



PATENTE DE INVENCION

421201

F.C-6-10-75

Int. Cl.: C106

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE UN HIDROCARBURO
AROMATICO VINILICO DE ELEVADA PUREZA DE MEZCLAS DE
HIDROCARBUROS QUE LO CONTENGAN"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 32208 A/72,
depositada en Italia
en 29 de Noviembre de 1972.

421201



La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de un hidrocarburo aromático vinílico de elevada pureza de mezclas de hidrocarburos que lo contengan. Más particularmente se refiere la presente invención a un procedimiento para la separación de un hidrocarburo aromático vinílico de elevada pureza de mezclas de hidrocarburos que lo contengan, mediante destilación extractiva en presencia de disolventes apropiados que contengan agua.

10 Aun más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de estireno de elevada pureza de mezclas de hidrocarburos que lo contengan, mediante destilación extractiva en presencia de disolventes apropiados que contengan agua.

15 En la siguiente descripción se hará referencia, a fines de simplificación, únicamente a la separación de estireno de mezclas de hidrocarburos, aunque el procedimiento según la invención es apropiado para la separación de cualquier hidrocarburo aromático vinílico.

20 Las mezclas de partida de las cuales puede separarse estireno de manera particularmente ventajosa son las mezclas obtenidas mediante craqueo por vapor de nafta.

Se han desarrollado ya numerosos procedimientos para separar estireno de mezclas de hidrocarburos que lo contengan.

25 Los procedimientos más recientes se basan en la destilación extractiva de las mezclas de hidrocarburos en presencia de disolventes apropiados.

421201



Es de notar que la temperatura debe mantenerse muy baja para evitar la polimerización del estireno debido a una acción térmica.

En el caso específico del estireno es necesario trabajar a temperaturas al menos inferiores a 110°C; en efecto, hasta esta temperatura la velocidad inicial de polimerización, expresada en % por hora, queda limitada a valores inferiores o como máximo iguales a 1%.

Como los disolventes que tienen el mayor poder selectivo son aquellos que hierven a alta temperatura, a fin de mantener en presencia de los mismos una temperatura de destilación inferior a 110°C es necesario trabajar a un vacío muy elevado y ello se traduce inevitablemente en costos prohibitivos.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que la adición de agua a disolventes polares de elevado punto de ebullición o a mezclas de disolventes seleccionados entre aldo- y aceto-morfolinas, en particular N-formil morfolina y además N-metil pirrolidona y sulfolana hasta una concentración de agua que varíe entre 1% y 30% en peso respecto a la mezcla y preferiblemente entre 5 y 20% en peso, no reduce de manera significativa el poder disolvente.

Trabajando con tales disolventes acuosos resulta por tanto posible mantener las temperaturas por debajo de 110°C en las columnas de destilación extractiva, limitando de manera considerable el grado de vacío sin inconveniente marginal alguno.

Además es sabido que la adición de agua a los disol-

421201



ventes o mezclas de disolventes arriba citados permite aumentar la selectividad del propio disolvente. El efecto del agua con respecto al aumento de la presión de trabajo de las columnas de destilación extractiva se indica en la tabla 1 adjunta, en la que se indican las presiones de trabajo que pueden alcanzarse con disolventes anhidros y con disolventes de varios porcentajes de agua cuando la temperatura del fondo de la columna es de 100°C.

La cantidad de xilenos presentes es constante en los diferentes experimentos y es igual al 10% en peso.

TABLA 1

		t(°C)	Presión (mmHg)
	N-metil pirrolidona (anhídoro) + 10% xilenos	100	140
	" " (+5% H ₂ O) + " "	100	285
15	" " (+10% H ₂ O)+ " "	100	410
	" " (+20% H ₂ O)+ " "	100	560
	N-formil morfolina (anhídoro) + 10% xilenos	100	50
	" " (+5% H ₂ O) + " "	100	290
	" " (+20% H ₂ O)+ " "	100	700
20	Sulfolana (anhídoro) + 10% xilenos	100	40
	" (+5% H ₂ O) + " "	100	435
	" (+20% H ₂ O) + " "	100	750

El procedimiento según la presente invención puede realizarse de acuerdo con el siguiente esquema que, sin ser restrictivo, comprende las siguientes etapas (véase Fig. 1):

1) Alimentación de la mezcla de hidrocarburos que contenga estireno (obtenida mediante craqueo por vapor) a la

421201



zona intermedia de una primera columna de destilación extractiva a la cual se alimenta la mezcla de disolvente-agua en la proximidad de la cabeza de la misma.

2) Extracción de la cabeza de la primera columna de destilación extractiva de una corriente de hidrocarburos que comprende esencialmente la mayor parte de los xilenos así como hidrocarburos saturados y olefinicos, benceno etílico y agua.

3) Descarga del fondo de la primera columna de destilación extractiva de una corriente constituida esencialmente por estireno, o-xileno y el disolvente de extracción.

4) Alimentación de la corriente del punto 3) a una segunda columna de destilación extractiva en la que se introduce la mezcla de disolvente-agua en la proximidad de la cabeza.

5) Extracción de la cabeza de la segunda columna de destilación extractiva de una corriente constituida por agua, estireno y o-xileno, reciclándose esta corriente a la primera columna de destilación extractiva en la proximidad de la alimentación primaria de la misma.

6) Descarga del fondo de la segunda columna de destilación extractiva de una corriente constituida esencialmente por estireno, disolvente y agua.

7) Alimentación de la corriente del punto 6) a un separador a fin de obtener como producto de cabeza, después de la separación del agua, estireno y como producto de fondo el disolvente que es reciclado a las columnas de des-

421201



tilación extractiva en la proximidad de la cabeza de las mismas.

A continuación se indican algunos ejemplos para ilustrar más claramente la invención sin limitarla en modo alguno.

EJEMPLO 1

Se hace referencia a la Fig. 1.

A la columna 9 se alimentó una corriente 1 de 100 kg/h de una fracción de C_8 de la siguiente composición:

10	Hidrocarburos de C_8 saturados y olefínicos	3,5 kg/h
	O-xileno	17,0 "
	m-xileno } p-xileno }	43,1 "
	etilbenzeno	8,6 "
15	estireno	27,8 "

Las condiciones fueron las siguientes:

	Presión de cabeza	=	140 mm Hg
	Relación de reflujo	=	5
	Número de platos	=	80
20	Temperatura de fondo	=	100°C

A la zona de cabeza de la columna 9 se alimentó a través del conducto 2 el disolvente de extracción constituido por N-formil morfolina conteniendo 5% de H_2O a una velocidad 15 veces mayor que la alimentación 1.

25 Como producto de cabeza se extrajo por el conducto 3 agua y una corriente de refinado orgánico de la siguiente composición:

421201



Hidrocarburos de C ₈ saturados y olefinicos	3,5 kg/h
O-xileno	16,85 "
m-xileno)	43,10 "
p-xileno)	
5 etil benzeno	8,60 "
estireno	0,30 "

La corriente se envi6 a un separador (decantador) 11 a fin de separar del refinado org6nico 16 agua 17 que se volvi6 a utilizar en un punto apropiado del ciclo.

10 Del fondo de la columna 9 se descarg6 por el conducto 4 una corriente constituida por disolvente y una fracci6n hidrocarb6rica de la siguiente composici6n:

estireno	38,28 kg/h
o-xileno	6,80 "

15 Esta 6ltima corriente se envi6 a la columna de destilaci6n extractiva 10 que trabajaba bajo las siguientes condiciones:

presi6n de cabeza	=	160 mm Hg
relaci6n de reflujo	=	2,5
20 n6mero de platos	=	60
temperatura de fondo	=	100°C

A la zona de cabeza de la columna 10 se aliment6 a trav6s del conducto 5 el disolvente de extracci6n constituido por N-formil morfolina con 5% de H₂O a una velocidad 25 igual a 1,5 veces la de la alimentaci6n.

Como producto de cabeza se extrajo por el conducto 6 agua y una corriente de refinado org6nico de la siguiente composici6n:

421201



estireno	10,78 kg/h
o-xileno	6,60 "

Esta última corriente se alimentó de retorno a la columna 9 a la misma altura que la alimentación primaria 1.

5 Del fondo de la columna 10 se descargó una corriente 7 constituida por el disolvente y una fracción hidrocarbúrica de la siguiente composición:

estireno	27,50 kg/h
o-xileno	0,05 "

10 La corriente 7 se alimentó al separador 12 a fin de separar los hidrocarburos, en ella contenidos, del disolvente. El disolvente se descargó del fondo por el conducto 14 y se volvió a utilizar en el ciclo, después de mezclarlo en 15 con el agua recuperada de las diferentes etapas 15 17 y 18 del procedimiento, a fin de mantener constante la concentración del disolvente.

Según las necesidades se alimentó una porción del agua procedente de 17 y 18, recuperada de los separadores (decantadores) a la zona de fondo de las columnas de destilación extractiva 9 y 10 ó a otros puntos del ciclo.

Los hidrocarburos recuperados como producto de cabeza y separados del agua en 13 se enviaron por el conducto 8 a una etapa de rectificación convencional para ulterior purificación.

25 El estireno se obtuvo con una pureza de aproximadamente 99,8%.

EJEMPLO 2

Se hace referencia a la Fig. 1.

421201



A la columna 9 se alimentó una corriente 1 de la siguiente composición basada en 100 kg/h:

hidrocarburos C ₆	51,08 kg/h
" C ₇	27,40 "
5 hidrocarburos C ₈ saturados y olefínicos, etilbenzeno, m-xileno, p-xileno	11,37 "
estireno	6,30 "
o-xileno	3,85 "

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

10 presión de cabeza	=	140 mm Hg
relación de reflujo	=	5
número de platos	=	80
temperatura de fondo	=	100°C

A la zona de cabeza de la columna 9 se alimentó el disolvente de extracción por el conducto 2, estando constituido dicho disolvente por N-formil morfolina conteniendo 5% de H₂O, a una velocidad igual a 30 veces la velocidad de la alimentación 1.

De la cabeza se descargó por el conducto 3 H₂O y una corriente de refinado hidrocarbúrico de la siguiente composición:

hidrocarburos C ₆	51,08 kg/h
" C ₇	27,40 "
hidrocarburos C ₈ saturados y olefínicos, etilbenzeno, m-xileno, p-xileno	11,36 "
25 o-xileno	3,83 "
estireno	0,06 "



421201

Esta corriente se envió al separador (decantador) 11 para separar del refinado orgánico 16 agua 17 que se volvió a utilizar en un punto apropiado del ciclo.

Del fondo de la columna 9 se descargó por el conducto 4 una corriente constituida por disolvente y una fracción hidrocarbúrica de la siguiente composición:

o-xileno	=	2,35 kg/h
estireno	=	10,02 "

Esta última corriente se envió a la columna de destilación extractiva 10 que trabajaba bajo las siguientes condiciones:

Presión de cabeza	=	160 mm Hg
relación de reflujo	=	1,6
número de platos	=	66
temperatura de fondo	=	100°C

El disolvente de extracción constituido por N-formil morfolina con 5% de agua se alimentó a una velocidad igual a 1,5 veces la velocidad de la alimentación por el conducto 5 a la zona de cabeza de la columna 10.

Como producto de cabeza se extrajo por el conducto 6 agua y una corriente de refinado orgánico de la siguiente composición:

o-xileno	2,31 kg/h
estireno	3,78 "

Esta última corriente se devolvió a la columna 9 a la misma altura que la alimentación primaria 1.

Del fondo de la columna 10 se descargó una corriente 7 constituida por disolvente y una fracción hidrocar-

421201



búrica de la siguiente composición:

o-xileno	0,01	kg/h
estireno	6,24	"

La corriente 7 se alimentó al separador 12 para
5 separar los hidrocarburos, en ella contenidos, del disolvente. El disolvente se descargó del fondo por el conducto 14 y se reutilizó en el ciclo, después de mezclarlo en 15 con el agua recuperada de las diferentes etapas del procedimiento (corrientes 17 y 18) a fin de mantener cons-
10 tante la concentración de la misma en el disolvente. De acuerdo con las necesidades se alimentó una porción del agua de las corrientes 17 y 18 a las zonas de fondo de las columnas de destilación extractiva 9 y 10 ó a otros puntos del ciclo.

15 Los hidrocarburos recuperados como producto de cabeza y separados del agua en 13 se enviaron por el conducto 8 a una etapa de rectificación convencional para ulterior purificación.

El estireno se obtuvo con una pureza de aproximada-
20 mente 99,8%.

EJEMPLO 3

Se hace referencia a la Fig. 1.

Se alimentó una corriente constituida por una frac-
ción C_8 igual a la del ejemplo 1.

25 El disolvente utilizado fue N-metil pirrolidona con 5% de H_2O , siendo la velocidad de alimentación 15 veces mayor que la de la alimentación primaria; las condiciones de trabajo de la columna 9 eran las siguientes:

421201



presión de cabeza = 300 mm Hg
relación de reflujo = 2,5
número de platos = 60
temperatura de fondo = 100°C

5 El estireno extraído presentaba una pureza final de aproximadamente 99,8%.

Todas las condiciones restantes omitidas en este ejemplo eran análogas a las de los ejemplos 1 y 2.

N O T A

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 32208 A/72,
15 depositada en Italia en 29 de Noviembre de 1972, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda
20 resumido en las siguientes reivindicaciones:

1^a.- Procedimiento para la separación de un hidrocarburo aromático vinílico de elevada pureza de mezclas de hidrocarburos que lo contengan, particularmente para la separación de estireno de mezclas de hidrocarburos que lo
25 contengan, mediante destilación extractiva en presencia de uno o varios disolventes polares de elevado punto de ebullición, caracterizado porque la destilación extractiva se realiza en presencia de al menos un disolvente polar de

Rg

421201



elevado punto de ebullición que lleve adicionada una cantidad de agua que varíe entre el 1% y el 30% en peso, preferiblemente entre el 5% y el 20%.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el disolvente o los disolventes se seleccionan entre las aldo-morfolinas y las aceto-morfolinas, empleándose particularmente N-formil morfolina.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como disolvente se emplea sulfolana.

10 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como disolvente se emplea N-metil pirrolidona.

15 5^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE UN HIDROCARBURO AROMATICO VINILICO DE ELEVADA PUREZA DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS QUE LO CONTENGAN, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de catorce hojas mecanografiadas por una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 27 de Noviembre de 1973.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

d. GOMEZ-ACEBO Y MODET
Ingenieros de Oficio

Rg

421201

421201

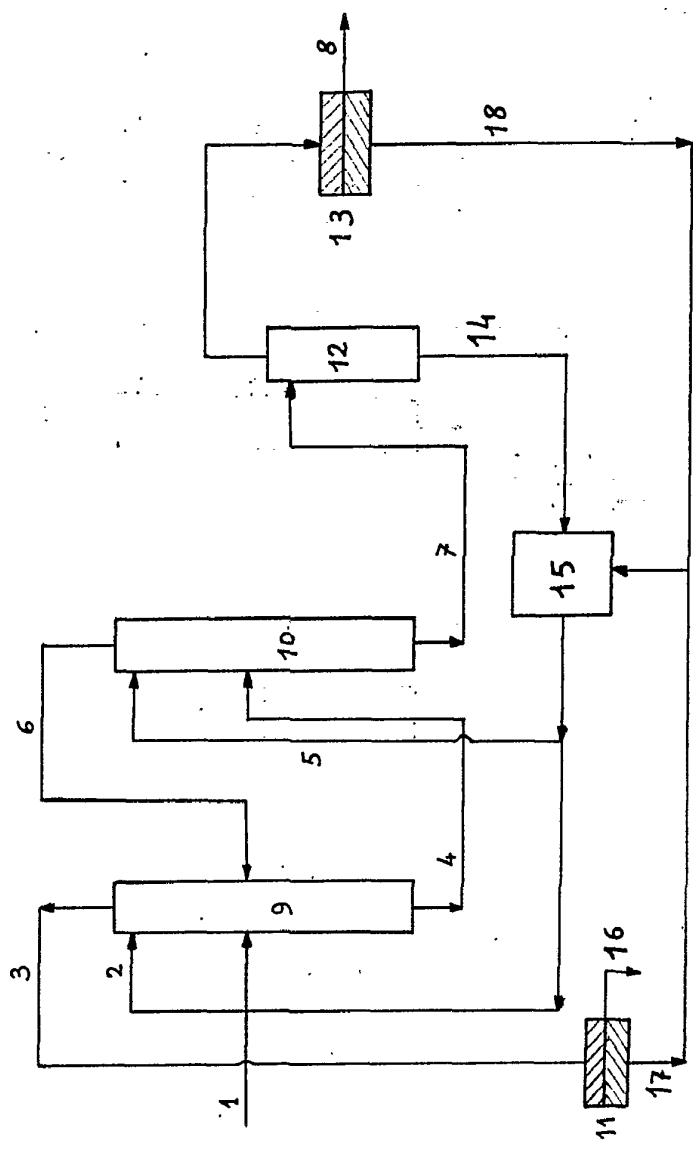
421201



421201

ESQUEMA

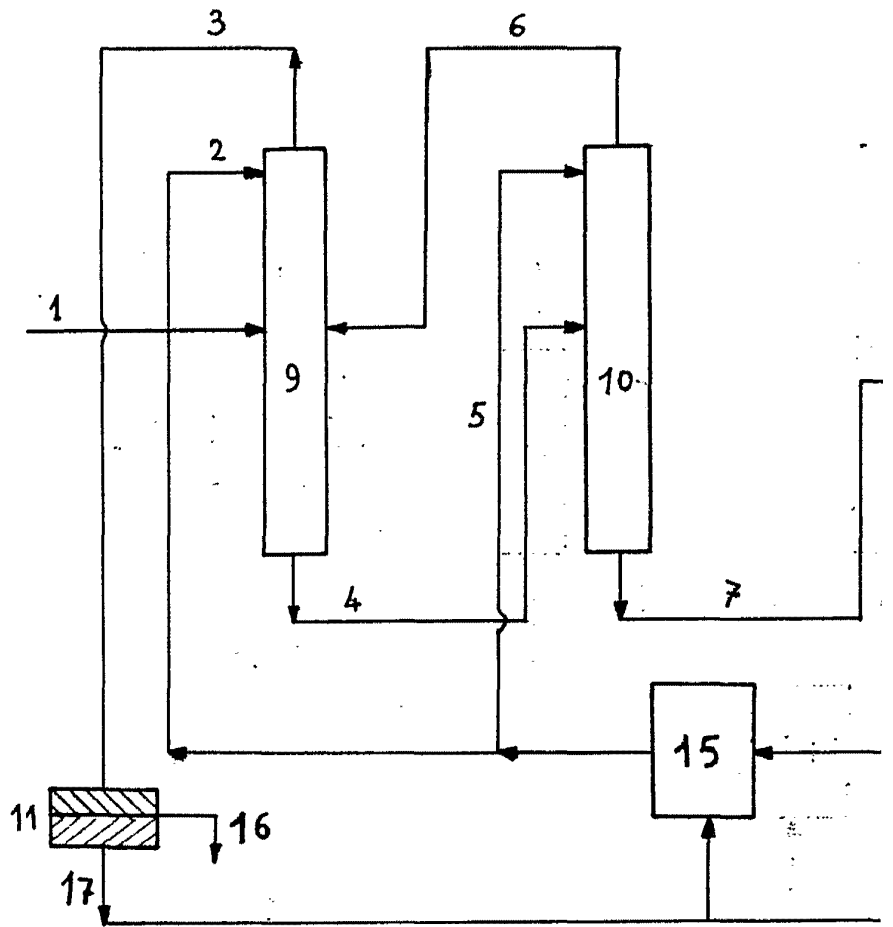
FIG. 1



Barcelona, 27 de Noviembre de 1973
 SNAM PROGETTI S.p.A.
 P.P. GOMEZ-ACEBO Y MODEL
 Ingenieros W. Sighele, S. S. S. S.

421201

FIG. 1



421201

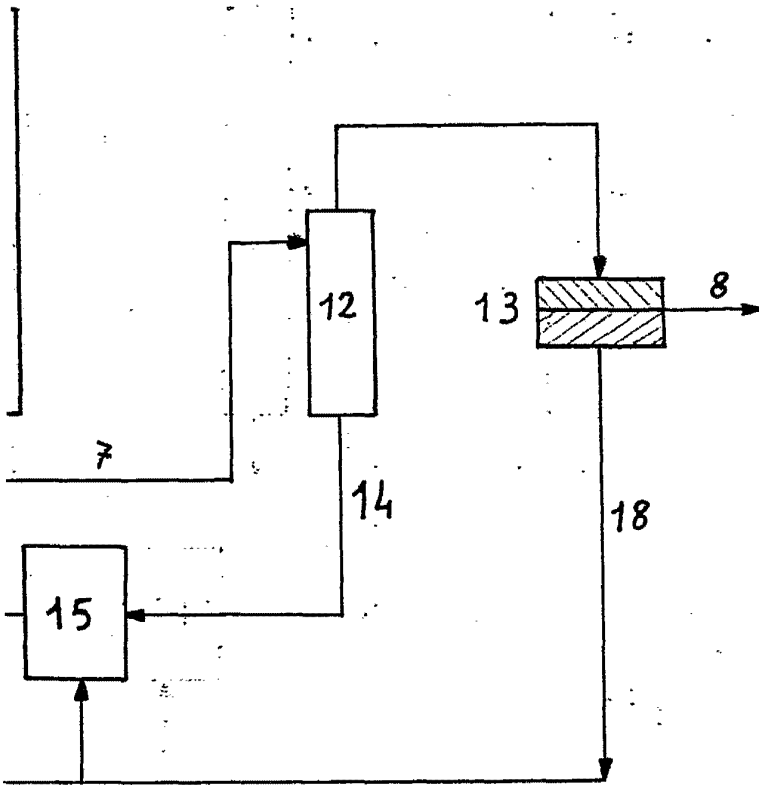
421201



FIG. 1

ESQUEMA

421201



Barcelona, 27 de Noviembre de 1973
SNAM PROGETTI S.p.A.

P.P. J. GOMEZ-ACEBO Y MODELL

n. o. Armador: W. Stöckli Sioner