

P- 35992

U.S. 541-244-
filed 4.8.-66

343925

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Elizabeth, New Jersey, Estados Unidos de
América.

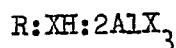
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA DIVIDIR UN MATERIAL DE ALIMEN-
TACION" (Clase Internacional C10_g BOLD).

21.10.67



28

La presente invención se refiere a la separación de isómeros aromáticos y mezclas de ellos. Más en particular, la invención se refiere a un procedimiento de extracción de líquido, mediante el cual se pueden separar isómeros aromáticos por protonación selectiva. En una realización preferida, la invención se refiere a un procedimiento de extracción de líquido para separar m-xileno de sus isómeros, utilizando un disolvente extractor que comprende un compuesto ternario que tiene la fórmula general:



donde R es un compuesto aromático mono- o polinuclear y X es cloro o bromo, efectuándose la extracción en presencia de un haluro de hidrógeno, es decir, cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno. En una realización particularmente preferida de la invención, el disolvente extractor se mezcla con benceno, para aumentar el grado de separación que se puede conseguir; y más preferiblemente, la extracción se efectúa en una columna de extracción líquido-líquido en etapas, donde se utiliza un lavado simultáneo con benceno, en contracorriente, para reforzar la eficacia del procedimiento de extracción.

El procedimiento de la invención encuentra ventajas particulares en la separación del m-xileno de sus isómeros C_8 , aunque se pueden efectuar separaciones similares entre isómeros C_8-C_{10} y sus mezclas. Sin embargo, respecto a los xilenos, el m-xileno es usualmente el componente principal de las corrientes de isómeros aromáticos C_8 , constituyendo por ejemplo aproximadamente de 20

343925



a 80%. Los isómeros individuales son ampliamente utilizados como compuestos intermedios químicos y para fibras, siendo el p-xileno el que encuentra el uso más extenso. La recuperación de p-xileno por cristalización fraccionada está complicada por la presencia de m-xileno en la corriente. El p-xileno y m-xileno forman una mezcla eutéctica que limita los rendimientos de p-xileno a aproximadamente 50%. Análogamente, el etilbenceno y o-xileno solo se pueden recuperar en rendimiento de aproximadamente 50 a 75%, y 50% respectivamente. Se ha descubierto ahora que utilizando la presente invención se puede separar m-xileno de sus isómeros, con rendimiento y en pureza que sobrepasan del 90%. En consecuencia, la presente invención permite la subsiguiente recuperación de cada uno de los isómeros de xileno con rendimientos que también sobrepasan del 90%; por ejemplo, la cristalización fraccionada del p-xileno se puede efectuar a menores temperaturas. Además, se puede disponer ahora de m-xileno en grandes cantidades y altos grados de pureza, proporcionando así otro compuesto intermedio químico valioso, mientras que antes, usualmente, el m-xileno era quemado como combustible.

Por tanto, según la invención, las mezclas isómeras de bencenos alcohol-sustituídos C_8-C_{20} , naftalenos dialcohol-sustituídos, y mezclas de ellos, pueden ser divididas por extracción de líquido, con un disolvente extractor que comprende un compuesto ternario que tiene la fórmula $R:HX:2ALX_3$, donde R es un hidrocarburo aromático al menos tan básico como el material a extraer, y X es cloro o bromo, efectuándose la extracción en presen

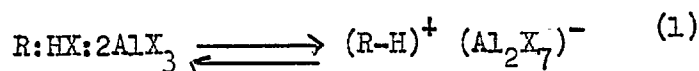
343925



cia de un haluro de hidrógeno, es decir, cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno.

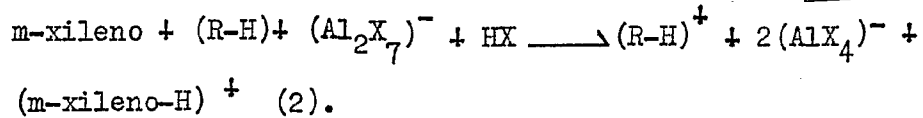
5 En la técnica anterior se conocía el uso de disolventes similares para procedimientos de extracción. Sin embargo, hasta la presente invención no se había descubierto la operación de efectuar la extracción en presencia de haluro de hidrógeno, para permitir la protonación del compuesto más básico de la alimentación.

10 El procedimiento de la invención utiliza el hecho de que los compuestos aromáticos poseen diferentes grados de basicidad, y que es posible protonar preferentemente el compuesto más básico de los contenidos en una mezcla de tal compuesto y otros compuestos. La basicidad de un compuesto se usa aquí para designar la tendencia de
15 tal compuesto a aceptar un protón, es decir, cuanto mayor es la basicidad mayor es la tendencia a aceptar un protón y quedar protonado. En Ehrenson, J, Am. Chem. Soc. , 84, 2681-2687 (1962) se presenta un estudio de las basicidades relativas de los metilbencenos, y el método usado para determinar la basicidad. En consecuencia, el compuesto más básico de una mezcla puede ser protonado preferentemente y recuperado. Por ejemplo, en una corriente aromática C₈, el m-xileno es protonado preferentemente, debido a que tiene una basicidad significativamente mayor que la de cualquiera de los otros isómeros C₈. El
20 procedimiento se efectúa usando un disolvente extractor que pueda existir como disolvente iónico, por ejemplo:

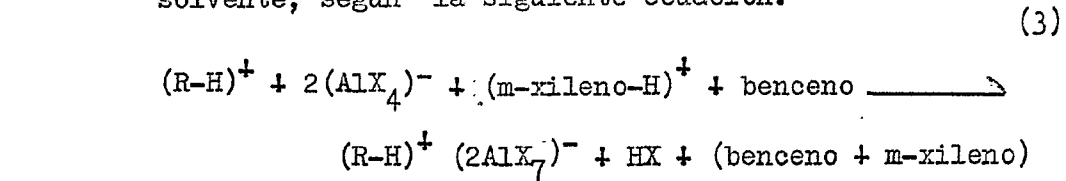


30 protonando el material a extraer:

343925



5 donde se utiliza HX para protonar el m-xileno, disolviéndose preferentemente el m-xileno protonado en el disolvente extractor iónico. Dado que los restantes compuestos de la mezcla de alimentación no experimentan protonación, se formará un producto en dos fases, es decir, iónico y covalente, siendo la concentración de m-xileno protonado mayor en la fase iónica, en relación a la fase covalente. La fase iónica puede ser recuperada luego como fase extracto, y se puede recuperar el m-xileno de ella por varios métodos diferentes, por ejemplo destilación bajo vacío, o preferiblemente por extracción con benceno, lo que también sirve para regenerar el disolvente, según la siguiente ecuación:



20 recuperándose subsiguientemente el m-xileno por destilación de la fase extracto en benceno.

Utilizando el procedimiento de la invención se pueden efectuar muchas separaciones diferentes. En general, se pueden dividir las corrientes de alimentación que contienen bencenos alcohol-sustituídos isómeros, naftalenos dialcohol-sustituídos, y mezclas de ellos, en el intervalo C₈-C₂₀. El isómero a separar, o compuesto, si hay mezclas presentes, será aquél cuya basicidad sea mayor, en relación al resto de la alimentación. Las co-

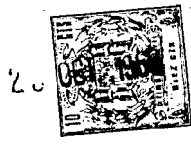


5 rrientes de alimentación preferidas son los bencenos al-
cohol-sustituídos C_8-C_{12} isómeros, y mezclas de ellos,
preferiblemente bencenos alcohol-sustituídos C_8-C_{12} y
mezclas de ellos, y más preferiblemente los bencenos al-
cohol-sustituídos C_8-C_9 isómeros, y mezclas de ellos.
Son ejemplos de corriente de alimentación y de compues-
tos que se pueden extraer: m-xileno de isómeros C_8 , mesi-
tileno de isómeros C_9 , isodureno de isómeros C_{10} , hexame-
tilbenceno de una mezcla que contiene metilbencenos, y
10 similares. Análogamente, en corrientes C_8 y C_9 , etc., el
compuesto más básico será protonado y extraído.

Los disolventes extractores aplicables en la
invencción se pueden caracterizar en términos generales
como aquellos que comprenden un compuesto ternario de
15 adición, líquido, que tiene la fórmula general $R:HX:$
 $2AlX_3$, donde X es cloro o bromo y R es un aromático al-
cohol-sustituído, normalmente líquido, de la serie del
benceno o naftaleno, y es al menos tan básico como el
material a extraer. Preferiblemente, R es un benceno al-
cohol-sustituído o naftaleno alcohol-sustituído, en el
20 intervalo C_8-C_{20} . Más preferiblemente, R es un alcohol-
benceno C_8-C_{12} , aún más preferiblemente alcoholbenceno
 C_9-C_{12} . La elección de R dependerá del material a sepa-
rar, ya que R ha de ser al menos tan básico como tal ma-
terial, y preferiblemente es más básico.

Los siguientes compuestos son ilustrativos de
los compuestos aromáticos que se pueden emplear, y están
relacionados en orden de basicidad en aumento: m-xileno,
seudocumeno (1,2,4-trimetilbenceno), hemimeliteno (1,2,3-
30 trimetilbenceno), dureno (1,2,4,5-tetrametilbenceno),

343925



mesitileno mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno), prehnite-
 no (1,2,3,4-tetrametilbenceno), isodureno (1,2,3,5-tetra-
 metilbenceno), pentametilbenceno y hexametilbenceno. Otros
 compuestos que también se pueden usar son: isopropilben-
 5 ceno, 1,3,5-dimetiletetilbenceno, los etiltoluenos, metil-
 naftaleno, dimetilnaftaleno, y similares. En la extrac-
 ción de m-xileno, por ejemplo de una corriente de isóme-
 ros C_8 , aunque R puede ser m-xileno, es preferible que R
 sea más básico que el m-xileno, y al menos tan básico co-
 10 mo el seudocumeno (1,2,4-trimetilbenceno), por ejemplo
 mesitileno, isodureno, hexametilbenceno, etc.

Un disolvente extractor particularmente prefe-
 rido, independientemente del compuesto aromático utiliza-
 do para formar el compuesto ternario de adición, es el
 15 que comprende benceno y el compuesto ternario, empleándo-
 se más preferiblemente como disolvente extractor un com-
 puesto ternariosaturado de benceno. Este disolvente ex-
 tractor preferido se puede preparar mezclando benceno
 con el compuesto ternario, hasta que empieza a aparecer
 20 una segunda fase. La aparición de una segunda fase indi-
 ca que el compuesto ternario está saturado de benceno.
 Sin embargo, normalmente, la relación molar entre bence-
 no y compuesto ternario es al menos 7/1, y preferiblemen-
 te de 8/1 a 10/1. Se usa benceno porque muchos otros com-
 25 puestos aromáticos tienden a promover reacciones secunda-
 rias que inhiben la posibilidad de hacerla separación.

Los compuestos ternarios de adición aplicables
 en el procedimiento de la invención se pueden preparar
 mezclando el compuesto aromático con un exceso estequio-
 30 métrico de haluro de aluminio, bajo nitrógeno seco. Luego

343925



se hace burbujear haluro de hidrógeno gaseoso a través de la mezcla. El producto líquido será el compuesto ternario pero saturado de haluro de hidrógeno y haluro de aluminio disueltos (en la saturación, estos compuestos están presentes en pequeñas cantidades). Un método alternativo para preparar un compuesto más básico consiste en partir de un compuesto tal como seudocumeno, formar el compuesto ternario de adición, según se ha descrito, y calentar el compuesto ternario a aproximadamente de 50 a 60°C. A estas temperaturas, el seudocumeno se isomerizará cuantitativamente a mesitileno, con solo pequeñas cantidad de reacciones secundarias. Los compuestos ternarios de adición presentan alto grado de estabilidad a 25°C., en atmósferas de nitrógeno, y pueden ser almacenados durante largos periodos bajo estas condiciones. El agua hidroliza a los compuestos ternarios de adición, reaccionando enérgicamente con producción de un producto en dos fases: una fase orgánica que comprende el compuesto aromático, y una fase acuosa que comprende el haluro de aluminio hidratado y haluro de hidrógeno.

El compuesto ternario de adición se formará en relación igual a 1:1:2, en relación a la fórmula $R:HX:2AlX_3$. Sin embargo, el compuesto ternario es capaz de disolver un exceso de R, en cantidad tal que la relación molar entre R y el compuesto ternario, en el disolvente extractor, puede estar comprendida entre 1:1 y 3:1, preferiblemente entre 2,5 : 1 y 1,5 : 1, y más preferiblemente entre 2,1:1 y 1,9:1.

Es esencial efectuar el procedimiento de extracción en presencia de un haluro de hidrógeno extra-

343925



5 fio respecto al compuesto ternario. En general, el haluro de hidrógeno estará presente en relación molar de aproximadamente 0,2:1 a 5,0:1, en relación al material a extraer; preferiblemente, de 0,75:1 a 2:1, y más preferiblemente de 1:1 a 1,1:1. Es aún más preferible, con las anteriores relaciones molares, utilizar el haluro de hidrógeno de forma tal que se produzca una presión de haluro de hidrógeno gaseoso de aproximadamente 0,2 a 10 atm, preferiblemente de 1 a 10 atm.

10 Bajo las condiciones normales de funcionamiento, un aumento de las presiones de haluro de hidrógeno gaseoso en la zona de extracción servirá para aumentar la velocidad y grado de protonación del componente más básico de la alimentación, y por tanto aumentará la eficacia del procedimiento de extracción.

15 La relación molar entre el compuesto ternario del disolvente extractor y el material a extraer, por ejemplo m-xileno de una corriente aromática C_8 , debe ser aproximadamente de 0,3:1 a 3,0:1, preferiblemente de 1:1 a 1,6:1, se mezcle o no se mezcle con benceno el compuesto ternario. Las temperaturas de la zona de extracción no son críticas, siempre que el compuesto ternario permanezca en fase líquida. Normalmente, las temperaturas estarán comprendidas entre aproximadamente $-20^{\circ}C$ y $+50^{\circ}C$, preferiblemente entre $-10^{\circ}C$ y $30^{\circ}C$.

25 En una realización particularmente preferida, se usa una columna de extracción líquido-líquida en etapas, empleando una corriente simultánea de lavado con benceno, en contracorriente, disminuyendo notablemente el número de etapas de extracción requeridas para produ-



5 cir un producto de gran pureza. La corriente de lavado con benceno se introduce normalmente en la columna a una relación molar de aproximadamente 3:1 a 12:1, basada en la alimentación total, y preferiblemente de 3:1 a 8:1. Sin embargo, también se pueden usar satisfactoriamente relaciones fuera de este intervalo. La corriente de lavado con benceno sirve para lavar cualquiera compuesto covalente, separándolo de la fase iónica, reforzando así el grado de separación que se puede conseguir.

10 El uso de benceno como disolvente de lavado es particularmente preferido frente a otros disolventes aromáticos, debido a que inhibe las reacciones secundarias indeseables. Por ejemplo, el tolueno haría que se desproporcionase el etilbenceno, estorbando así el equilibrio del procedimiento de extracción. Sin embargo, el benceno suprime el efecto de desproporcionamiento, actuando como aceptor de etilo, siendo el resultado neto que haya en la columna proporciones constantes de benceno y etilbenceno.

20 La invención se apreciará más fácilmente por referencia a la fig. 1 adjunta, en la que se ilustra esquemáticamente un procedimiento de extracción de m-xileno. Las figs. 2 y 3 ilustran el efecto de las presiones de haluro de hidrógeno gaseoso sobre el procedimiento de extracción, y el efecto de una corriente de lavado con benceno, respectivamente.

25 Considerando la fig. 1, una corriente de isómeros aromáticos C_8 que comprende m-xileno, o-xileno, p-xileno y etilbenceno, en relación molar de aproximadamente 2:11:1, es introducida en la zona 11 de extracción

30

343925



de líquido, por la tubería 10. Por la parte superior de la zona 11, mediante la tubería 12, se introduce disolvente extractor saturado de benceno, y por la parte inferior de la zona 11, mediante la tubería 13, se introduce una corriente de lavado con benceno. La presión de gas se mantiene introduciendo HCl por la tubería 40. El disolvente extractor tiene mayor densidad que los aromáticos presentes (tanto los C_6 como los C_8), y descenderá por la zona de extracción, disolviendo al m-xileno protonado preferentemente, mientras que los aromáticos, es decir, benceno e isómeros C_8 , ascienden; el lavado con benceno disolvió a los isómeros C_8 , separándolos de la fase iónica. Por la tubería 14 se retira una fase extracto que comprende disolvente extractor saturado de benceno, y m-xileno, y por la tubería 15 se retira una fase refinada que comprende benceno e isómeros C_8 . La fase extracto es llevada a un calentador 16 de evaporación instantánea, que trabaja aproximadamente a de 40 a 100°C y de 0,01 a 0,5 atm, y en el cual se separa por evaporación instantánea el exceso de HCl, que es recirculado por la tubería 17. La fase extracto pasa luego por la tubería 18 al enfriador 19, y por la tubería 20 a la columna 21 de recuperación de disolvente. La recuperación de disolvente se puede efectuar en una simple zona de extracción o bien, como se ilustra, en una zona de extracción de líquido en etapas. La columna 21 de recuperación de disolvente puede trabajar a temperaturas de aproximadamente 0 a 60°C., preferiblemente de 5 a 25°C, y a presión atmosférica. La fase extracto de la zona 11 de extracción se pone en contacto con benceno de la tubería 22, el cual



5 extrae al m-xileno del disolvente iónico (dado que no se mantienen presiones de HCl, el m-xileno puede ser desprotonado y extraído por el benceno). El disolvente extractor se retira por la tubería 12, y es recirculado para ser usado en la zona 11 de extracción. La mezcla de benceno y m-xileno se retira por la tubería 23, y se lleva al calentador 24 de evaporación instantánea, donde las trazas de HCl son eliminadas completamente y recirculadas por la tubería 25. Luego se lleva la mezcla al lavador 27 de agua, por la tubería 26, y allí se hidroliza el disolvente extractor residual, y es retirado por la tubería 29. Luego se lleva la mezcla a la columna 30 de destilación, por la tubería 28, y allí se recupera m-xileno en forma de sustancialmente pura, por la tubería 31; las cabezas de benceno de la tubería 22 son recirculadas luego a la columna 21 de recuperación de disolvente, para ser usadas de nuevo.

15 Los restantes isómeros C_8 , es decir, o-xileno p-xileno y etilbenceno, que salen de la zona 11 de extracción, con benceno, por la tubería 15, son llevados al calentador 32 de evaporación instantánea, para eliminar el HCl (el HCl recirculado por la tubería 34) y luego por la tubería 33 al lavador 35 de agua, donde el disolvente extractor residual es hidrolizado y retirado por la tubería 37, y luego por la tubería 36 a la columna 38 de destilación, donde los isómeros C_8 son recuperados por la tubería 39 para ser purificados más y separados; las cabezas de benceno de la tubería 13 son recirculadas a la zona 11 de extracción, como corriente de lavado.

30

343925



En una variación de este procedimiento (que no se muestra), el calentador 16 de evaporación instantánea y la columna 21 de recuperación de disolvente se pueden combinar, trabajando a una temperatura de aproximadamente 40 a 70° C y bajo un vacío parcial de aproximadamente 0,1 a 0,5 atm, para hervir el benceno en la columna y barrer simultáneamente el HCl, para que sea recirculado.

Ejemplo 1

A continuación se muestra en forma de tabla un ejemplo del procedimiento cíclico aquí ilustrado. Cada tabla muestra el balance total de materiales para el equipo implicado en el procedimiento, haciendo referencia los números a la fig. 1. El disolvente extractor comprende un compuesto ternario, mesitileno: HCl:2AlCl₃, saturado de benceno. Se suministra el HCl suficiente para producir una fuerza impulsora de presión de HCl gaseoso igual a 1 atm, en la zona de extracción. La temperatura de la zona de extracción es 0°C.

343925

POOR
QUALITY

Columna 11 de extracción

Entra

Corriente

Alimentación, 10 40 partes de m-xileno
60 partes de isómeros C₈
Disolvente, 12 50 partes de disolvente
300 partes de benceno
5 partes de m-xileno
Lavado con benceno, 13 500 partes de benceno
0,5 partes de isómeros C₈

10

Fase extracto, 14

15

Fase refinado, 15

Salie

50 partes de disolvente
300 partes de benceno
36,2 partes de m-xileno
1,0 parte de isómeros C₈
500 partes de benceno
59 partes de isómeros C₈
8,8 partes de m-xileno

343925

343925

14 1341

Columna 11 de extracción

Entra

	<u>Corriente</u>	
5	Alimentación, 10	40 partes de m-xileno 60 partes de isómeros C ₈
	Disolvente, 12	50 partes de disolvente 300 partes de benceno 5 partes de m-xileno
10	Lavado con benceno, 13	500 partes de benceno 0,5 partes de isómeros C ₈
	Fase extracto, 14	-
15	Fase refinado, 15	-

343925

21.10.68

-14-

**POOR
QUALITY**



atira

Sale

e m-xileno
 isómeros C₈
 disolvente
 benceno
 m-xileno
 benceno
 isómeros C₈

-
 -
 -
 -
 -

50 partes de disolvente
 300 partes de benceno
 36,2 partes de m-xileno
 1,0 parte de isómeros C₈
 500 partes de benceno
 59 partes de isómeros C₈
 8,8 partes de m-xileno

343925

14 Pcs

POOR QUALITY

POOR
QUALITY

Columna 21 de regeneración
de disolvente.

entra

sale

Corriente

Fase extracto, 20

50 partes de disolvente

300 partes de benceno

36,2 partes de m-xileno

1,0 partes de isómeros C₈

Disolvente extractor

400 partes de benceno

bencénico, 22

1 parte de m-xileno

Disolvente, 12

300 partes de benceno

50 partes de disolvente

5 partes de m-xileno

400 partes de benceno

32,2 partes de m-xileno

1,0 parte de isómeros C₈

15

Mezcla de benceno y m-xileno, 23

Torre de destilación 30

Corriente

Alimentación, 28

400 partes de benceno

32,2 partes de m-xileno

1,0 parte de isómeros C₈

Cabezas, 22

400 partes de benceno

1,0 parte de m-xileno

Colas, 31

31,2 partes de m-xileno

1,0 parte de isómeros C₈

0,2 partes de benceno

Torre de destilación

Corriente

30

343925

343925

15 Pm

Columna 21 de regeneración entra
de disolvente.

Corriente

5	Fase extracto, 20	50 partes de disolvente 300 partes de benceno 36,2 partes de m-xileno 1,0 partes de isómeros C ₈
10	Disolvente extractor bencénico, 22	400 partes de benceno 1 parte de m-xileno
	Disolvente, 12	-
15	Mezcla de benceno y m-xileno, 23	-

Torre de destilación 30

20	<u>Corriente</u> Alimentación, 28	400 partes de benceno 32,2 partes de m-xileno 1,0 parte de isómeros C ₈
	Cabezas, 22	-
25	Colas, 31	-

Torre de destilación

30	Corriente	
----	-----------	--

343925



entra

sale

-
 -
 de disolvente
 de benceno
 de m-xileno
 de isómeros C₈
 de benceno
 de m-xileno

-
 -
 300 partes de benceno
 50 partes de disolvente
 5 partes de m-xileno
 400 partes de benceno
 32,2 partes de m-xileno
 1,0 parte de isómeros C₈

de benceno
 de m-xileno
 de isómeros C₈

343925

-
 -
 400 partes de benceno
 1,0 parte de m-xileno
 31,2 partes de m-xileno
 1,0 parte de isómeros C₈
 0,2 partes de benceno

15 Pms

POOR QUALITY



(Continuación C. 21)

Alimentación, 36

500 partes de benceno
59 partes de isómeros C₈
8,8 partes de m-xileno

Cabezas, 13

-

Colas, 39

-

500 partes de benceno
0,5 partes de isómeros C₈
59 partes de isómeros C₈
8,8 partes de m-xileno
0,4 partes de benceno

343925

343925

16 1950

POOR QUALITY

(Continuación C. 21)

	Alimentación, 36	500 partes de benceno
		59 partes de isómeros C ₈
		8,8 partes de m-xileno
5	Cabezas, 13	-
	Colas, 39	-

10

343925

**POOR
QUALITY**

ación C. 21)

de benceno
de isómeros C₈
de m-xileno



500 partes de benceno

0,5 partes de isómeros C₈

59 partes de isómeros C₈

8,8 partes de m-xileno

0,4 partes de benceno

343925

16 Pm



Así, está bien claro que aunque puede haber contaminaciones de corrientes en pequeño grado, la pureza del m-xileno recuperado por la tubería 23 será muy grande, por ejemplo mayor del 95 %.

5 Los siguientes ejemplos adicionales servirán para ilustrar más el procedimiento de la invención. Sin embargo, no se ha de suponer que existen limitaciones aparte de las incorporadas en las reivindicaciones adjuntas.

10 Ejemplo 2.- Efecto de la presión de haluro de hidrógeno gaseoso sobre la separación de m-xileno.

La fig. 2 representa gráficamente el efecto de la presión de HCl gaseoso sobre la distribución de m-xileno entre las dos fases formadas cuando se deja que llegue al equilibrio una mezcla de mesitileno: HCl:2AlCl₃, benceno y m-xileno. Se efectuaron varios experimentos en los que 5 ml de disolvente extractor de mesitileno:HCl:2AlCl₃ fueron sometidos a vacío para eliminar toda traza de HCl, y luego fueron mezclados con una mezcla de benceno y m-xileno. Los experimentos fueron efectuados con y sin presencia de un exceso de HCl suficiente para producir una presión de HCl gaseoso. Es claramente evidente que la separación de m-xileno entre las dos fases, en ausencia de presión de HCl gaseoso, no permite efectuar una separación práctica. Sin embargo, la presencia de un exceso de HCl suficiente para producir una presión de HCl gaseoso igual a 1 atm muestra una relación de distribución definida del m-xileno entre las fases. Un mayor aumento de la presión de HCl gaseoso serviría para reducir la pendiente de la curva B y aumentar el grado de sepa-

15
20
25
30

343925



28

5 ración de m-xileno entre las fases. Todos los puntos fueron determinados a 25°C y tomando como base la ausencia de disolvente. Cuando se llegó al equilibrio, la fase inferior fué lavada sucesivamente con porciones alícuotas de 10 ml de benceno. Unas porciones alícuotas de las fases superior e inferior fueron analizadas cuantitativamente por cromatografía en fase gaseosa, tras hidrolizar la fase inferior.

10 Ejemplo 3.- Efecto de la ausencia de benceno en el disolvente extractor.

Un disolvente extractor de mesitileno:HCl:
2AlCl₃ fué puesto en contacto con diversas mezclas sintéticas de aromáticos C₈ que contenían 5, 25, 42, 55 y 93% de m-xileno, siendo el resto partes iguales de p-xileno, o-xileno y etilbenceno. El equilibrio se estableció a 0°C y 1 atm de presión de HCl gaseoso, La separación del m-xileno entre las fases superior e inferior se muestra en la tabla 1, para cada una de las cinco experiencias, Los análisis se hicieron como en el ejemplo 2.

20

343925

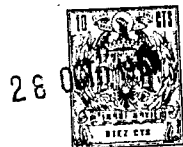


TABLA 1

Experiencia nº	% de m-xileno en la fase superior de C ₈	% de m-xileno en la fase inferior de C ₈	B (1)
5			
1	4,7	6,4	1,37
2	22,3	27,3	1,31
3	41,6	44,8	1,21
10			
4	52,7	59,6	1,33
5	92,6	94,2	1,35

15

$$(1) B = \frac{(\% \text{ de m-xileno en la fase inferior})}{(\% \text{ de m-xileno en la fase superior})}$$

$$\left(\frac{\% \text{ de C}_8 \text{ en la fase superior}}{\% \text{ de C}_8 \text{ en la fase inferior}} \right)$$

20

Un factor B mayor indica mayor separación entre el m-xileno y los otros isómeros C₈.

Ejemplo 4.- Efecto de la presencia de benceno en el disolvente extractor.

25

Se efectuaron experimentos similares a los del ejemplo 3, salvo en que el disolvente extractor de mesitileno:HCl:2AlCl₃ fué saturado con 10 ml de benceno. La table 2 muestra la separación de m-xileno entre las fases superior e inferior, para cada experiencia.

30

343925

POOR
QUALITY



TABLA 2

% de aumento de B (1)

Experiencia nº	% de m-xileno en la fase superior de C ₈	% de m-xileno en la fase inferior de C ₈
1	3,6	24,5
2	14,7	39,3
3	33,0	70,0
4	54,2	84,2
5	67,1	92,0

B

8,5	520
3,8	190
4,7	290
4,5	250
5,6	300

343925

343925
20 Dec

5

10

15

TABLA 2

Experiencia nº	% de m-xileno en la fase superior de C ₈	% de m-xileno en la fase inferior de C ₈
5		
<hr/>		
10	1	3,6
	2	14,7
	3	33,0
	4	54,2
	5	67,1
15		

343925



m-xileno en
se inferior

B

% de aumento de B (1)

24,5	8,5	520
39,3	3,8	190
70,0	4,7	290
34,2	4,5	250
2,0	5,6	300

343925
20 Pes

**POOR
QUALITY**



(1) En comparación con el factor B del ejemplo 3

La comparación de los resultados de los ejemplos 3 y 4 indica que un disolvente extractor saturado de benceno aumenta mucho la concentración relativa de n-xileno en la fase inferior, respecto a la de la fase superior. Así lo indica el gran aumento de los factores B que se muestra en el ejemplo 4, respecto a los del ejemplo 3.

Ejemplo 5.- Efecto de la corriente de lavado con benceno en la columna de extracción de líquido.

La fig. 3 representa gráficamente el efecto de utilizar una corriente de lavado con benceno, en contracorriente, en la zona de extracción de líquido. Las relaciones de fase que se muestran fueron determinadas a 0°C y 1 atm de presión de HCl gaseoso. Se estableció el equilibrio, y las distribuciones de fase fueron analizadas como en el ejemplo 2. Los resultados son representados gráficamente tomando como base la ausencia de disolventes extractor (el disolvente extractor fué mesitileno: HCl: 2AlCl₃, y estaba saturado de benceno). La línea indiferente representa una distribución igual de los isómeros C₈, es decir, o-xileno, p-xileno, etilbenceno, entre las fases. Sin embargo, la línea A representa la distribución real entre fases, de estos tres isómeros. Las líneas B, C y D representan la distribución entre fases cuando cada etapa es lavada con benceno en relaciones molares aproximadamente iguales a 4:1, 5:1 y 6:1, respectivamente, basado en los moles totales de aromáticos C₈ que hay en la columna. Se observará que la pendiente de las líneas B, C y D, que representan la distribución de los isómeros C₈ entre fases, disminuye rápi-

343925



damente al aumentar las relaciones de lavado con benceno. A la inversa, la pendiente aumentaría al disminuir las relaciones de lavado con benceno. La conclusión evidente es que el número de etapas teóricas de extracción requeridas para obtener una separación deseada disminuirá al aumentar las relaciones de lavado con benceno. Por ejemplo, si se desea en la fase extracto una concentración de isómero C_8 igual a 0,33%, trazando escalones de etapas de extracción en la fig. 3, respecto a la línea indiferente (que es un estado mejor que la distribución real de isómeros) se obtienen 8, 5 y 4 etapas para las líneas B, C y D, respectivamente.

Ejemplo 6.- Recuperación de m-xileno de la fase extracto.

Se efectuaron dos experimentos para determinar la posibilidad de recuperar m-xileno de una fase extracto. Estos experimentos representan la recuperación de m-xileno sustancialmente puro de una fase que comprende 50 partes de (mesitileno H)⁺ (Al_2Cl_7) - + 40 partes de HCl + 50 partes de m-xileno + 300 partes de benceno.

(A) Recuperación a 50°C y presión atmosférica, con nitrógeno como gas de purga.

Se combinaron a 0°C 5,0 ml de (MesH)⁺ (Al_2Cl_7) - 2,0 ml (1,72 g) de m-xileno, y 10,0 ml de benceno, y se hizo burbujear HCl a 1 atm a través de ellos, hasta llegar al equilibrio.

Luego se calentó la mezcla a 50°C con un burbujeo de purga de nitrógeno a través de ella, y se sometió rápidamente a extracción con 6 lavados de benceno, de 20 ml cada uno. Las fases superiores se separaron, y se analizaron para determinar el m-xileno. La fase residual,



por hidrólisis, contenía 80,5% de benceno, 19,5% de mesitileno, con una cantidad que no podía ser detectada de aromático C_8 . Los extractos 6,5, 4 y 3 contenían 0,00, 0,03, 0,16 y 0,10 g de m-xileno, respectivamente. El primer extracto contenía m-xileno de pureza mejor que el 99% (calculado sobre los aromáticos C_8). Ello muestra que no hubo isomerización del m-xileno.

(B) Destilación bajo vacío

Se combinaron 0,00603 moles-g de (mesitileno H)⁺ $(Al_2Cl_7)^-$, 0,00407 moles g de m-xileno, y 0,0497 moles - g de benceno, y se agitaron exactamente con 255 ml normales de HCl gaseoso (0,0105 moles g) a 0°C, hasta llegar al equilibrio. Luego se dejó hervir la muestra bajo alto vacío, a 25°C durante exactamente 4 min, usando un purgador colector de hielo seco y un purgador de nitrógeno líquido. El purgador de nitrógeno líquido contenía 290 ml normales de gas (HCl más algo de benceno), el purgador de hielo seco contenía 4,2 g de una mezcla de 92,7% de benceno, 6,3% de m-xileno y 0,2% de algún aromático C_9 (estimaciones hechas por cromatografía en fase gaseosa). La fase residual de (mesitileno H)⁺ $(Al_2Cl_7)^-$ fué hidrolizada, y la fase orgánica resultante fué analizada. Tenía 0,27% de benceno, 1,06% de m-xileno, 98,5% de mesitileno y 0,04% de aromáticos. Se halló que en la fase inferior quedaba menos de 3% del m-xileno cargado.

343925

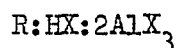


N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España por VEINTE años son los siguientes:

10 1.-Un procedimiento para dividir un material de alimentación elegido del grupo que consta de alcoholbencenos C_8-C_{20} isómeros, y dialcoholnaftalenos, y mezclas de ellos, que comprende poner en contacto la alimentación, en una zona de extracción de líquidos, en presencia de un haluro de hidrógeno, con un disolvente extractor líquido que comprende un compuesto ternario que tiene la fórmula general:

15



20 donde R se elige del grupo que consta de alcoholbencenos C_8-C_{20} y alcoholnaftalenos, y es al menos tan básico como el material a separar, y X se elige del grupo que consta de cloro y bromo.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la temperatura de la zona de extracción está comprendida entre aproximadamente $-20^{\circ}C$ y aproximadamente $+ 50^{\circ}C$.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el haluro de hidrógeno extraño respecto al compuesto ternario está presente en relación molar de aproximadamente 0,2:1 a 5,0:1, en relación al material a dividir

30 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, donde el haluro de hidrógeno está presente en cantidad

343925

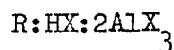


28

suficiente para mantener una presión de haluro de hidrógeno gaseoso de aproximadamente 0,2 a 10 atm.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el disolvente extractor comprende una mezcla de benceno y compuesto ternario.

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende introducir la alimentación en una zona de extracción líquido-líquido; añadir en un primer extremo de la zona de extracción un disolvente extractor que comprende benceno y un compuesto líquido ternario que tiene la fórmula general:



15 donde R se elige del grupo que consta de alcoholbencenos C_8-C_{20} y alcoholnaftalenos, y es al menos tan básico como el material a separar y X se elige del grupo que consta de cloro y bromo; añadir benceno por un segundo extremo de la zona de extracción; mantener la zona de extracción a una temperatura de aproximadamente $-20^{\circ}C$ a $+50^{\circ}C$, y
20 en presencia de aproximadamente 0,5 a 5,0 moles de un haluro de hidrógeno, en relación al material a separar; retirar una fase extracto rica en el material a dividir, por el segundo extremo de la zona de extracción; y retirar una fase refinada, rica en el material de alimentación restante, por el primer extremo de la zona de extracción.
25

30 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, donde la relación molar entre benceno, añadido por el segundo extremo de la zona de extracción, y el material de alimentación, es de aproximadamente 3:1 a 12:1.



8.- Un procedimiento según la reivindicación 6, donde el disolvente extractor comprende benceno y compuesto ternario, en relación molar al menos igual a 7:1.

5 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 6, donde el material de alimentación es una corriente de isómeros C_8 , el material a separar es m-xileno, y R es al menos tan básico como el pseudocumeno.

10 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, donde el m-xileno se recupera de la fase extracto poniendo en contacto la fase extracto con benceno, en una zona de extracción; recuperando una fase extracto en benceno, rica en m-xileno; y recuperando m-xileno por destilación de la fase extracto en benceno.

15 11.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 6 donde el compuesto ternario se emplea en relación molar de aproximadamente 0,3:1 a 3,0:1, en relación al material a extraer.

20 12.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 6, donde el material de alimentación se elige del grupo que consta de alcoholbencenos C_8-C_{12} isómeros, y mezclas de ellos.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 6, donde R es un alcoholbenceno C_8-C_{12} .

25 14.- Un procedimiento para dividir un material de alimentación.

343925

28 OCT 1967



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 OCT. 1967

P. A.

Alberto de Ezabari
Por Poder

343925

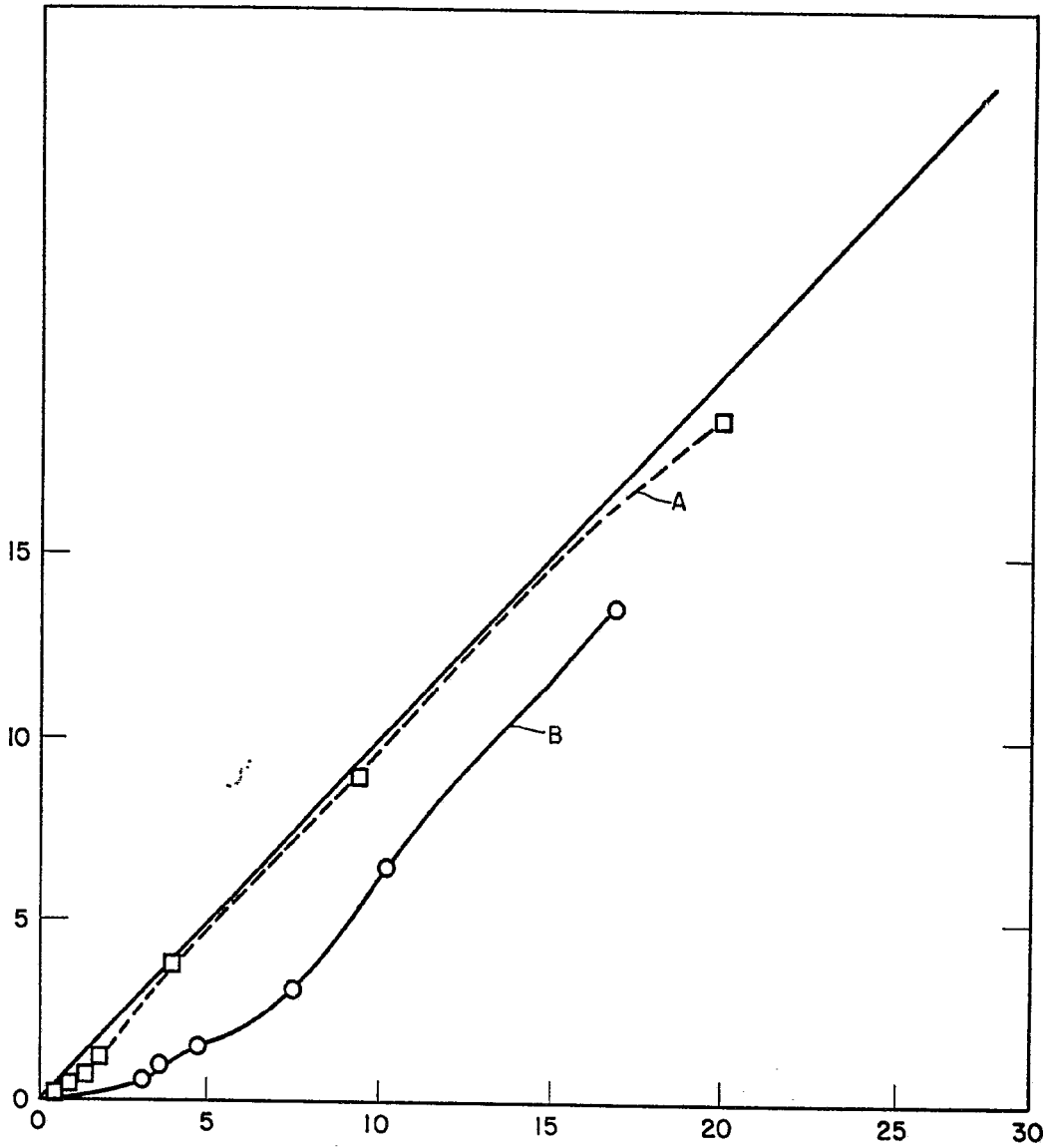
24.10.67 JMS/.

-27-

343925



FIGURA 2



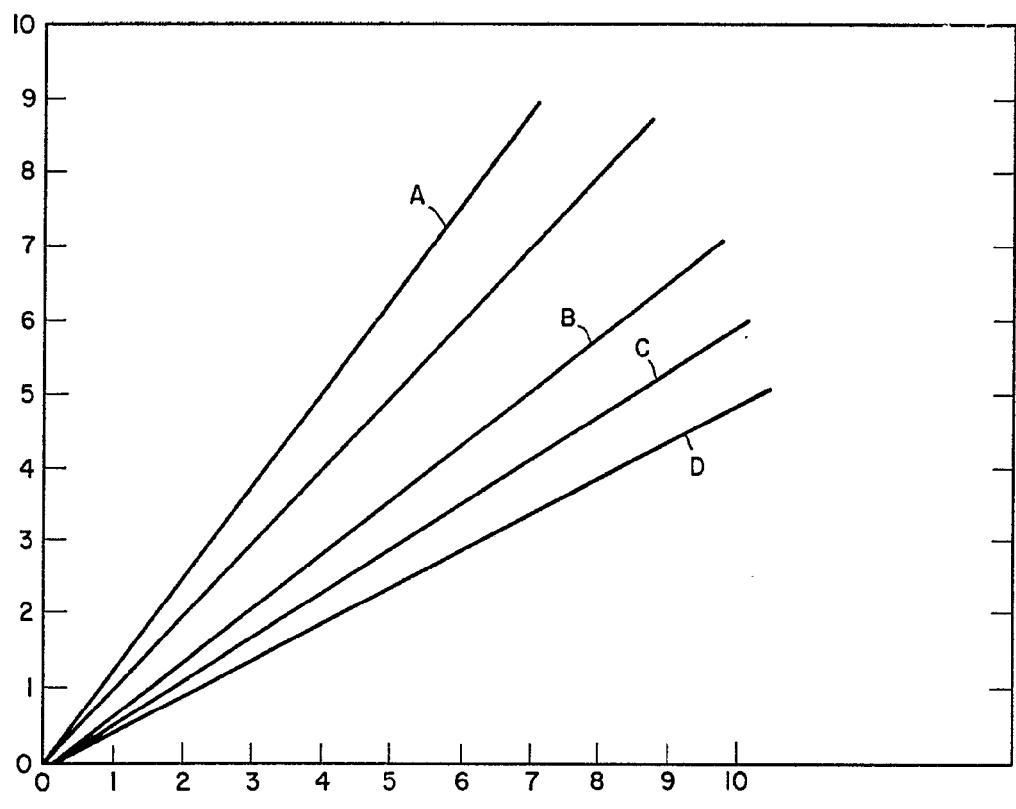
343925

Alberto de Elaburu

343925



FIGURA 3



343925

Alberto de Elizaso
[Handwritten signature]