

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 814**

51 Int. Cl.:

C07C 15/46 (2006.01)

B01J 3/00 (2006.01)

C07C 7/14 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

C07C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2021** **PCT/EP2021/062213**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.11.2021** **WO21224487**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2021** **E 21722953 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024** **EP 3966188**

54 Título: **Un proceso y aparato para preparar una composición de estireno purificado a partir de materia prima que contiene estireno**

30 Prioridad:

08.05.2020 US 202063022109 P
06.11.2020 EP 20206224

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2024

73 Titular/es:

SULZER MANAGEMENT AG (100.0%)
Neuwiesenstrasse 15
8401 Winterthur, CH

72 Inventor/es:

KHANDELWAL, RAHUL;
GENTRY, JOSEPH C.;
WYTCHERLEY, RANDI;
ANDERSON, KIMBERLY;
NAULITA-ELLIS, META;
PUDACK, CLAUDIA;
RIOUAL, CELINE;
KIRSCHNER, CHRISTOPH;
SLIMP, B. BRYANT;
STEPANSKI, MANFRED y
TEMMELE, ERIK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 984 814 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

Un proceso y aparato para preparar una composición de estireno purificado a partir de materia prima que contiene estireno

La presente invención se refiere a un método para preparar una composición de estireno purificado a partir de una materia prima que contiene estireno, tal como de gas de pirólisis, a partir de una corriente que contiene etilbenceno y estireno producida en un proceso de monómero de etilbenceno/estireno (EBSM), a partir de una corriente que contiene estireno producida por pirólisis de poliestireno o similares. Además, la presente invención se refiere a una planta, en la que se puede realizar el método.

Antecedentes de la invención

El estireno es un componente importante para los polímeros, como el poliestireno, las resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)/estireno-acrilonitrilo (SAN), los látex de copolímero de estireno-butadieno (SB), las resinas de poliéster insaturado, los elastómeros y látex de caucho de estireno-butadieno (SBR). Es uno de los productos químicos básicos de mayor volumen comercializados, y más del 30% de la producción anual de estireno se comercializa a nivel internacional. Predominantemente, el estireno se produce a partir de materias primas como el benceno y el etileno. El benceno se alquila para producir etilbenceno (EB), y el EB se convierte en estireno mediante el proceso de deshidrogenación convencional o el proceso de monómero de etilbenceno/estireno (EBSM), respectivamente, o el proceso de óxido de propileno/monómero de estireno (POSM). Típicamente, las plantas de estireno se encuentran cerca de los craqueadores de etileno debido a la naturaleza gaseosa del etileno, lo que hace que sea relativamente difícil de transportar en comparación con el benceno.

Además de la ruta de producción para este fin a través de EBSM/POSM, el estireno también está presente en corrientes de hidrocarburos, tales como la gasolina de pirólisis obtenida del craqueo al vapor de nafta, la fracción de hidrocarburos obtenida de la pirólisis de poliestireno, los gasóleos, etc. La extracción de estireno de estas corrientes de hidrocarburos, aunque mucho menos en cantidad en comparación con EBSM/POSM, presenta una oportunidad económica atractiva para el operador debido al bajo costo de la materia prima. Sin embargo, esta separación es técnicamente difícil debido a la presencia de moléculas de ebullición cercana e impurezas provenientes de la materia prima de partida. La eliminación de moléculas de punto de ebullición cercano, como xilenos mixtos, etilbenceno, etc., del estireno mediante destilación normal es un proceso que consume mucha energía. Se han desarrollado y desplegado comercialmente técnicas de destilación extractiva basadas en solventes, como se defiende en la patente de EE. UU. No. 5,849,982, que eliminan las moléculas de punto de ebullición cercano con un consumo de energía específico reducido.

A pesar de producir estireno de alta pureza (>99,8% en peso), la ruta de destilación extractiva, en general, produce un estireno que contiene, en comparación con el estireno EBSM/POSM, impurezas tales como cromóforos, azufre, compuestos oxigenados, etc. en la materia prima de partida. Estas impurezas afectan el proceso de polimerización posterior y, por lo tanto, las propiedades del polímero producido. Se han citado diferentes métodos para la eliminación de impurezas en la técnica anterior basados en el tratamiento químico o adsorbente. El tratamiento químico puede implicar el uso de dienófilos, ácido nítrico, álcali, etc. El uso de adsorbentes puede implicar arcillas, alúmina, etc. Estos pasos de tratamiento adicionales pueden producir un producto comercializable que cumpla con la especificación ASTM para el monómero de estireno. Sin embargo, las pérdidas de estireno a través de la polimerización no deseada, la formación de polímeros a través de los lechos adsorbentes debido a la sensibilidad al calor inherente del estireno requieren precauciones de diseño complejas para evitar la polimerización, y el uso de equipos complejos hace que estos métodos sean una molestia para el propietario/operador.

Además, el documento JP S61-218,535 A describe un proceso para preparar estireno que comprende los pasos de deshidrogenación de etilbenceno para obtener una mezcla de estireno y etilbenceno, destilar esta mezcla para obtener un estireno sin procesar que tiene una concentración de etilbenceno de como máximo 4% en peso y luego someter el estireno sin procesar a una cristalización continua. La cristalización continua produce una composición de estireno purificado y una corriente de licor residual que contiene impurezas cercanas y de ebullición conjunta junto con estireno. Debido a la naturaleza continua de la operación de cristalización, queda una cantidad considerable de estireno en el licor residual. Debido a esto, el licor residual se recicla y se mezcla con la alimentación a la columna de destilación para recuperar el estireno como fracción inferior, mientras que las impurezas de punto de ebullición cercano se eliminan en la fracción superior. Por lo tanto, a pesar de un bajo rendimiento de estireno comparable del proceso, existe una gran penalización en la sección de destilación, tanto desde el punto de vista del capital como de la energía, para eliminar las impurezas del sistema general. Otro inconveniente de este proceso es que las impurezas que hierven en conjunto o que hierven muy cerca con el estireno, como el fenilacetileno, solo se pueden eliminar del sistema al tener una purga de estireno de la sección de destilación en la que las impurezas que hierven en conjunto o que hierven muy cerca se purgan junto con el estireno. Esto representa la pérdida de estireno en el sistema general.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo subyacente de la presente invención es proporcionar un método para preparar con un alto rendimiento de estireno una composición de estireno purificada a partir de una composición

de alimentación que contiene estireno, tal como a partir de gas pirolítico, a partir de una corriente que contiene etilbenceno y estireno producida en un proceso EBSM, a partir de una corriente que contiene estireno producida por pirólisis de poliestireno o similares, que elimina de manera confiable y eficiente las impurezas, tales como especies inductoras de color, azufre y compuestos oxigenados, y en particular impurezas que tienen un punto de ebullición cercano al del estireno, tales como fenilacetileno, etilbenceno, xilenos mixtos, propilbenceno, etiltolueno, alfa-metilestireno, etc., del estireno de una manera energéticamente eficiente y que requiere una planta de solo bajos costos de capital, incluso si las impurezas están contenidas en una cantidad alta comparable en la composición de alimentación que contiene estireno, para obtener de una manera rentable una composición de estireno muy pura con un alto rendimiento de estireno.

Breve descripción de la invención

De acuerdo con la presente invención, este objeto se cumple al proporcionar un método para preparar una composición de estireno purificado con un rendimiento de estireno de al menos 80%, en donde el método comprende proporcionar una composición sin procesar que contiene estireno y someter la composición sin procesar a al menos un paso de cristalización, en donde la al menos un paso de cristalización comprende al menos un paso de cristalización estática y al menos una etapa de cristalización dinámica.

Esta solución se basa en el hallazgo sorprendente de que al someter una composición que contiene estireno sin procesar a una cristalización que comprende al menos una etapa de cristalización estática y al menos una etapa de cristalización dinámica, tal como una etapa de cristalización de película descendente o una etapa de cristalización en suspensión, y preferiblemente al someter una composición que contiene estireno sin procesar a una cristalización en estado fundido que comprende al menos una etapa de cristalización de fusión estática y al menos una etapa de cristalización de fusión dinámica, no solo las impurezas, tales como especies inductoras de color, azufre y oxigenados, y en particular las impurezas que tienen un punto de ebullición cercano al del estireno, tales como fenilacetileno, etilbenceno, xilenos mixtos, propilbenceno, etiltolueno, alfa-metilestireno, etc., se eliminan de manera confiable y completa o al menos casi completa del estireno, incluso si las impurezas están contenidas en una cantidad alta comparable en la composición que contiene estireno, pero que el método respectivo es además eficiente en energía y se caracteriza por un alto rendimiento de estireno de al menos 80%. Por lo tanto, el método de acuerdo con la presente invención combina una alta pureza de la composición de estireno purificado con un alto rendimiento de estireno con una alta eficiencia energética. La al menos una etapa de cristalización dinámica conduce a una gran separación de impurezas del estireno, es decir, a una composición de estireno muy purificada, pero requiere una concentración comparativamente alta de estireno en la solución madre de al menos 90% en peso. Por lo tanto, una o más etapas de cristalización dinámica por sí solas no permiten obtener una composición de estireno altamente purificada con un alto rendimiento de estireno. Sin embargo, cuando se realiza al menos un paso de cristalización estática con licor madre que tiene un contenido de estireno menor que 90% en peso, tal como entre 50 y menos del 90% en peso, tal como la solución madre empobrecido en estireno obtenido con la al menos una etapa de cristalización dinámica, se puede separar estireno adicional de este licor madre empobrecido en estireno, ya que la cristalización estática no requiere concentraciones de estireno tan altas en la solución madre para una separación de estireno eficiente que la cristalización dinámica. En consecuencia, la combinación de al menos un paso de cristalización dinámica y al menos un paso de cristalización estática permite una cristalización de estireno eficiente a partir de solución madre que contienen 50 a 99,9% en peso de estireno. Esta amplia ventana de operación a su vez permite un alto rendimiento de estireno de al menos 80%. Además, como consecuencia de lo anterior, no es necesario en absoluto reciclar las solución madre empobrecidas en estireno obtenidas en la última etapa de cristalización a un paso de destilación. Por lo tanto, no se requieren grandes columnas de destilación, lo que conduce a bajos costos operativos y bajos costos de capital para grandes columnas de destilación. En general, el método de acuerdo con la presente invención permite purificar de manera rentable y con un alto rendimiento de estireno de al menos 80% una composición que contiene estireno de impurezas e incluso de impurezas que tienen un punto de ebullición cercano al del estireno. Debido a estas razones, el método de acuerdo con la presente invención es particularmente adecuado para preparar una composición de estireno purificado a partir de composiciones que contienen estireno, que podrían ser hasta ahora económicamente no razonables utilizadas para la preparación de estireno puro, tal como en particular a partir de gas de pirólisis, una corriente que contiene etilbenceno y estireno producida en un proceso EBSM, una corriente que contiene estireno producida por pirólisis de poliestireno y similares.

De acuerdo con la presente invención, el método se realiza para preparar una composición de estireno purificado con un rendimiento de estireno de al menos 80%. El rendimiento de estireno significa en este sentido la relación de la cantidad de estireno incluida en la composición sin procesar dividida por la cantidad de estireno incluida en la composición de estireno purificado. Preferentemente, el rendimiento de estireno del método es superior al 90%, más preferentemente superior al 95% y lo más preferentemente superior al 98%.

Como se estableció anteriormente, el método de acuerdo con la presente invención comprende el paso de proporcionar una composición sin procesar que contiene estireno y someter la composición sin procesar a al menos un paso de cristalización. El paso de proporcionar una composición sin procesar puede comprender que una composición de alimentación que contiene estireno se someta directamente a la al menos un paso de cristalización o que una composición de alimentación que contiene estireno se procese primero, por ejemplo, haciendo uso de

uno o más pasos de destilación u otros pasos, antes de que la composición procesada se someta a la al menos un paso de cristalización. Con el fin de dividir estrictamente entre las respectivas composiciones que contienen estireno, en la presente "composición sin procesar que contiene estireno" o "composición sin procesar" significa la composición que contiene estireno, que se somete a la al menos un paso de cristalización, mientras que

5 "composición de alimentación que contiene estireno" significa una composición, a partir de la cual se puede preparar la "composición sin procesar que contiene estireno", y "composición de estireno purificada" significa la composición de estireno, que se obtiene después de la cristalización.

Además, como se conoce en la técnica, los procesos o pasos de cristalización, respectivamente, pueden llevarse a cabo típicamente en múltiples etapas, es decir, en varias etapas de cristalización. En vista de esto, en la presente

10 solicitud un paso de cristalización se define como que comprende una o más etapas de cristalización.

Como se estableció anteriormente, el método de acuerdo con la presente invención es particularmente adecuado para eliminar impurezas y, en particular, impurezas que tienen un punto de ebullición cercano al del estireno de una composición sin procesar que contiene estireno. Por lo tanto, se prefiere que la composición sin procesar

15 utilizada en el método contenga una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en especies inductoras de color, especies de azufre, meta- y orto-xilenos, etilbenceno, fenilacetileno, cumeno, n-propilbenceno, alfa-metilestireno, etiltolueno, especies órgano-cloradas, órgano-nitrogenadas y mezclas arbitrarias de dos o más de las impurezas mencionadas anteriormente.

Preferentemente, la composición sin procesar contiene como impurezas una o más especies de azufre y preferentemente una o más especies de azufre seleccionadas del grupo que consiste en mercaptanos alquílicos, nafténicos o aromáticos, disulfuros alquílicos, nafténicos o aromáticos, tiofenos alquílicos, aromáticos, nafténicos

20 o vinílicos (tales como dimetiltiofenos o viniltiofenos), compuestos hidrocarbonados que contienen azufre oxigenado o cualquier otro compuesto hidrocarbonado que incluya al menos un átomo de azufre en su molécula y combinaciones arbitrarias de dos o más de los mismos, tales como, por ejemplo, los que tienen un punto de ebullición de 130 a 150 °C, y combinaciones arbitrarias de dos o más de los mismos.

Además, se prefiere que la composición sin procesar contenga como impurezas una o más especies inductoras de color que comprendan al menos uno de fulvenos, diolefinas conjugadas, especies oxigenadas, especies de

30 azufre oxigenadas, oligómeros de estireno, alquinos y compuestos de hidrocarburos que comprendan enlaces de olefina y alquino conjugados, y cualquier otro compuesto que imparta un color de más de 10 como se define en la escala de Pt-Co al estireno, tal como, por ejemplo, tal como, por ejemplo, aquellos que tienen un punto de ebullición de 130 a 150 °C. Por ejemplo, las especies oxigenadas pueden ser agua, un alcohol, una cetona y/o un aldehído, mientras que los fulvenos y sus derivados son ejemplos adecuados para las diolefinas.

Con respecto al contenido de estireno de la composición sin procesar, la presente invención no está particularmente limitada. Por ejemplo, el contenido de estireno de la composición sin procesar puede no ser más del 50% en peso o más del 50 al 80% en peso o más del 80 al 95% en peso o más del 95 al 99% en peso o más

40 del 99% en peso, tal como más del 99,8% en peso.

De acuerdo con una realización preferida particular de la presente invención, la cristalización se realiza como cristalización en estado fundido. Por lo tanto, se prefiere que la al menos una etapa de cristalización estática sea al menos una etapa de cristalización de fusión estática y que la al menos una etapa de cristalización dinámica sea

45 al menos una etapa de cristalización de fusión dinámica.

En particular, se obtienen buenos resultados cuando la al menos una etapa de cristalización dinámica es una etapa de cristalización de película descendente y, más preferentemente, una etapa de cristalización en estado fundido de película descendente. Alternativamente, pero menos preferido, la al menos una etapa de cristalización dinámica es una etapa de cristalización en suspensión y más preferiblemente una etapa de cristalización en estado fundido en suspensión. Preferentemente, el al menos un paso de cristalización dinámica se realiza antes, es decir, aguas

50 arriba, de la al menos un paso de cristalización estática.

En un desarrollo adicional de la idea de la presente invención, se sugiere que el método comprende un paso de cristalización, que comprende de una a diez etapas de cristalización estática y de una a diez etapas de cristalización dinámica. Incluso más preferentemente, el método comprende un paso de cristalización, que comprende de una a cinco etapas de cristalización estática y de una a cinco etapas de cristalización dinámica. Si el método comprende dos o más etapas de cristalización dinámica y/o dos o más etapas de cristalización estática, cada una de las etapas de cristalización dinámica se acopla de forma fluida con una o dos etapas de cristalización

60 dinámica, cada una de las etapas de cristalización estática se acopla de forma fluida con una o dos etapas de cristalización estática y una de las etapas de cristalización dinámica se acopla de forma fluida con una de las etapas de cristalización estática. En otras palabras, las etapas de cristalización dinámica están dispuestas en serie entre sí y las etapas de cristalización estática están dispuestas en serie entre sí. La numeración comienza desde la etapa de cristalización estática y la etapa de cristalización dinámica, que están acopladas entre sí de forma fluida. Por lo tanto, si la cristalización comprende cuatro etapas de cristalización dinámica y cuatro etapas de cristalización estática, la primera etapa de cristalización dinámica y la primera etapa de cristalización estática son

65

aquellas que están acopladas entre sí. La primera etapa de cristalización dinámica se acopla de forma fluida con la segunda etapa de cristalización dinámica, que también se acopla con la tercera etapa de cristalización dinámica, en donde la tercera etapa de cristalización dinámica también se acopla con la cuarta etapa de cristalización dinámica. Asimismo, la primera etapa de cristalización estática se acopla de forma fluida con la segunda etapa de cristalización estática, que también se acopla con la tercera etapa de cristalización estática, en donde la tercera etapa de cristalización estática también se acopla con la cuarta etapa de cristalización estática. En ambas series, la primera etapa de cristalización es la etapa de cristalización más aguas arriba, en donde la segunda, tercera y cuarta etapas de cristalización se ubican aguas abajo de la primera etapa de cristalización.

De acuerdo con una primera realización preferida particular de la presente invención, el método comprende un paso de cristalización, que comprende una etapa de cristalización estática y una etapa de cristalización dinámica. En esta variante, la composición sin procesar se alimenta preferentemente en la etapa de cristalización dinámica para producir una fracción cristalizada enriquecida con estireno y una fracción de residuo reducido en estireno. La fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la etapa de cristalización dinámica contiene principalmente la solución madre reducida en estireno y se alimenta a la etapa de cristalización estática como alimentación. También en la etapa de cristalización estática se producen una fracción cristalizada enriquecida en estireno y una fracción de residuo reducido en estireno, en donde la fracción cristalizada enriquecida en estireno obtenida en la etapa de cristalización estática se alimenta a la etapa de cristalización dinámica y se mezcla allí con la composición sin procesar alimentada a la etapa de cristalización dinámica. Se retira la fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la etapa de cristalización estática, mientras que la fracción cristalizada enriquecida en estireno obtenida en la etapa de cristalización dinámica se retira como la composición de estireno purificado. En principio, la composición sin procesar puede alimentarse alternativamente a la anterior en la etapa de cristalización estática, es decir, las etapas de cristalización estática y cristalización dinámica pueden disponerse en orden inverso a la descripción mencionada anteriormente. Sin embargo, se obtienen mejores resultados, cuando la composición sin procesar se alimenta en la etapa de cristalización dinámica. En aras de la integridad, se observa que los términos mencionados anteriormente "fracción cristalizada enriquecida en estireno" y "fracción de residuo reducido en estireno" se refieren al contenido de estireno de la entrada en la etapa de cristalización respectiva y no al contenido de estireno de la composición sin procesar. En otras palabras, la fracción cristalizada enriquecida con estireno obtenida en la etapa de cristalización estática tiene un contenido de estireno más alto que la entrada en esta etapa de cristalización estática (que es la fracción de residuo reducido en estireno alimentada desde la etapa de cristalización dinámica a la etapa de cristalización estática) y la fracción de residuo reducido en estireno tiene un contenido de estireno más bajo que la entrada en esta etapa de cristalización estática.

De acuerdo con una segunda realización preferida particular de la presente invención, el método comprende un paso de cristalización, que comprende de dos a cinco etapas de cristalización estática y de dos a cinco etapas de cristalización dinámica. Preferentemente, la composición sin procesar se alimenta en la primera de las dos a cinco etapas de cristalización dinámica para producir una primera fracción cristalizada enriquecida en estireno y una primera fracción de residuo reducido en estireno, en donde la primera fracción cristalizada enriquecida en estireno se alimenta en la segunda de las dos a cinco etapas de cristalización dinámica, en donde en cualquiera de la segunda y de la tercera a la quinta etapas de cristalización dinámica opcionales se produce una fracción cristalizada enriquecida en estireno y una fracción de residuo reducido en estireno, en donde cada una de las fracciones cristalizadas enriquecidas en estireno producidas en la segunda y la tercera a la cuarta etapas de cristalización dinámica opcionales se alimenta en una etapa de cristalización dinámica aguas abajo y cada una de las fracciones de residuo reducidos en estireno producidas en la segunda y la tercera a la quinta etapas de cristalización dinámica opcionales se alimenta en una etapa de cristalización dinámica aguas arriba. La primera fracción de residuo reducido en estireno se alimenta en la primera de las dos a cinco etapas de cristalización estática para producir una segunda fracción cristalizada enriquecida en estireno y una segunda fracción de residuo reducido en estireno, en donde la segunda fracción cristalizada enriquecida en estireno se alimenta en la primera etapa de cristalización dinámica y la segunda fracción de residuo reducido en estireno se alimenta en la segunda de las dos a cinco etapas de cristalización estática. En cualquiera de la segunda y de la tercera a la quinta etapas de cristalización estática opcionales, se produce una fracción cristalizada enriquecida con estireno y una fracción de residuo reducido en estireno, en donde cada una de las fracciones de residuo reducido en estireno producidas en la segunda y la tercera a la cuarta etapas de cristalización estática opcionales se alimenta a una etapa de cristalización estática aguas abajo y cada una de las fracciones cristalizadas enriquecidas en estireno producidas en la segunda y la tercera a la quinta etapas estáticas dinámicas opcionales se alimenta a una etapa de cristalización estática aguas arriba. En principio, la composición sin procesar puede alimentarse en una de las etapas de cristalización estática, es decir, las etapas de cristalización estática y cristalización dinámica pueden disponerse en orden inverso a la descripción mencionada anteriormente. Sin embargo, se obtienen mejores resultados cuando la composición sin procesar se alimenta en una de las etapas de cristalización dinámica.

En una variante alternativa a la variante descrita anteriormente, la composición sin procesar se alimenta en la segunda de las dos a cinco etapas de cristalización dinámica y no en la primera etapa de cristalización dinámica, en donde la primera a la quinta se ve nuevamente en la dirección aguas arriba a aguas abajo. Nuevamente, la etapa de cristalización dinámica más aguas arriba (es decir, la primera etapa de cristalización dinámica) es aquella que recibe una fracción cristalizada enriquecida en estireno de la primera etapa de cristalización estática y de la que se alimenta una fracción de residuo reducido en estireno a la primera etapa de cristalización estática, mientras

que la etapa de cristalización dinámica más aguas abajo es aquella de la que se retira la composición de estireno purificado. Del mismo modo, la etapa de cristalización estática más aguas arriba (es decir, la primera etapa de cristalización estática) es aquella que recibe una fracción de residuo reducido en estireno de la primera etapa de cristalización dinámica y de la que se alimenta una fracción cristalizada enriquecida en estireno a la primera etapa de cristalización dinámica, mientras que la etapa de cristalización estática más aguas abajo (es decir, la segunda etapa de cristalización estática) es aquella de la que se retira la fracción de residuo reducido en estireno.

Por ejemplo, el método comprende un paso de cristalización, que comprende dos etapas de cristalización estática y cuatro etapas de cristalización dinámica. En esta realización, la composición sin procesar se alimenta en la segunda de las etapas de cristalización dinámica para producir una segunda fracción cristalizada enriquecida con estireno y una segunda fracción de residuo reducido en estireno. La segunda fracción cristalizada enriquecida en estireno se alimenta en la tercera de las cuatro etapas de cristalización dinámica para producir una tercera fracción cristalizada enriquecida en estireno y una tercera fracción de residuo reducido en estireno, en donde la tercera fracción cristalizada enriquecida en estireno se alimenta en la cuarta de las etapas de cristalización dinámica para producir una cuarta fracción cristalizada enriquecida en estireno y una cuarta fracción de residuo reducido en estireno. Mientras que la cuarta fracción cristalizada enriquecida en estireno se retira como composición de estireno purificado, la cuarta fracción de residuo reducido en estireno se alimenta a la tercera etapa de cristalización dinámica, la tercera fracción de residuo reducido en estireno se alimenta a la segunda etapa de cristalización dinámica y la segunda fracción de residuo reducido en estireno se alimenta a la primera etapa de cristalización dinámica. En la primera etapa de cristalización dinámica, se producen una primera fracción cristalizada enriquecida con estireno y una primera fracción de residuo reducido en estireno. Mientras que la primera fracción cristalizada enriquecida en estireno se alimenta a la segunda etapa de cristalización dinámica, la primera fracción de residuo reducido en estireno se alimenta a la primera de las dos etapas de cristalización estática, en la que se producen una quinta fracción cristalizada enriquecida en estireno y una quinta fracción de residuo reducido en estireno. Mientras que la quinta fracción cristalizada enriquecida en estireno se alimenta a la primera etapa de cristalización dinámica, la quinta fracción de residuo reducido en estireno se alimenta a la segunda de las dos etapas de cristalización estática, en la que se producen una sexta fracción cristalizada enriquecida en estireno y una sexta fracción de residuo reducido en estireno. Mientras que la sexta fracción cristalizada enriquecida con estireno se alimenta en la primera etapa de cristalización estática, se elimina la sexta fracción de residuo reducido en estireno.

En todos los métodos descritos anteriormente, preferentemente la producción de una fracción cristalizada enriquecida en estireno y de una fracción de residuo reducido en estireno en una etapa de cristalización comprende los pasos de retirar el líquido restante de la etapa de cristalización como fracción de residuo reducido en estireno después de la terminación de la cristalización en la etapa de cristalización, de fundir la capa de cristal obtenida en la etapa de cristalización y de retirar la masa fundida de cristal obtenida como fracción cristalizada enriquecida en estireno de la etapa de cristalización.

Con el fin de aumentar la pureza del producto de estireno purificado, es preferible realizar en cualquier etapa de cristalización de película estática y descendente, si está presente, al menos un paso de resudación antes de fundir las capas de cristal formadas en las superficies enfriadas del cristizador utilizado en las etapas de cristalización única. La resudación significa que la capa de cristal depositada sobre las superficies enfriadas se calienta suavemente a una temperatura cercana a la temperatura de fusión del estireno para fundir parcialmente los cristales. La masa fundida atrapada y adherente, que contiene las impurezas, se drena durante la fusión parcial de los cristales y luego se retira del cristizador. Para llevar a cabo dicha resudación, la superficie sobre la que se depositan los cristales se calienta con un medio de transferencia de calor a la temperatura deseada. La resudación se puede realizar una o varias veces antes de fundir las capas de cristal depositadas sobre las superficies enfriadas. Por lo tanto, la resudación conduce a una o más fracciones de resudación y a una capa de cristal purificada. Preferentemente, al menos una porción de la primera fracción de resudación obtenida de este modo se alimenta al líquido restante que se ha eliminado como fracción de residuo reducido en estireno.

La temperatura de cristalización depende de la composición de la composición sin procesar. Sin embargo, se obtienen buenos resultados, cuando al menos una y preferiblemente toda la al menos una etapa de cristalización de fusión estática y de la al menos una etapa de cristalización de fusión dinámica se realizan a una temperatura de -200 °C y 30 °C y más preferiblemente a una temperatura de -140 °C y 0 °C. En caso de cristalización estática que comprende uno o más pasos de resudación y en caso de cristalización de película descendente que comprende uno o más pasos de resudación, al menos una y preferiblemente todas las etapas de cristalización se pueden realizar a una temperatura de -100 °C y -30 °C.

Dependiendo de la composición de la alimentación, la composición de alimentación puede alimentarse directamente como composición sin procesar a la al menos un paso de cristalización o puede procesarse primero con otra técnica, antes de que la composición de alimentación procesada se alimente como composición sin procesar a la al menos un paso de cristalización. Por ejemplo, el paso de proporcionar la composición sin procesar comprende someter una composición de alimentación a uno o más pasos de destilación y/o una o más pasos de destilación extractiva, donde la composición sin procesar se obtiene como una corriente de cabeza, como una corriente lateral o como una corriente de fondo de una de las uno o más pasos de destilación y/o uno o más pasos de destilación extractiva.

Preferentemente, la composición de alimentación se somete a uno o más pasos de destilación extractiva usando un disolvente polar como disolvente extractivo. Los disolventes polares adecuados son disolventes que se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de propileno, sulfolano, tetrametilsulfolano, metilcarbitol, 1-metil-2-pirrolidinona, 2-pirrolidinona y combinaciones arbitrarias de dos o más de los disolventes mencionados anteriormente, pero sin incluir agua. El disolvente de extracción también puede ser un disolvente de extracción de dos partes, donde una parte es un disolvente del grupo mencionado anteriormente y la segunda parte es agua, en donde ambas partes del disolvente de extracción se alimentan a la columna de destilación por separado e independientemente entre sí en diferentes ubicaciones a lo largo de la columna de destilación.

Como se estableció anteriormente, el método de acuerdo con la presente invención es particularmente adecuado para preparar una composición de estireno purificado a partir de composiciones que contienen estireno, que podrían ser hasta ahora no económicamente razonables para la preparación de estireno puro. Por lo tanto, se prefiere que la composición sin procesar derive de un gas de pirólisis, una corriente que contiene etilbenceno y estireno producida en un proceso EBSM o una corriente que contiene estireno producida por pirólisis de poliestireno. El gas de pirólisis es preferiblemente una gasolina de pirólisis obtenida del craqueo al vapor de nafta. El método de la presente invención permite purificar estireno de manera rentable a partir de tales composiciones de alimentación, lo que no es posible con los métodos de la técnica anterior. Por ejemplo, la purificación de estireno a partir de una corriente que contiene etilbenceno y estireno producida en un proceso EBSM por medio de destilación extractiva es muy costosa, ya que requiere una columna de separación de etilbenceno estireno, que es un gran consumidor de energía.

De acuerdo con una realización preferida particular de la presente invención, la composición sin procesar se deriva de un gas de pirólisis. En particular, la composición sin procesar puede originarse a partir de un proceso de destilación extractiva empleado en la gasolina de pirólisis del craqueador de nafta. Se sabe que estos gases de pirólisis contienen impurezas, como especies inductoras de color, especies de azufre tiofénico C_6 y compuestos oxigenados que se originan a partir de la alimentación de gas de pirólisis, así como fugas de aire en el equipo de vacío utilizado en el proceso. Además, contienen impurezas que tienen un punto de ebullición cercano al del estireno, como el orto-xileno, que son difíciles de eliminar por completo mediante destilación extractiva. Se prefiere en esta realización que la composición sin procesar se prepare/se haya preparado destilando una composición de alimentación de gas de pirólisis para obtener una fracción de C_8 y sometiendo la fracción de C_8 a una destilación extractiva, en la que la fracción de C_8 se trata con un disolvente polar para obtener una fracción que contiene estireno como una corriente de cabeza, como una corriente lateral o como una corriente de fondo. La fracción que contiene estireno así obtenida se puede procesar en la composición sin procesar, por ejemplo, por medio de un paso de destilación, o, preferiblemente, la fracción que contiene estireno así obtenida se usa como la composición sin procesar, que se alimenta al paso de cristalización.

En una realización alternativa de la presente invención, la composición sin procesar se prepara/ha preparado destilando una composición de alimentación de gas de pirólisis para obtener una fracción C_8 , alimentando la fracción C_8 en un reactor de hidrogenación para hidrogenar, por ejemplo, fenilacetileno para obtener un gas hidrogenado, sometiendo el gas hidrogenado a una destilación extractiva, en la que el gas hidrogenado se trata con un disolvente polar para obtener una fracción que contiene estireno como una corriente de cabeza, como una corriente lateral o como una corriente de fondo. La fracción que contiene estireno así obtenida se puede procesar en la composición sin procesar, por ejemplo, por medio de un paso de destilación, o, preferiblemente, la fracción que contiene estireno así obtenida se usa como la composición sin procesar, que se alimenta al paso de cristalización.

Preferentemente, la hidrogenación se realiza de modo que, mientras que el fenilacetileno está hidrogenado, la pérdida de estireno es menor que el 0,1% en peso.

Con el fin de recuperar el disolvente utilizado en la destilación extractiva, se prefiere que la fracción que contiene estireno se someta a un paso de destilación para eliminar al menos una parte del disolvente polar de la fracción que contiene estireno, obteniendo así la composición sin procesar.

El método de acuerdo con la presente invención da como resultado una composición que contiene estireno muy puro. Preferentemente, la composición de estireno purificado tiene un contenido de estireno de al menos 99,00% en peso, más preferentemente de al menos 99,50% en peso, incluso más preferentemente de al menos 99,80% en peso, aún más preferentemente de al menos 99,90% en peso, aún más preferentemente de al menos 99,95% en peso y lo más preferentemente de al menos 99,98% en peso.

En particular, el método de acuerdo con la presente invención permite eliminar completamente o al menos casi completamente las especies inductoras de color de la composición que contiene estireno sin procesar.

Además, el método de acuerdo con la presente invención permite eliminar completamente o al menos casi completamente las especies de azufre de la composición que contiene estireno sin procesar. En consecuencia, se prefiere en particular, cuando la composición de estireno purificado comprende menos de 5 ppm en peso, más preferentemente menos de 4 ppm en peso, incluso más preferentemente menos de 3 ppm en peso y lo más

preferentemente menos de 2 ppm en peso de azufre elemental total contenido en mercaptanos, disulfuros y tiofenos y/o menos de 20 ppm en peso de compuestos oxigenados.

Además, el método de acuerdo con la presente invención permite obtener una composición de estireno purificado, que comprende menos de 40 ppm en peso de impurezas seleccionadas del grupo que consiste en fenilacetileno, xilenos mixtos, etilbenceno, cumeno, etiltolueno, n-propilbenceno y alfa-metilestireno, y/o que tiene un contenido de polímero de menos de 10 ppm en peso.

Preferentemente, la composición de estireno purificado tiene un contenido de cloro orgánico total de menos de 2 ppm en peso.

Por ejemplo, la composición de estireno purificado puede cumplir con las siguientes especificaciones.

Tabla 1

Parámetro	Unidad	Especificación	Método de prueba
Color	Escala Pt/Co	15 máx.	ASTM D5386
Pureza del monómero de estireno	% en peso	99,8 mín.	ASTM D5135 o 7504
Aldehídos como benzaldehído	ppm en peso	75 máx.	ASTM D2119
Peróxidos como H ₂ O ₂	ppm en peso	15 máx.	ASTM D2340
Contenido de polímero	ppm en peso	10 máx.	ASTM D2121 Método de prueba A
Inhibidor (terc-butilcatecol)	ppm en peso	10 máx.	ASTM D4590
Etilbenceno	ppm en peso	500 máx.	ASTM D5135 o D7504
Benceno	ppm en peso	1 máx.	ASTM D6229
Fenilacetileno	ppm en peso	150 máx.	ASTM D5135
Agua	ppm en peso	50 máx.	ASTM E1064
Cloruros orgánicos totales	ppm en peso	2 máx.	ASTM D5808
Cobre y Man-ganeso	ppm en peso	5 máx.	UOP 389 o 407
Viscosidad a 25 °C	cP	0,75 máx.	
Apariencia	-	Líquido claro y transparente libre de sedimentos y turbidez de 18 a 25 °C	

Se descarga la solución madre residual, es decir, la fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la cristalización. Preferentemente, ninguna de la fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la cristalización se recicla en el método a un paso de destilación opcional y, de ser así, se recicla como máximo el 50% en volumen, más preferentemente como máximo el 20% en volumen y aún más como máximo el 10% en volumen de la fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la cristalización.

De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una planta para preparar una composición de estireno purificado que comprende al menos un bloque de cristalización, el al menos un bloque de cristalización que comprende:

al menos una sección de cristalización estática que comprende una o más etapas de cristalización estática, al menos una sección de cristalización dinámica que comprende una o más etapas de cristalización dinámica y al menos dos conductos que acoplan de forma fluida al menos una de las una o más etapas de cristalización estática con al menos una de las una o más etapas de cristalización dinámica.

El término "bloque de cristalización" se refiere a un aparato para un proceso de purificación con uno o más cristalizadores. Además, el término etapa de cristalización no solo se usa para denotar un paso o etapa del método, respectivamente, sino también para denotar un aparato, a saber, la parte de un cristizador, en la que se realiza una etapa de cristalización. La etapa de cristalización como característica del aparato también se puede designar como cristizador, unidad cristalizadora o similar.

Preferentemente, la una o más etapas de cristalización estática son etapas de cristalización de fusión estática y la

una o más etapas de cristalización dinámica son etapas de cristalización de fusión dinámica.

Si el bloque de cristalización comprende dos o más etapas de cristalización dinámica y/o dos o más etapas de cristalización estática, preferentemente cada una de las etapas de cristalización dinámica se acopla de forma fluida con una o dos etapas de cristalización dinámica y cada una de las etapas de cristalización estática se acopla de forma fluida con una o dos etapas de cristalización estática.

Además, se prefiere que el al menos un bloque de cristalización comprenda una etapa de cristalización estática y una etapa de cristalización dinámica, en donde uno de los al menos dos conductos acopla de forma fluida la etapa de cristalización estática con la etapa de cristalización dinámica de modo que una fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la etapa de cristalización dinámica puede alimentarse a la etapa de cristalización estática, y en donde uno de los al menos dos conductos acopla de forma fluida la etapa de cristalización estática con la etapa de cristalización dinámica de modo que una fracción cristalizada enriquecida en estireno obtenida en la etapa de cristalización estática puede alimentarse a la etapa de cristalización dinámica.

Además, se prefiere que el al menos un bloque de cristalización comprenda de dos a cinco etapas de cristalización estática y de dos a cinco etapas de cristalización dinámica, en donde uno de los al menos dos conductos acopla de forma fluida una de las etapas de cristalización estática con una de las etapas de cristalización dinámica de modo que una fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la etapa de cristalización dinámica puede alimentarse a la etapa de cristalización estática que se acopla de forma fluida con la etapa de cristalización dinámica, y en donde uno de los al menos dos conductos acopla de forma fluida la etapa de cristalización estática con la etapa de cristalización dinámica que se acopla de forma fluida con la etapa de cristalización estática de modo que una fracción cristalizada enriquecida en estireno obtenida en la etapa de cristalización estática puede alimentarse a la etapa de cristalización dinámica, en donde cada dos de las etapas de cristalización estática restantes se acoplan de forma fluida entre sí por medio de al menos dos conductos, y en donde cada dos de las etapas de cristalización dinámica restantes se acoplan de forma fluida entre sí por medio de al menos dos conductos.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, la planta comprende además al menos una columna de destilación que comprende dos o más salidas, en donde al menos una de estas salidas se acopla de forma fluida con una entrada del bloque de cristalización.

En un desarrollo adicional de la idea de la presente invención, se sugiere que la planta comprenda además al menos una columna de destilación extractiva que comprenda dos o más salidas, donde al menos una de estas salidas esté acoplada de forma fluida con una entrada del bloque de cristalización.

La planta puede comprender además una columna de destilación de recuperación de disolvente, que se acopla de forma fluida con una salida de la columna de destilación extractiva.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, la planta comprende el al menos un bloque de cristalización, una columna de destilación y una columna de destilación extractiva, en donde la columna de destilación se acopla de forma fluida con la columna de destilación extractiva a través de un conducto y en donde la columna de destilación extractiva se acopla de forma fluida con la entrada del bloque de cristalización a través de un conducto de entrada. Preferentemente, la planta de esta realización comprende además un reactor de hidrogenación y una columna de destilación adicional para la recuperación de disolvente, en donde la columna de destilación se acopla de forma fluida con el reactor de hidrogenación a través de un conducto, en donde el reactor de hidrogenación se acopla de forma fluida con la columna de destilación extractiva a través de un conducto, en donde la columna de destilación extractiva se acopla de forma fluida con la columna de destilación adicional para la recuperación de disolvente a través de un conducto, y en donde la columna de destilación adicional se acopla de forma fluida con el bloque de cristalización a través del conducto de entrada.

De acuerdo con una realización preferida alternativa de la presente invención, la planta comprende el al menos un bloque de cristalización y tres columnas de destilación, en donde las tres columnas de destilación están acopladas de forma fluida entre sí y están dispuestas en serie, en donde la última de las tres columnas de destilación está acoplada de forma fluida con el bloque de cristalización a través de un conducto de entrada. Preferentemente, la planta de esta realización comprende además una unidad de alquilación y una unidad de deshidrogenación, en donde la unidad de alquilación se acopla de forma fluida con la unidad de deshidrogenación a través de un conducto y la unidad de deshidrogenación se acopla de forma fluida con el bloque de cristalización a través del conducto de entrada.

De acuerdo con todavía una realización preferida alternativa de la presente invención, la planta comprende el al menos un bloque de cristalización, dos columnas de destilación y un reactor de pirólisis, en donde el reactor de pirólisis se acopla de forma fluida con la primera de las dos columnas de destilación, la primera de las dos columnas de destilación se acopla de forma fluida con la segunda de las dos columnas de destilación y la segunda de las dos columnas de destilación se acopla de forma fluida con el bloque de cristalización a través de un conducto de entrada.

El bloque de cristalización comprende una línea de salida de producto para descargar la composición de estireno purificado y una línea de descarga para descargar la solución madre residual, es decir, la fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la cristalización. Preferentemente, la planta no comprende una línea de recirculación que conduzca desde la línea de descarga para descargar la fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la cristalización a ninguna de la(s) columna(s) de destilación opcionales.

Breve descripción de las figuras

Con el fin de que se obtenga la manera en que se mencionan anteriormente y otras ventajas y objetos de la invención, se proporcionará una descripción más particular de la invención descrita brevemente anteriormente con referencia a realizaciones específicas de la misma, que se ilustran en los dibujos adjuntos. En el entendido de que estos dibujos representan solo realizaciones típicas de la invención y, por lo tanto, no deben considerarse limitantes de su alcance, la invención se describirá con especificidad y detalle adicionales mediante el uso de los dibujos adjuntos en los que:

La FIG. 1a es una ilustración esquemática de un bloque de cristalización utilizado en un método y una planta de acuerdo con una realización de la presente invención.

La FIG. 1b es una ilustración esquemática de un bloque de cristalización utilizado en un método y una planta de acuerdo con otra realización de la presente invención.

La FIG. 2 es una ilustración esquemática de una planta particularmente adecuada para purificar gasolina de pirólisis craqueada con nafta de acuerdo con otra realización de la presente invención.

La FIG. 3 es una ilustración esquemática de una planta particularmente adecuada para purificar una corriente de proceso de EBSM de acuerdo con otra realización de la presente invención.

La FIG. 4 es una ilustración esquemática de una planta particularmente adecuada para purificar una corriente que contiene estireno producida a partir de una corriente de poliestireno mediante pirólisis de acuerdo con otra realización de la presente invención.

Descripción de realizaciones ilustrativas

La FIG. 1a muestra una realización de un bloque de cristalización 10 para llevar a cabo el proceso para preparar una composición de estireno purificado de acuerdo con una realización de la presente invención. El bloque de cristalización 10 incluye una primera sección de cristalización de fusión dinámica 12 que comprende una etapa de cristalización de película descendente o un cristizador de película descendente 14, respectivamente, como una etapa de cristalización de fusión dinámica o cristizador, respectivamente. Además, el bloque de cristalización 10 comprende una segunda sección de cristalización en estado fundido estática 16 que tiene una etapa de cristalización de fusión estática 18 o un cristizador de fusión estática, respectivamente. El cristizador de película descendente 14 está conectado con un conducto de entrada 20 para la composición que contiene estireno sin procesar que es adecuada para alimentar una composición de estireno sin procesar en el cristizador de película descendente 14. Además, el cristizador de película descendente 14 tiene un conducto de descarga 22 para la descarga de una composición de estireno purificado del cristizador de película descendente 14 y del bloque de cristalización 10. El cristizador de fusión estática 18 está conectado con el cristizador de película descendente 14 a través de un conducto de transferencia 24 que es adecuado para transferir una primera fracción de residuo reducido en estireno obtenida por cristalización en el cristizador de película descendente 14 al cristizador de fusión estática 18. A este respecto, el conducto de transferencia 24 está en comunicación fluida tanto con el cristizador de película descendente 14 como con el cristizador de masa fundida estática 18. El cristizador de fusión estática 18 comprende un conducto de descarga 28 que sirve para descargar una segunda fracción de residuo reducido en estireno, que se obtiene mediante la cristalización en el cristizador de fusión estática 18, desde el cristizador de fusión estática 18 y desde el bloque de cristalización 10. Un conducto de reciclaje 30 proporciona una comunicación fluida entre el cristizador de fusión estática 18 y el cristizador de película descendente 14 y, por lo tanto, permite reciclar al menos una parte de la segunda composición de cristalización enriquecida en estireno, que resulta de la cristalización en el cristizador de fusión estática 18, de vuelta al cristizador de película descendente 14.

En la FIG. 1b, se muestra otra realización de un bloque de cristalización 10 para llevar a cabo el método para preparar una composición de estireno purificado de acuerdo con la presente invención. La primera sección de cristalización de fusión dinámica 12 comprende cuatro etapas de cristalización de película descendente 14a, 14b, 14c, 14d y la segunda sección de cristalización de fusión estática 16 incluye dos etapas de cristalización de fusión estática 18a, 18b. Se proporcionan conductos de transferencia 32a, 32b, 32c entre las etapas de cristalización de película descendente 14a, 14b, 14c, 14d, a través de los cuales se puede transferir una fracción de residuo reducido en estireno obtenida por cristalización de película descendente en las etapas de cristalización de película descendente única 14a, 14b, 14c, 14d desde una de las etapas de cristalización de película descendente 14b, 14c, 14d a las respectivas etapas de cristalización de película descendente aguas arriba 14a, 14b, 14c. Además, las etapas de cristalización de película descendente 14a, 14b, 14c, 14d están conectadas a través de conductos de reciclaje 34a, 34b, 34c adecuados para reciclar al menos una parte de las fracciones cristalizadas enriquecidas con estireno obtenidas por cristalización de película descendente en las etapas de cristalización de película descendente única 14a, 14b, 14c, 14d desde una de las etapas de cristalización de película descendente 14a, 14b,

14c a las respectivas etapas de cristalización de película descendente aguas abajo 14b, 14c, 14d. Un conducto de entrada 20 está conectado a la segunda etapa de cristalización de película descendente 14b de manera que se puede introducir una composición que contiene estireno sin procesar en la segunda etapa de cristalización de película descendente 14b. Se proporciona un conducto de descarga 22 en la etapa de cristalización de película descendente más aguas abajo 14d para eliminar la composición de estireno purificado del bloque de cristalización 10. Un conducto de transferencia 24 proporciona una comunicación fluida entre la etapa de cristalización de película descendente más aguas arriba 14a de la primera sección de cristalización en masa fundida dinámica 12 y la etapa de cristalización de fusión estática más aguas arriba 18b de la segunda sección de cristalización de fusión estática 16 de modo que la fracción de residuo reducido en estireno obtenida por la cristalización en la etapa de cristalización de película descendente 14a se puede transferir al cristizador estático 18b de la segunda sección de cristalización de fusión estática 16. Las etapas de cristalización de fusión estática 18a y 18b se conectan a través de un conducto de transferencia 36 para transferir la fracción de residuo reducido en estireno obtenida por cristalización desde la etapa de cristalización de fusión estática 18b a la etapa de cristalización de fusión estática 18a. Además, la etapa de cristalización de fusión estática 18a y la etapa de cristalización de fusión estática 18b están conectadas a través de un conducto de reciclaje 38 que permite transferir la fracción cristalizada enriquecida con estireno, que resulta de la cristalización en la etapa de cristalización de fusión estática 18a, al cristizador de fusión estática de la etapa de cristalización 18b. Además, la etapa de cristalización de fusión estática 18a comprende un conducto de descarga 28 para descargar la fracción de residuo reducido en estireno, que se obtiene por cristalización en la etapa de cristalización de fusión estática 18a, del bloque de cristalización 10. Un conducto de reciclaje 30 proporciona una comunicación fluida entre la etapa de cristalización de fusión estática 18b y la etapa de cristalización de película descendente 14a y, por lo tanto, permite reciclar al menos una parte de la fracción cristalizada enriquecida con estireno obtenida en la etapa de cristalización de fusión estática 18b de la segunda sección de cristalización en estado fundido estática 16 de vuelta a la etapa de cristalización de película descendente 14a de la primera sección de cristalización en estado fundido dinámica 12.

Durante el funcionamiento del aparato 10 que se muestra en la FIG. 1b se alimenta una composición que contiene estireno sin procesar en la etapa de cristalización de película descendente 14b a través del conducto de entrada 20. En cada una de las etapas de cristalización de película descendente 14a, 14b, 14c, 14d se prepara una composición cristalizada enriquecida con estireno y una fracción de residuo reducido en estireno. Cada una de las fracciones de residuo reducidos en estireno obtenidas en una de las etapas de cristalización de película descendente 14b, 14c, 14d se transfiere a través de los conductos de transferencia 32a, 32b, 32c a la respectiva etapa de cristalización de película descendente aguas arriba 14a, 14b, 14c. Además, cada una de las fracciones enriquecidas en estireno obtenidas en una de las etapas de cristalización de película descendente 14a, 14b, 14c se recicla al menos parcialmente a través de los conductos de reciclaje 34a, 34b, 34c a la respectiva etapa de cristalización de película descendente aguas abajo 14b, 14c, 14d. La fracción de residuo reducido en estireno obtenida después de la cristalización en la etapa de cristalización de película descendente 14a de la primera sección de cristalización de fusión dinámica 12 se transfiere a través del conducto de transferencia 24 a la etapa de cristalización de fusión estática 18b de la segunda sección de cristalización de fusión estática 16. La fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la etapa de cristalización de fusión estática 18b se transfiere a través del conducto de transferencia 36 a la etapa de cristalización de fusión estática aguas abajo 18a. Además, la fracción cristalizada enriquecida con estireno obtenida en la etapa de cristalización de fusión estática 18a se recicla al menos parcialmente a través del conducto de reciclaje 38 en la etapa de cristalización de fusión estática aguas arriba 18b. La fracción cristalizada enriquecida con estireno obtenida después de la cristalización en la etapa de cristalización de fusión estática 18b se recicla a través del conducto de reciclaje 30 en la etapa de cristalización de película descendente 14a de la primera sección de cristalización en estado fundido dinámica 12. Una composición de estireno finalmente purificada obtenida en la etapa de cristalización 14d se retira del aparato 10 a través del conducto de descarga 22, mientras que la fracción de residuo reducido en estireno final se retira de la etapa de cristalización de fusión estática 18a y del aparato 10 a través del conducto de descarga 28.

De acuerdo con la presente invención, la Tabla 2 enumera las diferentes impurezas que pueden estar presentes típicamente en una corriente de estireno sin procesar con sus puntos de fusión. La razón para la eliminación de impurezas de la corriente de estireno sin procesar por el bloque de cristalización es doble: a) Algunas de las especies tienen puntos de fusión más bajos que el estireno y b) durante el proceso de cristalización, las impurezas que tienen un punto de fusión más alto son más solubles en la solución madre. Por lo tanto, a pesar de tener un punto de fusión más alto, estas impurezas se pueden eliminar del estireno por cristalización. Por lo tanto, la cristalización ofrece un método único para producir composiciones de estireno altamente purificadas, según lo desee el operador, a partir de una composición que contiene estireno sin procesar. El aumento de la pureza del producto se correlaciona directamente con un número creciente de etapas de cristalización. La recuperación, por otro lado, es una función del número de etapas de residuos.

Tabla 2

COMPUESTO	PUNTO DE FUSIÓN	
Agua	0 °C	(32 °F; 273 K)
α -Metilestireno	23 °C	(9,4 °F; 250 K)

COMPUESTO	PUNTO DE FUSIÓN	
o-Xileno	25,2 °C	(13,4 °F; 248 K)
Benzaldehído	26 °C	(14,8 °F; 247 K)
Estireno	30,6 °C	(23,1 °F; 243 K)
Compuestos tiofénicos que hierven en el rango de 130-150 °C	65 a 30 °C	(85 a 22 °F; 208 a 243 K)
Fenilacetileno	45 °C	(49 °F; 228 K)
Etilbenceno	95 °C	(139 °F; 178 K)
3-Etiltolueno (m-etiltolueno)	95,5 °C	(140 °F; 177,6 K)
Cumeno	96 °C	(141 °F; 177 K)
n-Propilbenceno	99,5 °C	(147 °F; 173,7 K)

La FIG. 2 muestra esquemáticamente una planta particularmente adecuada para preparar una composición de estireno purificado a partir de gasolina de pirólisis de craqueo de nafta. La planta 11 comprende una primera columna de destilación 40, una segunda columna de destilación 42, un reactor de hidrogenación 44, una columna de destilación extractiva 46, una columna de destilación de recuperación de disolvente 48 y un bloque de cristalización 10. El bloque de cristalización 10 se compone como se muestra en la FIG. 1b.

Durante el funcionamiento de la planta, se destila una corriente de gas de C₇₊ en la primera columna de destilación 40 y la corriente de fondo obtenida en la primera columna de destilación 40 se alimenta a la segunda columna de destilación 42 para obtener una corriente de C₉₊ como producto de fondo y una corriente rica en Cs como producto de cabeza. La corriente rica en Cs así obtenida se alimenta al reactor de hidrogenación 44 para hidrogenar el fenilacetileno incluido en la corriente mediante hidrógeno, que se suministra al reactor de hidrogenación 44 a través del conducto de entrada de hidrógeno 50. El reactor de hidrogenación 44 funciona en condiciones suaves para saturar el fenilacetileno para producir estireno; sin embargo, esto se acompaña de pérdida de estireno en forma de saturación que produce etilbenceno. Después de la hidrogenación, la corriente de Cs hidrogenada obtenida en el reactor de hidrogenación 44, que consiste principalmente en etilbenceno, xilenos mixtos, etc., se alimenta a la configuración de destilación extractiva que comprende la columna de destilación extractiva 46 y la columna de destilación de recuperación de disolvente 48. Se utiliza un disolvente polar durante la destilación extractiva para extraer una corriente que contiene estireno y disolvente como corriente de fondo, que luego se alimenta a la columna de destilación de recuperación de disolvente 48 para eliminar el disolvente y obtener como corriente de cabeza una corriente enriquecida con estireno con un contenido de estireno de más de 99,8% en peso. A pesar de ser de alta pureza, esta corriente es de calidad inferior debido a la presencia de especies causantes de color, moléculas de azufre y compuestos oxigenados. Sin embargo, durante la cristalización realizada en el bloque de cristalización 10 como se describió en detalle anteriormente, se eliminan las impurezas y, en particular, diferentes impurezas que tienen un punto de ebullición cercano al del estireno, tales como fenilacetileno, meta- y orto-xilenos, etilbenceno, cumeno, n-propilbenceno, alfa-metilestireno y etiltolueno. Este fenómeno se puede explotar para minimizar tanto la pérdida de estireno a través del reactor de hidrogenación de fenilacetileno 44 como el consumo de servicios públicos en las columnas de destilación aguas arriba 40, 42, 46, 48. La eliminación del fenilacetileno a través de la cristalización permite que el reactor de hidrogenación de fenilacetileno 44 funcione en condiciones de baja severidad o incluso se elimine por completo. La pérdida de estireno asociada durante la hidrogenación se minimiza o es inexistente. La eliminación de compuestos C₉₊ de punto de ebullición cercano, como cumeno, n-propilbenceno, etc., implica que la columna de destilación 42 o el desoctanizador, respectivamente, en la planta 11 se pueden relajar para permitir el deslizamiento de los compuestos C₉₊ en el corte C₈. Estos compuestos C₉₊, en virtud de su polaridad y punto de ebullición, aterrizarán predominantemente en la corriente de estireno sin procesar y eventualmente se eliminarán a través del bloque de cristalización 10. La eliminación de compuestos que tienen un punto de ebullición cercano al del estireno, como etilbenceno, orto-xileno y meta-xileno, implica que la columna de destilación extractiva 46 y la columna de destilación de recuperación de disolvente 48 se pueden diseñar con una menor relación de disolvente a alimentación y una menor temperatura de los fondos de la columna de destilación extractiva, lo que reduce la inversión de capital y el consumo de servicios públicos. La composición de estireno purificado se retira a través del conducto de descarga 22, mientras que la fracción de residuo reducido en estireno obtenida en el bloque de cristalización 10 se retira a través del conducto de descarga 28 junto con el refinado C₈ obtenido como producto de cabeza de la columna de destilación extractiva 46.

El bloque de cristalización 10 elimina, como se describió en detalle anteriormente, las impurezas que incluyen especies que causan color, tales como diolefinas conjugadas, especies de azufre, que son principalmente tiofenos C₆, y compuestos oxigenados, tales como agua, cetonas, aldehídos y alcoholes, etc. Además, el bloque de cristalización, debido a la naturaleza criogénica del proceso, evita la formación de polímeros no deseados en el producto de estireno. Un problema común que se encuentra en el tratamiento con estireno a base de adsorbentes es la formación no deseada de polímeros debido a la exotermia localizada en los sitios activos a pesar del aumento insignificante de la temperatura en los lechos.

La FIG. 3 representa una planta 11 particularmente adecuada para purificar una corriente de proceso de EBSM. La planta 11 comprende una unidad de alquilación 52, una unidad de deshidrogenación 54, una primera columna de destilación 40, una segunda columna de destilación 42, una tercera columna de destilación 56 y un bloque de cristalización 10. El bloque de cristalización 10 se compone como se muestra en la FIG. 1b.

Durante la operación, el benceno y el etileno se alquilan en el reactor de alquilación 52 para producir etilbenceno, que se alimenta al reactor de deshidrogenación 54. El efluente del reactor de deshidrogenación 54 se alimenta a un bloque de separación que incluye las tres columnas de destilación 40, 42, 56. La primera columna de destilación 40 elimina el benceno y el tolueno del efluente del reactor de deshidrogenación 54, mientras que la segunda columna de destilación 42 separa el etilbenceno sin reaccionar del estireno y la tercera columna de destilación 56 destila la corriente de estireno. El producto de fondo de la tercera columna de destilación 56 es un residuo de alquitrán de estireno producido debido a la polimerización no deseada de estireno sensible al calor en la segunda columna de destilación 42. La segunda columna de destilación 42 es el mayor consumidor de energía en este sistema. Esto se debe a que la separación del etilbenceno del estireno es difícil debido a i) puntos de ebullición cercanos y ii) sensibilidad al calor del estireno, lo que requiere que la columna funcione al vacío y con un gran número de etapas de destilación. La cristalización en el bloque de cristalización 10 no solo produce ahorros de energía, sino que también reduce la polimerización no deseada de estireno en el fondo de la columna de destilación 42. La columna de destilación 42 se puede hacer funcionar en un modo relajado, donde pequeñas cantidades de etilbenceno (hasta 3-5% en peso) pueden caer en los fondos de la columna. Esto no solo dará como resultado un menor consumo de servicios públicos o etapas teóricas, sino también una menor temperatura de los fondos, lo que implica menos polimerización de estireno no deseada, lo que aumenta el rendimiento de estireno del proceso EBSM general. El etilbenceno en los fondos de la columna de destilación 42, en virtud de su punto de ebullición, aterrizará en el producto de cabeza de la tercera columna 56. Esta composición que contiene estireno sin procesar, cuando se alimenta al bloque de cristalización 10, dará como resultado la producción de dos corrientes, a saber, i) la composición de estireno purificado retirada del bloque de cristalización 10 a través del conducto de descarga 22 y ii) un licor residual rico en etilbenceno 28, que se descarga.

La FIG. 4 muestra una planta 11 particularmente adecuada para purificar una corriente que contiene estireno producida a partir de una corriente de poliestireno mediante pirólisis. La planta 11 comprende un reactor de pirólisis 60, una primera columna de destilación 40, una segunda columna de destilación 42 y un bloque de cristalización 10. El bloque de cristalización 10 se compone como se muestra en la FIG. 1b.

Durante la operación, la pirólisis de poliestireno se realiza en el reactor de pirólisis, que puede funcionar térmicamente o en un modo catalítico. El efluente del reactor se somete a una serie de etapas de fraccionamiento en la primera columna de destilación 40 y en la segunda columna de destilación 42 para producir la composición que contiene estireno sin procesar, que se alimenta al bloque de cristalización 10. El bloque de cristalización 10 se aplica en el extremo final del paso de destilación para producir un producto de estireno de grado de alta pureza o VHPS, según lo desee el operador, con un consumo de energía específico y un gasto de capital reducidos.

El siguiente ejemplo se proporciona para ilustrar la invención y no limita el alcance de las reivindicaciones.

Ejemplo

A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Se produjo una corriente de estireno sin procesar que contenía diferentes impurezas mediante una unidad de destilación extractiva en gasolina de pirólisis y posteriormente se purificó mediante una combinación de película descendente y cristalización en estado fundido estática para preparar el producto final de VHPS y el residuo final. El bloque de cristalización usado fue como se describió anteriormente con referencia a la FIG. 1b, excepto que se omitió la etapa de cristalización en estado fundido estático 18a,

La recuperación de estireno a través del bloque de cristalización fue >95%. La concentración de estireno de las corrientes individuales que se muestran en la FIG. 1b fue la siguiente:

Corriente (n.º en la FIG. 1b)	Fracción	Concentración de estireno
20	Estireno sin procesar, alimentación a la película descendente	98,89% en peso
22	Producto final	99.94 % en peso
24	Alimentación a la cristalización estática	96.94 % en peso
36	Residuo final	88.19 % en peso

El término "al menos uno de" pretende cubrir combinaciones de los elementos, componentes, características y similares enumerados, y los elementos, componentes, características y similares enumerados individualmente. Por

ejemplo, la frase "al menos uno de A y B" se usa para cubrir realizaciones que comprenden solo A, que comprenden solo B y que comprenden A y B a menos que se indique lo contrario.

- 5 El término "que comprende" dentro de las reivindicaciones pretende significar "que incluye al menos" de modo que la lista mencionada de elementos en una reivindicación sea un grupo abierto. Los términos "un", "una" y otros términos singulares pretenden incluir las formas plurales de los mismos a menos que se excluyan específicamente.

Lista de números de referencia

10	10	Bloque de cristalización
	11	Planta
	12	Primera sección de cristalización de fusión dinámica
	14	Etapas de cristalización/cristalizador de fusión dinámica (película descendente)
	14a, 14b, 14c, 14d	Etapas de cristalización dinámica de la película descendente/ fundida
15	16	Segunda sección de cristalización de fusión estática
	18	Etapas de cristalización/cristalizador de fusión estática
	18a, 18b	Etapas de cristalización de fusión estática
	20	Conducto de entrada para composición que contiene estireno sin procesar
	22	Conducto de descarga para composición de estireno purificado
20	24	Conducto (de transferencia) para alimentar una fracción de residuo reducido en estireno desde la sección de cristalización dinámica a la sección de cristalización estática
	28	Conducto de descarga para la fracción de residuos reducidos en estireno
	30	(Reciclar) conducto para alimentar una fracción enriquecida en estireno desde la sección de cristalización estática a la sección de cristalización dinámica
25	32a, 32b, 32c	Conductos para fracciones de residuos reducidos en estireno en la sección de cristalización dinámica
	34a, 34b, 34c	Conductos para fracción cristalizada enriquecida con estireno en la sección de cristalización dinámica
	36	Conductos para fracciones de residuos reducidos en estireno en la sección de cristalización estática
30	38	Conductos para fracción cristalizada enriquecida con estireno en la sección de cristalización estática
	40	Primera columna de destilación
	42	Segunda columna de destilación
35	44	Reactor de hidrogenación
	46	Columna de destilación extractiva
	48	Columna de destilación de recuperación de disolvente
	50	Conducto de entrada de hidrógeno
	52	Unidad de alquilación
40	54	Unidad de deshidrogenación
	56	Tercera columna de destilación
	60	Reactor de pirólisis

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición de estireno purificado con un rendimiento de estireno de al menos 80%, en donde el método comprende proporcionar una composición sin procesar que contiene estireno y someter la composición sin procesar a al menos un paso de cristalización, en donde la al menos un paso de cristalización comprende al menos un paso de cristalización estática y al menos una etapa de cristalización dinámica.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la composición sin procesar contiene una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en especies inductoras de color, especies de azufre, meta- y orto-xilenos, etilbenceno, fenilacetileno, cumeno, n-propilbenceno, alfa-metilestireno, etiltolueno, especies órgano-cloradas, órgano-nitrogenadas y mezclas arbitrarias de dos o más de las impurezas mencionadas anteriormente, en donde preferentemente la composición sin procesar contiene como impurezas una o más especies de azufre y preferentemente una o más especies de azufre seleccionadas del grupo que consiste en mercaptanos, disulfuros, tiofenos que tienen un punto de ebullición de 130 a 150 °C y combinaciones arbitrarias de dos o más de los mismos, y/o la composición sin procesar contiene preferentemente como impurezas una o más especies inductoras de color que comprenden al menos una de diolefinas conjugadas, especies oxigenadas y especies de azufre oxigenadas.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde la al menos una etapa de cristalización dinámica es una etapa de cristalización de película descendente o una etapa de cristalización en suspensión.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método comprende un paso de cristalización, que comprende i) de una a diez y preferentemente de una a cinco etapas de cristalización estática y ii) de una a diez y preferentemente de una a cinco etapas de cristalización dinámica.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de proporcionar la composición sin procesar comprende someter una composición de alimentación a una o más etapas de destilación y/o una o más etapas de destilación extractiva, en donde la composición sin procesar se obtiene como una corriente de cabeza, como una corriente lateral o como una corriente de fondo de una de las una o más etapas de destilación y/o una o más etapas de destilación extractiva, en donde preferentemente la composición de alimentación se somete a una o más etapas de destilación extractiva usando un disolvente polar.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición sin procesar se deriva de un gas de pirólisis, en donde la composición sin procesar se ha preparado mediante:
 - i) destilación de una composición de alimentación de gas de pirólisis para obtener una fracción de Cs y someter la fracción de Cs a una destilación extractiva en la que la fracción de Cs se trata con un disolvente polar para obtener una fracción que contiene estireno como una corriente de cabeza, como una corriente lateral o como una corriente de fondo, que se usa como la composición sin procesar o que se procesa en la composición sin procesar, o
 - ii) al destilando una composición de alimentación de gas de pirólisis para obtener una fracción Cs, alimentar la fracción Cs en un reactor de hidrogenación para obtener un gas hidrogenado, someter el gas hidrogenado a una destilación extractiva en la que el gas hidrogenado se trata con un disolvente polar para obtener una fracción que contiene estireno como una corriente de cabeza, como una corriente lateral o como una corriente de fondo, que se usa como la composición sin procesar o que se procesa en la composición sin procesar.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición sin procesar deriva de una corriente que contiene etilbenceno y estireno producida en un proceso de monómero de etilbenceno/estireno (EBSM) o deriva de una corriente que contiene estireno producida por pirólisis de poliestireno.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de estireno purificado tiene un contenido de estireno de al menos 99,00% en peso, más preferentemente de al menos 99,50% en peso, incluso más preferentemente de al menos 99,80% en peso, aún más preferentemente de al menos 99,90% en peso, aún más preferentemente de al menos 99,95% en peso y lo más preferentemente de al menos 99,98% en peso.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de estireno purificado comprende al menos uno de:
 - i) menos de 5 ppm en peso, preferiblemente menos de 4 ppm en peso, más preferiblemente menos de 3 ppm en peso y lo más preferiblemente 2 ppm en peso de azufre elemental total contenido en mercaptanos, disulfuros y tiofenos,
 - ii) menos de 20 ppm en peso de compuestos oxigenados,
 - iii) menos de 40 ppm en peso de impurezas seleccionadas del grupo que consiste en fenilacetileno, xilenos mixtos, etilbenceno, cumeno, etiltolueno, n-propilbenceno y alfa-metilestireno,
 - iv) contenido de polímero menor que 10 ppm en peso o
 - v) un contenido total de cloro orgánico menor que 2 ppm en peso.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el al menos un paso de cristalización se obtienen una composición de estireno purificado y un licor madre reducido en estireno, donde como máximo el

50% en volumen, preferentemente como máximo el 20% en volumen, más preferentemente como máximo el 10% en volumen y lo más preferentemente nada de la fracción de residuo reducido en estireno se recicla a un paso de destilación opcional.

- 5 11. Una planta (11) para preparar una composición de estireno purificado que comprende al menos un bloque de cristalización (10), el bloque de cristalización (10) que comprende:
al menos una sección de cristalización estática (16) que comprende una o más etapas de cristalización estática (18, 18a, 18b),
al menos una sección de cristalización dinámica (12) que comprende una o más etapas de cristalización dinámica (14, 14a, 14b, 14c, 14d) y
10 al menos dos conductos (24, 30) que acoplan de forma fluida al menos una de las una o más etapas de cristalización estática (18, 18b) con al menos una de las una o más etapas de cristalización dinámica (14, 14a).
- 15 12. La planta (11) de la reivindicación 11, que comprende además al menos una columna de destilación (40, 42, 56) que comprende dos o más salidas, en donde al menos una de estas salidas está acoplada de forma fluida con una entrada del bloque de cristalización (10), o que comprende además al menos una columna de destilación extractiva (46) que comprende dos o más salidas, en donde al menos una de estas salidas está acoplada de forma fluida con una entrada del bloque de cristalización (10).
- 20 13. La planta (11) de la reivindicación 11 o 12, que comprende:
a) el al menos un bloque de cristalización (10), al menos una columna de destilación (42) y una columna de destilación extractiva (46), en donde al menos una columna de destilación (42) se acopla de forma fluida con la columna de destilación extractiva (46) a través de un conducto y en donde la columna de destilación extractiva (46) se acopla de forma fluida con la entrada del bloque de cristalización (10) a través de un conducto de entrada (20).
25 b) el al menos un bloque de cristalización (10) y tres columnas de destilación (40, 42, 56), en donde las tres columnas de destilación (40, 42, 56) están acopladas de manera fluida entre sí y están dispuestas en serie, en donde la última de las tres columnas de destilación (56) está acoplada de manera fluida con el bloque de cristalización (10) a través de un conducto de entrada (20), o
30 c) el al menos un bloque de cristalización (10), dos columnas de destilación (40, 42) y un reactor de pirólisis (60), donde el reactor de pirólisis (60) está acoplado de forma fluida con la primera de las dos columnas de destilación (40), la primera de las dos columnas de destilación (40) está acoplada de forma fluida con la segunda de las dos columnas de destilación (42) y la segunda de las dos columnas de destilación (42) está acoplada de forma fluida con el bloque de cristalización (10) a través de un conducto de entrada (20).
- 35 14. La planta (11) de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende una línea de salida de producto (22) para descargar la composición de estireno purificada y una línea de descarga (28) para descargar la fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la cristalización, en donde la planta (11) no comprende una línea de recirculación que conduce desde la línea de descarga (28) para descargar la fracción de residuo reducido en estireno obtenida en la cristalización a ninguna de la(s) columna(s) de destilación opcional(es) (40, 42, 56).

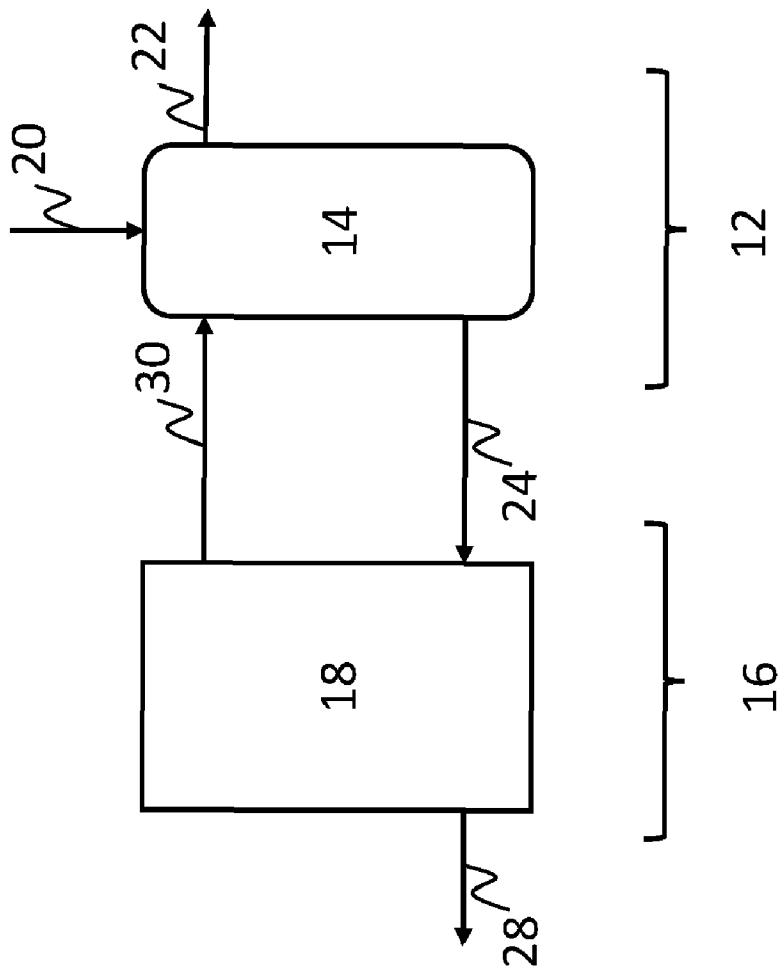


Fig 1a

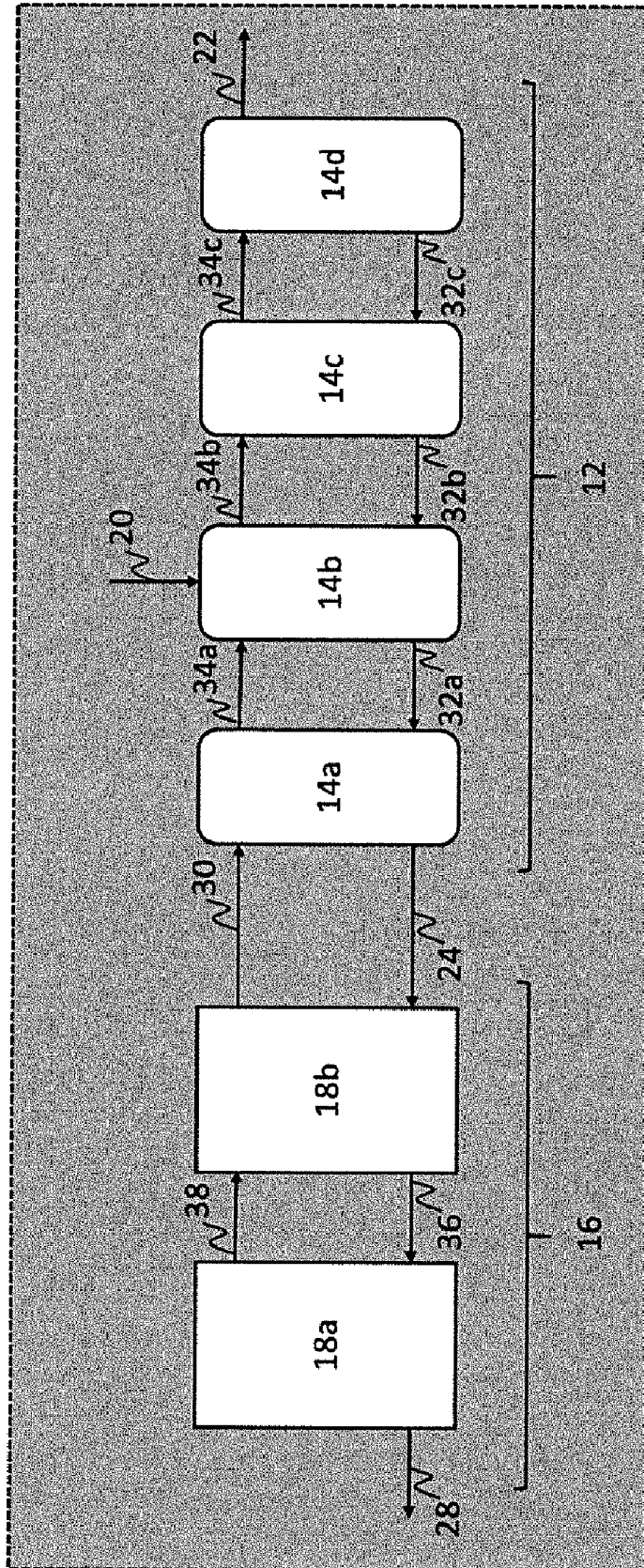


Fig 1b

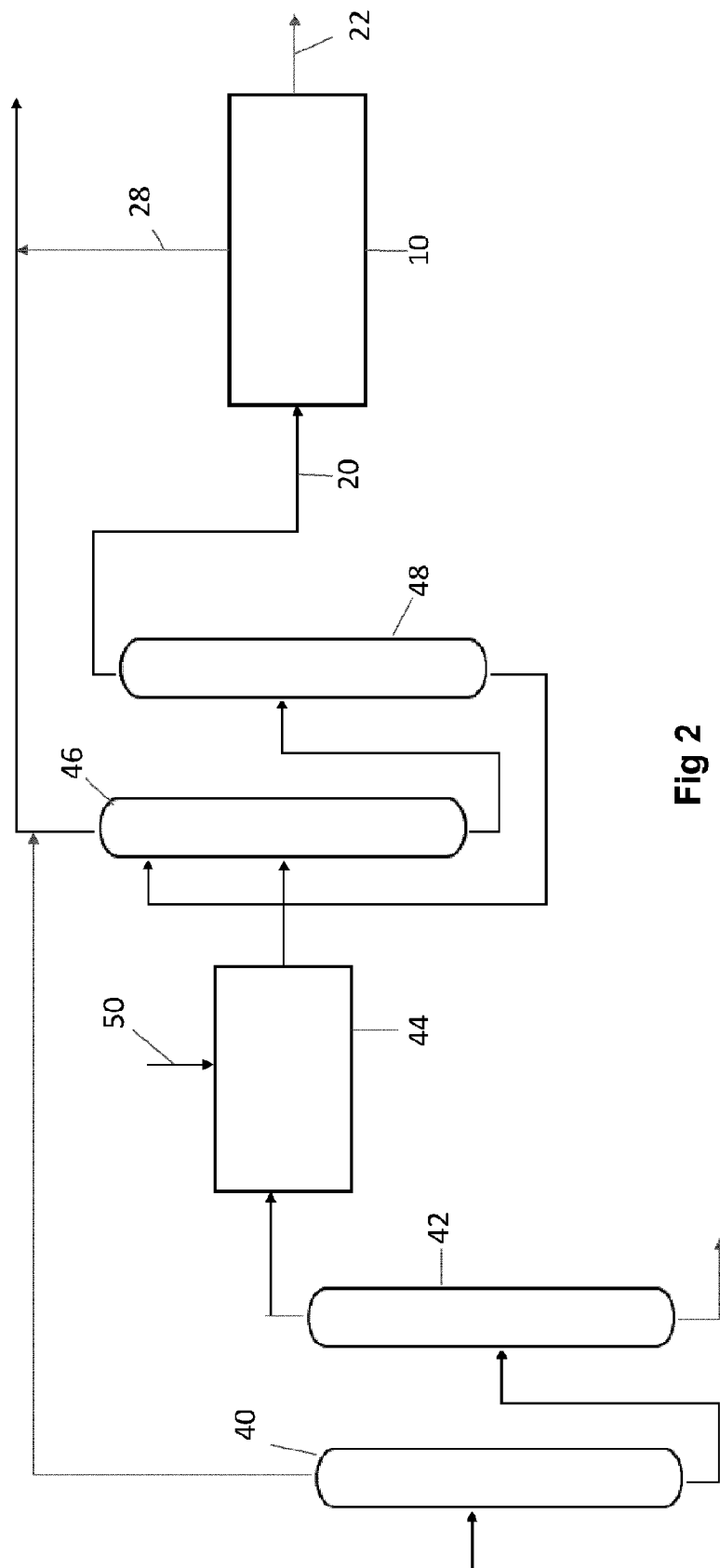


Fig 2

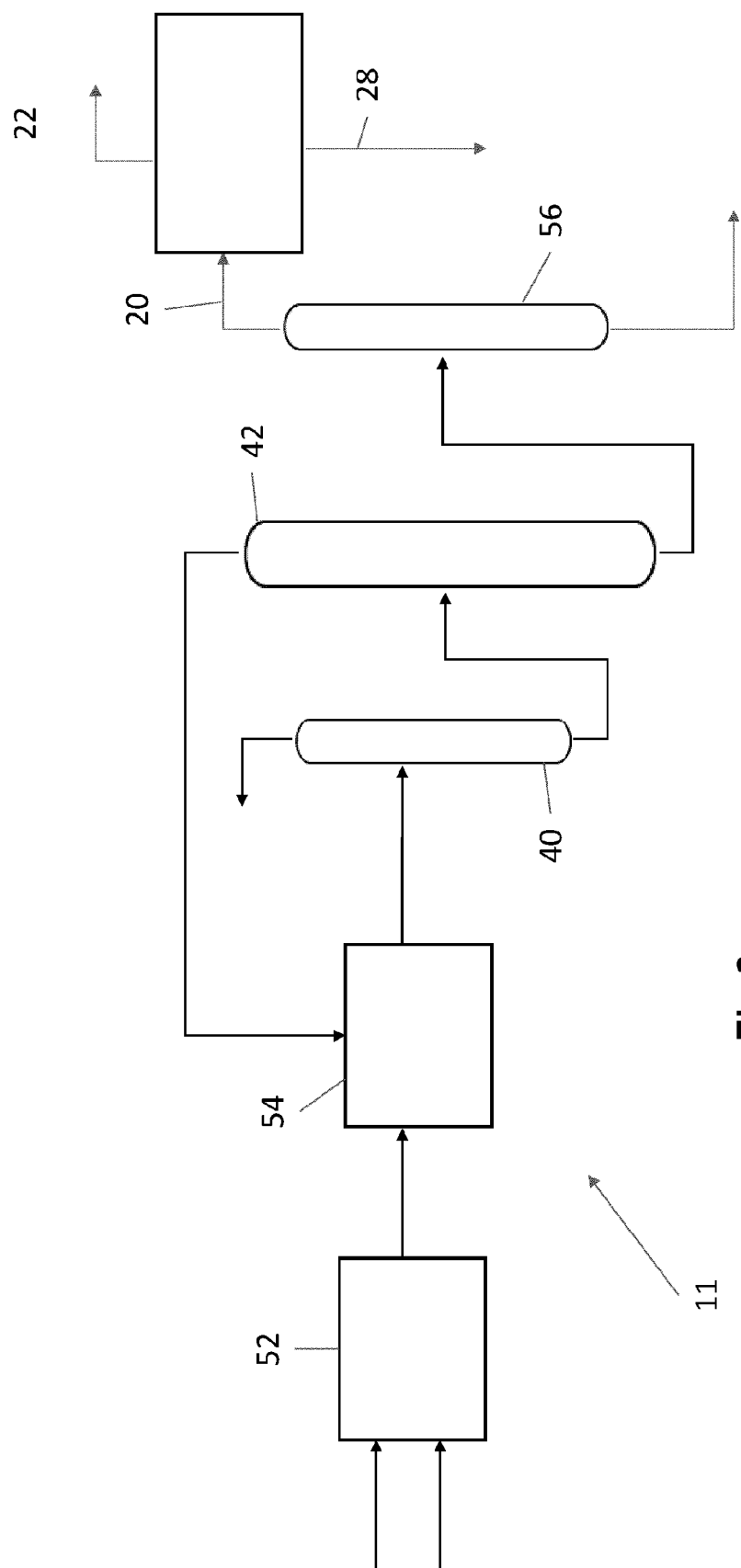


Fig 3

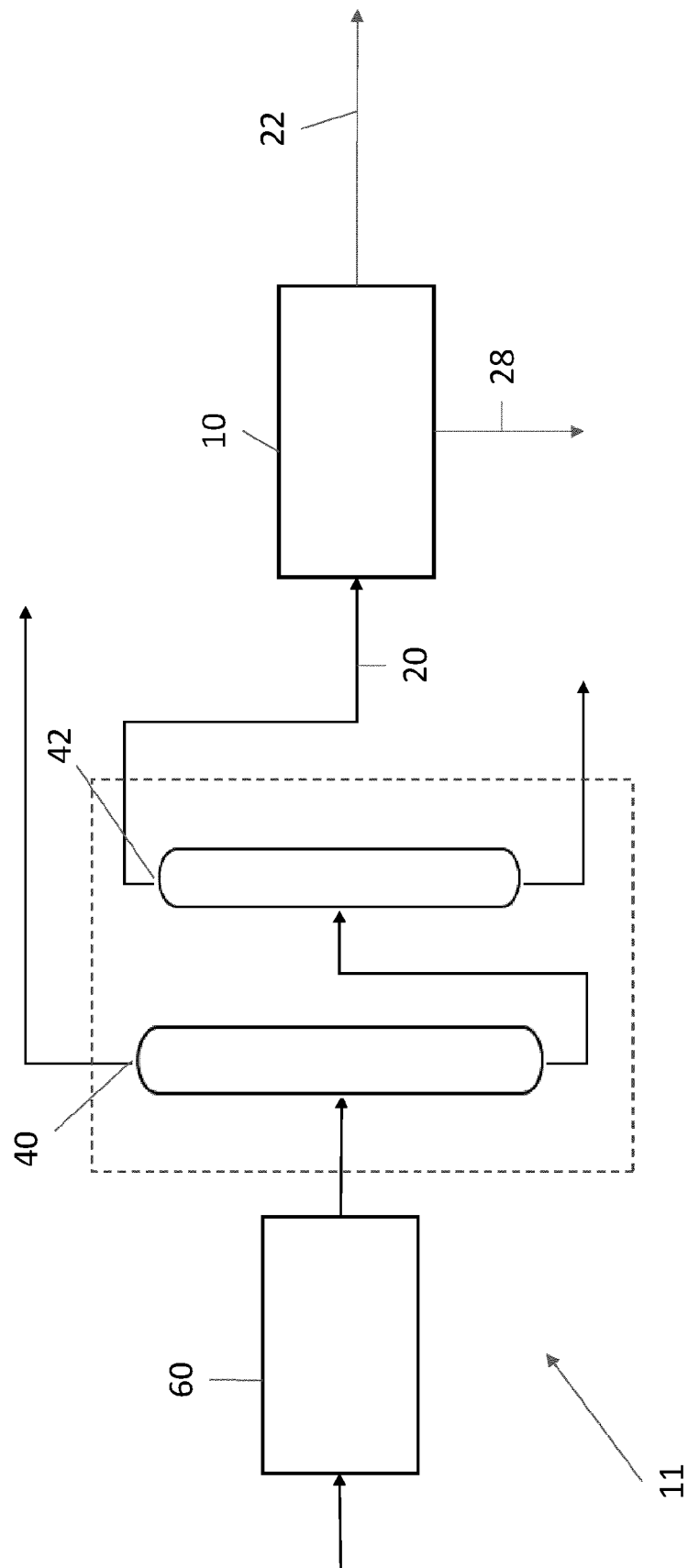


Fig 4