



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 275 998**

⑤1 Int. Cl.:  
**C07C 7/20** (2006.01)  
**C07C 5/09** (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **03075396 .6**  
⑧6 Fecha de presentación : **11.02.2003**  
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1334959**  
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2003**

⑤4 Título: **Procedimiento para purificar primera materia de estireno monómero previamente a la polimerización.**

③0 Prioridad: **12.02.2002 US 74387**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2007**

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2007**

⑦3 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY**  
**Zone Industrielle C**  
**7181 Seneffe (Feluy), BE**

⑦2 Inventor/es: **Merrill, James T.**

⑦4 Agente: **Isern Jara, Jorge**

**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 purificar primera materia de estireno monómero previamente a la polimerización.

## 5 Sector de la invención

La presente invención, se refiere al sector de la purificación y polimerización de compuestos monovinil-aromáticos y, de una forma más particular, ésta da a conocer un procedimiento para la reducción de contaminantes de fenilacetileno en primera materia de estireno crudo, previamente a la polimerización de estireno en poliestireno.

## 10 Antecedentes y trasfondo de la invención

De entre todos los termoplásticos que se fabrican hoy en día, probablemente, la clase más versátil y más ampliamente utilizada de materiales, es la correspondiente a los compuestos monovinil-aromáticos, polimerizados, tales como el poliestireno, el alfa-metil-estireno polimerizado, y los polímeros de anillos de poliestireno, sustituidos.

Algunos de los usos más comunes de estos compuestos (a los que, a menudo, se les hace referencia, de una forma colectiva, como “estirenos” o “poliestirenos”, son los destinados para la fabricación de recipientes contenedores de productos alimenticios y de bebidas, envoltorios para alimentos y juguetes para niños. Una desventaja asociada con tales tipos de usos de poliestireno, es el monómero residual y otros contaminantes en el polímero, los cuales pueden contribuir a la pérdida o alteración del sabor, al olor, a la pérdida o alteración del color y otras adulteraciones o degradación de la calidad del polímero.

Una contaminante particularmente ofensivo, asociado con tales tipos de propiedades no deseables en poliestireno, es el monómero de vinilo, aromático (monómero vinil-aromático), no reaccionado, usualmente, estireno monómero. Una de las causas de monómero no reaccionado, se encuentra directamente relacionada con la presencia de fenilacetileno, en la primera materia de estireno, que va al sistema del reactor de polimerización.

En la fabricación de compuestos de polímeros monovinil-aromáticos y, de una forma más particular, en la fabricación de poliestireno (PS), se procede a hacer reaccionar benceno con etileno, para formar etilbenceno (EB). Este compuesto molecular, se deshidrogena, a continuación, en una unidad de deshidrogenación de EB, o “deshidro”, para formar un producto de estireno crudo. El producto de estireno crudo, se purifica, subsiguientemente, para producir producto de estireno monómero. El estireno monómero se polimeriza, a continuación, usualmente, en presencia de un iniciador de polimerización, o catalizador, para formar la materia prima final de poliestireno.

De una forma desafortunada, el fenilacetileno, uno de los productos secundarios no deseables de la unidad “deshidro” de EB, se forma, cuando el EB, se deshidrogena una etapa demasiado lejos. Como consecuencia, la corriente de producto desde la unidad “deshidro”, contiene estireno, EB, y trazas de fenilacetileno. El EB, se elimina fácilmente, mediante procedimientos convencionales, tales como la destilación común, dejando el estireno monómero y el fenilacetileno. La eliminación de fenilacetileno, no puede realizarse de una forma simple, o mediante medios convencionales, tales como la destilación, y ha sido, hasta ahora, un procedimiento dificultoso y muy costoso.

La presencia de fenilacetileno en estireno monómero, tiene consecuencias no deseadas, independientemente en cuanto al hecho de que, el procedimiento de polimerización utilizado, sea aniónico, o sea una polimerización por radicales libres. Durante la polimerización aniónica, el fenilacetileno, el cual es ligeramente ácido, consume una cantidad estequiométrica de catalizador, tal como butil-litio, en donde, una molécula de butil-litio, se elimina del proceso de polimerización, mediante cada molécula de fenilacetileno. Esta pérdida de catalizador, puede ser costosa, y provoca que, la concentración de catalizadores, sea difícil de controlar. Esto, a su vez, provoca el que, el peso molecular del poliestireno, sea difícil de controlar, y puede resultar en un incremento de la concentración de polímero de bajo peso molecular e, incluso, dejar estireno no reaccionado, en el poliestireno.

Durante la polimerización por radicales libres, la presencia de fenilacetileno, puede tener efectos perjudiciales en la longitud de cadena y el grado de polimerización, debido al hecho de que, éste, es un agente de transferencia de cadena, pobre. Como consecuencia de ello, en la fabricación de perlas o granza de poliestireno, la cual se utiliza para fabricar poliestireno expandido (EPS) o poliestireno “espumado”, se dejan cantidades significativas de estireno residual en las perlas o granza. El estireno, crea un olor, color y olor, no deseables, incluso en presencia de, únicamente cantidades diminutas, en el polímero.

Así, de este modo, la presencia de fenilacetileno en estireno monómero, tiene unos efectos adversos, en el coste, el control del proceso de polimerización, y la pureza del polímero resultante. La presencia de fenilacetileno en el poliestireno, tiene también como resultado, enlaces olefinicos, en el esqueleto o estructura del polímero, los cuales pueden incrementar la reticulación, y provocan una rápida oxidación del polímero, ambos de los cuales, degradan el polímero, de una forma significativa.

En la polimerización de estireno por radicales libres, a medida que decrece la concentración de estireno, durante el proceso de polimerización, aumenta la concentración relativa de fenilacetileno, de una forma natural. Puesto que, el fenilacetileno, actúa como un inhibidor de polimerización, el proceso de polimerización, se ve afectado, de una forma no deseable.

Se han realizado tentativas catalíticas, enfocadas a reducir los niveles de fenilacetileno, en las corrientes de estireno monómero, las cuales han involucrado la inyección de altos niveles de gas hidrógeno, en el monómero, con objeto de intentar reducir el fenilacetileno, en estireno. Cualquier cantidad de hidrógeno añadida en la corriente, en un exceso estequiométrico, de fenilacetileno, que se encuentre presente, tiene como resultado una conversión de cantidades significativas de estireno, de vuelta, en etilbenceno, provocando una concentración de estireno menor y un grado de conversión menor. Se lograron unas reducciones significativas en fenilacetileno, únicamente a expensas de la conversión de estireno en EB, y la pérdida resultante de la producción de estireno.

Una patente dirigida al uso de gas hidrógeno para la reducción de fenilacetileno (PAR), es la patente estadounidense U.S. 5.156.816, concedida a Butler *et al.*, en fecha 20 de octubre de 1992, la cual enseña un procedimiento de PAR, basado en el uso de un lecho catalítico con múltiple inyección de hidrógeno; dilución del hidrógeno mediante diluyentes, tales como nitrógeno, dióxido de carbono, y monóxido de carbono; utilizando gas de salida de EB para suministrar una combinación de hidrógeno y diluyente; y utilizando un reactor de múltiples lechos catalizadores, o múltiples reactores, para usar varios aditivos destinados a incrementar la conversión de PA a estireno, y para incrementar la selectividad del catalizador, de convertir estireno, a convertir PA, los cuales ha tenido únicamente un mínimo éxito, y no han solucionado el problema del agotamiento del paladio.

Un problema asociado con el procedimiento de PAR, anteriormente mencionado, arriba, reside en el hecho de que, el catalizador de Pd/Al, utilizado en el reactor de PAR, para deshidrogenar fenilacetileno, perderá continuamente paladio, desde el soporte de alúmina, hasta que, el grado de conversión del PA a estireno, se convierta en inaceptablemente reducido y, el catalizador, tenga que ser retirado y reemplazado por catalizador nuevo. Se han realizado varias tentativas, para usar varios aditivos destinados a incrementar la conversión de PA a estireno, y para incrementar la selectividad del catalizador, de convertir estireno, a convertir PA, los cuales ha tenido únicamente un mínimo éxito, y no han solucionado el problema del agotamiento del paladio.

## Resumen de la invención

La presente invención, soluciona el problema del arte anterior de la técnica especializada, procediendo a proporcionar un aditivo, el cual, al añadirse a sistemas convencionales de PAR, no únicamente incrementa el nivel de la conversión de PA, sino que, además, estabiliza el catalizador y previene el agotamiento de paladio, de la base de alúmina. El aditivo, es de un tipo que se utilizaría normalmente como un inhibidor de polimerización de estireno, en la clase de inhibidores consistentes en hidroxilaminas, así como combinaciones de hidroxilaminas con fenilendiaminas y compuestos de oximas.

## Descripción resumida del dibujo

El dibujo, consiste en un diagrama esquemático de un procedimiento típico de purificación y de polimerización de estireno, el cual utiliza un sistema de reducción de fenilacetileno que tiene un catalizador de paladio/alúmina, y que incorpora el procedimiento de la invención, dado a conocer en las reivindicaciones que aquí se acompañan.

## Descripción de las formas preferidas de presentación

La presente invención, puede verse, de una forma más clara, cuando ésta se presenta conjuntamente con la ilustración del dibujo. En la ilustración, se da a conocer un procedimiento convencional de purificación y polimerización de estireno. Este procedimiento, es básicamente similar al que se da a conocer y se describe completamente en la patente anteriormente citada, arriba, concedida a Butler *et al.* En la figura, se suministra estireno crudo, el cual se ha fabricado a partir de la deshidrogenación de etilbenceno, a la válvula VI, desde la cual, éste fluye a un tanque de almacenaje del crudo CST. Desde el tanque de almacenaje, el estireno crudo, fluye a través de una línea de flujo F1, a través de un intercambiador de calor de gas de escape VGHE, para aumentar la temperatura del estireno y, desde allí, éste se hace fluir al interior de un precalentador PH opcional. Desde el precalentador, el estireno crudo, pasa al interior de un sistema de reducción de fenilacetileno PARS, en donde, el fenilacetileno en el estireno crudo, se reduce a un nivel aceptable, haciéndolo fluir sobre un catalizador de paladio/alúmina, en presencia de gas hidrógeno, tal y como se describe, de una forma más particular, en la patente de Butler *et al.*

En una aplicación convencional de este procedimiento, se añadiría, normalmente, un inhibidor de polimerización de estireno, a la alimentación de estireno, después del precalentador PH, e inmediata y previamente antes a la columna BT. Esto viene indicado en el dibujo, en la línea de salida designada como SPI. Puesto que, el aditivo, se conoce, de una forma convencional, como un inhibidor de polimerización de estireno, no se consideraría como práctico o normal, el añadir tal tipo de material, en cualquier punto previamente a la columna BT. Así, por ejemplo, puesto que, este tipo de inhibidor, es soluble en agua, el añadirlo al sistema, tan pronto como en la válvula VI, ello sería una pérdida de material inhibidor, puesto que, una gran porción de aditivo, se disolvería en el agua, la cual se separa normalmente del monómero de estireno, en el tanque de estireno crudo CST. La cantidad normal de inhibidor de polimerización de estireno añadido a sistemas convencionales, se encuentra comprendida dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 50 a 500 partes por millón.

En la presente invención, no obstante, se descubrió, de una forma inesperada que, añadiendo un inhibidor particular de polimerización de estireno, en unas cantidades comprendidas dentro de unos márgenes que van de 1 a 300 partes por millón, al sistema de polimerización de estireno, inmediatamente delante del reactor de reducción de fenilacetileno, a través de la línea de flujo del catalizador de fenilacetileno, designado como PAC, se obtiene un

## ES 2 275 998 T3

5 resultado inusual y beneficioso, el cual no era predecible, en modo alguno, hasta ahora, según la química conocida de tales tipos de sistemas. De hecho, nunca se habría podido esperar obtener unos resultados que involucraran la reducción de fenilacetileno, mediante la utilización de inhibidores de polimerización de estireno, en cualquier porción, en un sistema de polimerización de estireno. El resultado inesperado obtenido mediante la adición del inhibidor de estireno, a través de la línea de flujo de PAC, en un punto no normalmente asociado con inhibidores de polimerización, es un incremento en la conversión de fenilacetileno y una estabilización del paladio, en un el catalizador de PAR.

10 Un aditivo particularmente ventajoso para insertar en la corriente de alimentación, inmediatamente después del PARS, es Styrex 310, un inhibidor de hidroxilamina comercialmente obtenible en el mercado, comercializado por la compañía BetzDearbon, localizada en 4636 Somerton, Road, Trevose, PA 19053. Este inhibidor, se describe, de una forma más particular, en las patentes estadounidenses U.S. 5.282.957; U.S. 5.396.004; U.S. 5.426.257; y U.S. 6.024.904; las patentes europeas EP 0 594 341 A1 y EP 0 240 297 A1. Otras patentes que se refieren al inhibidor, son las patentes estadounidenses U.S. 5.221.498; U.S. 5.221.461; US 4.929.778; U.S. 5.221.764; las patentes europea EP 15 594 431 y EP 87302765; y la patente canadiense 2063293.

En una forma de presentación de la invención, este inhibidor, se añadió a la corriente de alimentación de estireno, directamente delante del PARS, en una cantidad de 100 PPM, dando como resultado un incremento de la conversión de PA del 33%, por encima de los procedimientos convencionales, y una disminución del agotamiento de Paladio, del catalizador, a menos de un 25% de las pérdidas asociadas con los procedimientos convencionales que no utilizan aditivos. El ejemplo que se facilita a continuación, ilustra las ganancias asociadas con la utilización del aditivo anteriormente descrito, arriba, inyectado en la corriente de flujo de estireno, de una forma no convencional.

### 25 Ejemplo

Se procedió a realizar experimentos, en un reactor a escala de laboratorio, utilizando los siguientes parámetros:

|    |                             |                                                    |
|----|-----------------------------|----------------------------------------------------|
| 30 | Modo                        | flujo ascendente                                   |
|    | Presión                     | 8,6 bar                                            |
|    | Catalizador                 | 0,3%, en peso de Pd en Al                          |
| 35 | Volumen de catalizador      | 20 ml, extrusionados huecos                        |
|    | Reactor                     | 1"OD, 9/16"ID con Tehrmowell de ¼"                 |
| 40 | Tasa de hidrógeno           | Hidrógeno/fenilacetileno 16/1 molar (13 cc/minuto) |
|    | Alimentación fresca         | Estireno : EB 60:40                                |
|    | Tasa de alimentación fresca | 18 ml/minuto                                       |
| 45 | Composición fresca          | 200 ppm PA, en la alimentación total del rector    |
|    | Aditivo                     | Styrex 310, 100 ppm, como material activo          |
| 50 | Temperatura                 | 6,5°C                                              |

Las tiradas realizadas en el reactor, utilizando el reactor a escala de laboratorio anteriormente descrito, arriba, se condujeron con varios aditivos, para determinar la pérdida de paladio, del catalizador del PAR, para cada aditivo. Se condujeron un determinado número de tiradas, para determinar la efectividad de diferentes inhibidores, en la reducción del nivel de fenilacetileno, es estireno monómero, y estabilizando paladio en el catalizador. La tabla que se facilita a continuación, indica los resultados de tales tiradas.

| 60 | Aditivo     | Concentración (PPM)<br>de material activo | Pérdida del % de PD,<br>después de 14 días | Conversión de PA en<br>% en peso |
|----|-------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|
|    | Ninguno     | 0                                         | 19,6                                       | 60-65                            |
|    | TBC         | 7                                         | 18,0                                       |                                  |
| 65 | TBC         | 20                                        | 21,2                                       |                                  |
|    | TBC         | 100                                       | 53,3                                       |                                  |
|    | 4-oxo-TEMPO | 100                                       | 68,0                                       |                                  |

## ES 2 275 998 T3

(Continuación)

|    | Aditivo             | Concentración (PPM)<br>de material activo | Pérdida del % de PD,<br>después de 14 días | Conversión de PA en<br>% en peso |
|----|---------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|
| 5  |                     |                                           |                                            |                                  |
|    | Fenilendiamina      | 100                                       | 54,1                                       |                                  |
|    | Radical nitróxido   | 100                                       | 59,6                                       |                                  |
|    | DNBP                | 100                                       | 34,9                                       |                                  |
| 10 | Fenilquinona-metida | 100                                       | 42,7                                       |                                  |
|    | Styrex 310          | 100                                       | 4,8                                        | 77-84                            |

En donde:

- 15 TBC, es el tert.-butil-catecol  
DNBP, es 2-sec.-butil-4,6-dinitrofenol

20 Está claro, a raíz de la tabla anterior de arriba, el hecho de que, el aditivo preferido, no únicamente proporciona una mayor conversión de fenilacetileno en estireno, sino que, además, éste proporciona también, como resultado, una pérdida de paladio muchísimo menor, del catalizador, que con otros aditivos. Éste corta, incluso, las pérdidas, a un valor de menos de un 25%, en peso, del nivel normal de pérdida, cuando no se inyectan aditivos, previamente al reactor de PAR. Esto significa claramente una ganancia significativamente mayor, debido a la mayor calidad del producto de poliestireno que puede ser obtenido, y también unas ganancias tremendas en cuanto al ahorro en la regeneración de catalizador, y requerimientos de reposiciones. En la tabla que se ha facilitado anteriormente, arriba, puesto que, las pérdidas de paladio, eran inaceptablemente altas con todos los aditivos, excepto con la hidroxilamina (Styrex 310), no se listaron cifras de conversión a partir de éstos. No obstante, puede verse, en la tabla, que la conversión de fenilacetileno sin aditivos, se encontraba comprendida dentro de unos márgenes del 60-65% en peso, mientras que, la tasa de conversión, para las tiradas de hidroxilamina, era de un valor comprendido dentro de unos márgenes del 77-84%, en peso, un incremento medio en la conversión de PA de aproximadamente un 30%, utilizando la invención, por encima de las tasas convencionales, obtenidas sin la utilización de la invención.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento de purificación, en donde, se procesa una corriente de flujo de estireno, mediante un sistema de reactores de fenilacetileno, para reducir fenilacetileno, en la citada corriente de flujo, mediante la hidrogenación de éste, comprendiendo, la mejora, la etapa de añadir un aditivo, a la corriente de flujo de estireno, inmediatamente antes a su entrada en el citado sistema de reactores de fenilacetileno y **caracterizado** por el hecho de que: el citado aditivo, comprende una hidroxilamina.

10 2. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, el citado aditivo, comprende una combinación de fenilamina-diamina/hidroxilamina.

3. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, el citado aditivo, se añade en unas cantidades que van de 1 a 300 partes por millón.

15 4. El procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, el citado aditivo, comprende una combinación de hidroxilamina/oxima.

20 5. Un procedimiento de reducción de fenilacetileno, para su uso en un sistema de fabricación de estireno, que tiene un reactor de reducción de fenilacetileno, tal y como en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

