador, manteniendo el catalizador, y el hidrocarburo aromático de vinilo particular a ser producido pueden afectar al nivel de prolongador de la vida del catalizador alimentado en un procedimiento, preferentemente, el prolongador de la vida del catalizador se suministra a una velocidad equivalente a una adición continua de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 partes por millón en peso del prolongador de la vida del catalizador con relación al peso del hidrocarburo aromático de alquilo total dirigido al reactor. Más preferentemente, el prolongador de la vida del catalizador se suministra a una velocidad equivalente a una adición continua de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 10 partes por millón en peso del prolongador de la vida del catalizador con relación al peso del hidrocarburo aromático de alquilo total dirigido al reactor. Más preferentemente, el prolongador de la vida del catalizador se suministra a una velocidad equivalente a una adición continua de aproximadamente 5 partes por millón en peso del prolongador de la vida del catalizador con relación al peso del hidrocarburo aromático de alquilo total dirigido al reactor.

20 Aunque la selección del prolongador específico de la vida del catalizador, manteniendo el catalizador, y el hidrocarburo aromático de vinilo particular a ser producido pueden afectar al nivel de prolongador de la vida del catalizador alimentado en un procedimiento, preferentemente, el prolongador de la vida del catalizador se suministra a una velocidad equivalente a una adición continua de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 partes por millón en peso del prolongador de la vida del catalizador con relación al peso del hidrocarburo aromático de alquilo total dirigido al reactor. Más preferentemente, el prolongador de la vida del catalizador se suministra a una velocidad equivalente a una adición continua de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 10 partes por millón en peso del prolongador de la vida del catalizador con relación al peso del hidrocarburo aromático de alquilo total dirigido al reactor. Más preferentemente, el prolongador de la vida del catalizador se suministra a una velocidad equivalente a una adición continua de aproximadamente 5 partes por millón en peso del prolongador de la vida del catalizador con relación al peso del hidrocarburo aromático de alquilo total dirigido al reactor.

25 Preferentemente, el procedimiento de la presente invención se usa con un procedimiento de preparación de un hidrocarburo aromático de vinilo que ya incluye vapor en el procedimiento. Por ejemplo, el procedimiento DOW usa vapor como fuente de calor y es un procedimiento con el que el procedimiento de la presente invención es útil. Una solución del prolongador de la vida del catalizador en agua o alcohol puede ser bombeada al procedimiento según sea necesario.

30 En una alternativa que no forma parte de la invención reivindicada, los prolongadores de la vida del catalizador se introducen a un procedimiento de hidrocarburo aromático de vinilo mediante la inyección de manera continua del prolongador de la vida del catalizador directamente a la corriente de alimentación del procedimiento. En una alternativa adicional que no forma parte de la invención reivindicada, los prolongadores de la vida del catalizador pueden introducirse también directamente al lecho de catalizador, pero generalmente este no es un modo preferente de empleo del procedimiento, ya que puede resultar en una distribución irregular del prolongador de la vida del catalizador y debería tenerse cuidado de asegurarse que todo el lecho de catalizador esté expuesto a los prolongadores de la vida del catalizador.

35 Al igual que los prolongadores de la vida de los catalizadores pueden introducirse en un procedimiento de preparación de un hidrocarburo aromático de vinilo mediante más de un medio, también está dentro del alcance de la presente invención la introducción de los prolongadores de la vida del catalizador a más de una velocidad. Por ejemplo, y de manera preferente, los prolongadores de la vida del catalizador pueden introducirse de manera continua. De manera alternativa, los prolongadores de la vida del catalizador pueden introducirse periódicamente cuando los niveles de actividad de catalizador caen por debajo de un punto predeterminado. En todavía otra realización, los prolongadores de la vida del catalizador pueden añadirse a un nivel relativamente bajo de manera continua, pero pueden aumentarse los niveles de los prolongadores adicionales de la vida del catalizador en el procedimiento cuando los niveles de actividad del catalizador caen por debajo de un punto predeterminado.

40 En el procedimiento de la presente invención, un prolongador de la vida del catalizador se introduce en un procedimiento de preparación de un hidrocarburo aromático de vinilo. Dichos procedimientos se llevan a cabo típicamente a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 800°C. El prolongador de la vida del catalizador de la presente invención se selecciona de manera que esté al menos fundido y preferentemente esté en forma de vapor en todos los puntos en el procedimiento aguas arriba del lecho de catalizador. Por ejemplo, acetato de potasio, el prolongador de la vida del catalizador de la presente invención, tiene un punto de fusión de 292°C y puede usarse con la mayoría de los procedimientos de preparación de estireno y otros hidrocarburos aromáticos de vinilo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de preparación de un hidrocarburo aromático de vinilo a partir de una corriente de alimentación, en el que el hidrocarburo aromático de vinilo es estireno o metil estireno, la corriente de alimentación incluye un hidrocarburo aromático de alquilo apropiado, que comprende suministrar unos prolongadores de la vida del catalizador a al menos una cámara de reacción cargada con un catalizador de deshidrogenación usado para preparar el hidrocarburo aromático de vinilo a partir de la corriente de alimentación, en el que el catalizador de deshidrogenación contiene del 40 al 80 por ciento de Fe_2O_3 , del 5 al 30 por ciento de K_2O y otros promotores de catálisis, y el prolongador de la vida del catalizador es acetato de potasio,
- 10 el prolongador de la vida del catalizador se selecciona de manera que esté al menos fundido y preferentemente esté en forma de vapor en todos los puntos en el procedimiento aguas arriba del lecho de catalizador y
- el acetato de potasio se inyecta usando vapor como fuente de calor y de vaporización.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el prolongador de la vida del catalizador se selecciona de manera que esté en forma de vapor en todos los puntos en el procedimiento aguas arriba del lecho de catalizador.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende además suministrar el prolongador de la vida del catalizador al por lo menos un reactor a una velocidad equivalente a una adición continua de 0,01 a 100 partes por millón en peso del prolongador de la vida del catalizador con relación al peso del hidrocarburo aromático de alquilo total dirigido al reactor.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, que comprende además suministrar el prolongador de la vida del catalizador al por lo menos un reactor a una velocidad equivalente a una adición continua de 0,10 a 10 partes por millón en peso del prolongador de la vida del catalizador con relación al peso del hidrocarburo aromático alquilo total dirigido al reactor.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, que comprende además suministrar el prolongador de la vida del catalizador al por lo menos un reactor a una velocidad equivalente a una adición continua de 5 partes por millón en peso del prolongador de la vida del catalizador con relación al peso del hidrocarburo aromático de alquilo total dirigido al reactor.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende además suministrar el prolongador de la vida del catalizador a la al menos una cámara de reacción sin interrumpir la preparación del hidrocarburo aromático de vinilo.
7. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el vapor ya está presente en la corriente de alimentación.
8. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende además añadir vapor a la corriente de alimentación.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, que comprende además usar el vapor para inyectar el prolongador de la vida del catalizador en la corriente de alimentación.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 6, que comprende además inyectar los prolongadores de la vida del catalizador directamente en la corriente de alimentación.
11. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende además suministrar el prolongador de la vida del catalizador directamente al lecho de catalizador.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el procedimiento se realiza a una temperatura de 300°C a 800°C.