

386887

P.- 46.708

Case 1352



Memoria descriptiva

REGION TECNICA	_____
CLASIFICACION I.P.C.	_____
CLASE <u>C07</u>	_____
SUBCLASE <u>C</u>	_____

para solicitar, PATENTE DE INVENCIÓN en ESPAÑA por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN HIDROCARBURO
AROMATICO SELECCIONADO"

(Clase Internacional C07c)

386887



El campo de la técnica al que se refiere

esta invención es la isomerización de hidrocarburos aromá-
ticos en una zona de isomerización con concentración subsi-
guiente de un componente particular del producto de iso-
5 merización en una zona de separación. Una corriente de
concentrado procedente de la zona de separación se recir-
cula a la zona de isomerización para producir cantidades
adicionales del producto hidrocarburado aromático deseado.

Las operaciones de refinería en las que se
10 desea concentrar un componente particular de una corrien-
te que contiene diversos isómeros tropiezan generalmente
con problemas concernientes a la separación física de los
diversos isómeros en corrientes de isómeros puras o sus-
tancialmente puras. Los puntos de ebullición del ortoxi-
15 leno, metaxileno, paraxileno y etilbenceno son muy próxi-
mos, por lo que no puede lograrse en la práctica la sepa-
ración por técnicas de fraccionamiento. Si se requiere
una corriente de paraxileno en forma sustancialmente pu-
rificada, la tecnología de los tiempos actuales se orien-
20 ta hacia la cristalización. No obstante, se forma una mez-
cla eutéctica, lo cual causa problemas en la separación
del paraxileno a partir de corrientes que contienen para
y metaxileno, y en algunos casos los otros isómeros de
xileno. Para mantener cristales de paraxileno relativa-
25 mente puros, las aguas madres remanentes contienen gene-
ralmente una cierta cantidad de paraxileno, lo cual impide
la separación total de paraxileno en una operación en un
solo paso. Las aguas madres pueden hacerse pasar a una zo-
na de isomerización en la que se produce una nueva canti-
30 dad de paraxileno para la recuperación subsiguiente de

386887

8



paraxileno en un cristalizador.

El procedimiento de la presente invención permite a un refinador emplear una zona de adsorción en combinación con una zona de isomerización para efectuar una conversión casi total en un isómero particular, y la recuperación del mismo, a partir de una mezcla de isómeros. La presente invención, en comparación con las técnicas típicas de cristalización, reduce el volumen total de material de recirculación a la zona de isomerización, al tiempo que aumenta la eficiencia en un solo paso con respecto a la recuperación de paraxileno.

Es un objeto de la presente invención combinada proporcionar un procedimiento para la separación y recuperación de un producto hidrocarburado seleccionado al mismo tiempo que se producen cantidades adicionales del producto recuperado en una zona de isomerización isomerizando una corriente deficiente en el componente que ha de recuperarse. Es un objeto más específico de la invención presentar un procedimiento combinado que permite la separación y recuperación de paraxileno a partir de una mezcla de isómeros de C_8 con la recirculación subsiguiente de una corriente deficiente en paraxileno a una zona de isomerización para la producción adicional de paraxileno. Otro objeto es presentar un procedimiento combinado para separación y recuperación de producto de meta-xileno o etilbenceno a partir de una mezcla de isómeros aromáticos en C_8 con recirculación subsiguiente de una corriente deficiente en uno de los dos isómeros antes mencionados con el fin de conseguir la producción adicional del producto deseado.



De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un hidrocarburo aromático seleccionado, el cual procedimiento comprende las operaciones de : (I) hacer pasar desde una zona de isomerización al menos una porción de un fluido saliente a través de una masa de un adsorbente de aluminosilicato cristalino y efectuar la adsorción selectiva de un extracto que contiene al menos un componente hidrocarburado aromático isómero de dicho fluido saliente; (II) retirar de la masa de adsorbente una corriente refinada que contiene una porción isómera de dicho fluido saliente retenida menos selectivamente; (III) poner en contacto dicha masa de adsorbente con un material desorbente y retirar de la masa de adsorbente una corriente de extracto que comprende dicho desorbente y dicho extracto; (IV) cargar una porción de una de dichas corrientes retirada de dicha masa de adsorbente en una zona de isomerización y producir en ella una mezcla de isómeros en calidad de corriente de fluido saliente; y (V) hacer pasar al menos una porción de dicha corriente de fluido saliente a través de dicha masa de adsorbente.

En los procedimientos de separación por adsorción, un factor utilizado para expresar la aptitud de un adsorbente particular para separar componentes de una alimentación es la selectividad del adsorbente para un componente en comparación con otro componente. La selectividad (B) tal como se utiliza a lo largo de esta memoria descriptiva, se define como la proporción de dos componentes de una fase adsorbida dividida por la proporción de los mismos dos componentes en una fase no adsorbida

386887

8



en condiciones de equilibrio, y se expresa en forma de ecuación en la ecuación 1 como

5

$$\text{Selectividad} = B_{x/y} = \frac{(x/y)_a}{(x/y)_n} \quad (1)$$

donde x e y son dos componentes de la alimentación representados en % en volumen, y los subíndices a y n representan las fases adsorbida y no adsorbida, respectivamente. Las condiciones de equilibrio se obtienen cuando la alimentación que pasa a través de un lecho de adsorbente no cambia de composición, es decir, no se produce transferencia neta alguna de materia entre las fases no adsorbida y adsorbida.

15

Quando la selectividad de dos componentes es igual a la unidad, no existe adsorción preferente alguna de uno de los componentes por parte del adsorbente. A medida que aumenta el valor de B, existe retención selectiva de uno de los componentes por parte del adsorbente. Cuando se compara la selectividad del componente x con respecto al componente y, un valor de B mayor que la unidad indica adsorción preferente del componente x en el adsorbente. Un valor de B menor que la unidad indica que el componente y es adsorbido preferentemente, dejando una fase no adsorbida más rica en componente x y una fase adsorbida más rica en componente y.

20

Pueden efectuarse separaciones por adsorción mediante el uso de un adsorbente zeolítico constituido por un aluminosilicato cristalino. Zeolitas comunes que pueden separar eficazmente los diversos isómeros

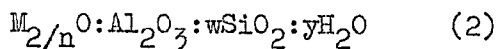
25

30



aromáticos son las zeolitas de tipos X e Y sintéticamente preparadas que contienen cationes seleccionados en los puntos catiónicos intercambiables dentro de la estructura del cristal de zeolita.

5 En la presente invención pueden utilizarse como adsorbentes tanto aluminosilicatos naturales como sintéticos. Un aluminosilicato zeolítico cristalino abarcado por la presente invención para uso como adsorbente incluye estructuras de aluminosilicato de forma de jaula
10 en las que los tetraedros de alúmina y sílice están íntimamente conectados entre sí en un retículo cristalino tridimensional abierto, estando reticulados los tetraedros por la compartición de átomos de oxígeno. Los espacios entre los tetraedros están ocupados por moléculas de agua
15 antes de la deshidratación. La deshidratación subsiguiente parcial o total da por resultado cristales entrelazados con canales de dimensiones moleculares. Así, los aluminosilicatos cristalinos se conocen frecuentemente como tamices moleculares. En la forma hidratada, los aluminosilicatos cristalinos se pueden representar por la fórmula que se muestra en la ecuación 2,



25 donde M es un catión que equilibra la electrovalencia de los tetraedros, n representa la valencia del catión, w representa los moles de SiO₂, e y, los moles de agua. Los cationes pueden ser cualesquiera de cierto número de cationes tales como, por ejemplo, ciertos cationes selec-
30

386887

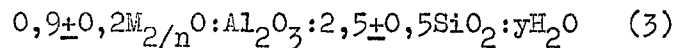
8



cionados entre los cationes de metales alcalinos o los cationes alcalino-térreos.

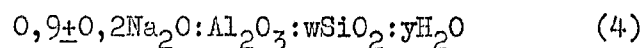
Los aluminosilicatos cristalinos que encuentran uso como adsorbentes en el procedimiento de esta invención poseen estructuras de poros relativamente bien definidas. El tipo exacto de aluminosilicato se define generalmente por la proporción de sílice a alúmina y por las dimensiones de los poros de las estructuras en forma de jaula. Las faujasitas se representan corrientemente como aluminosilicatos de estructuras de Tipo X y de Tipo Y y se definen por sus proporciones variables de sílice a alúmina.

La zeolita de estructura de Tipo X puede representarse en términos de la proporción molar de óxidos tal como se representa en la ecuación 3 siguiente,



donde M representa al menos un catión que tiene una valencia no mayor de 3, n representa la valencia de M, e y es un valor de hasta aproximadamente 8, dependiendo de la identidad de M y del grado de hidratación del cristal. El Tipo X de zeolita se describe en la Patente de EE.UU. Núm. 2.882.244.

La zeolita con estructura de Tipo Y puede representarse en términos de la proporción molar de óxidos para la forma sodio tal como se representa en la ecuación 4 siguiente,





donde w es un valor comprendido entre aproximadamente 3 y aproximadamente 9 e y es un valor menor de aproximadamente 8.

5 Los puntos catiónicos intercambiables pertenecientes a las zeolitas de Tipo X e Y, en general, se pueden definir como representados en la ecuación 2 anterior como "M".

10 Los métodos de intercambio catiónico o de cambio de base son bien conocidos por los expertos en el campo de la producción de aluminosilicatos cristalinos y se llevan a cabo generalmente poniendo en contacto una zeolita con una solución acuosa de sales solubles de los cationes o catión que se desean intercambiar en el tamiz.

15 En esta memoria descriptiva, los términos zeolitas con estructura de Tipo X y de tipo Y se refieren a los aluminosilicatos cristalinos básicos descritos en las ecuaciones 3 y 4 arriba indicadas que contienen uno o una combinación de más de uno de los cationes que se indican a continuación.

20 Los cationes y combinaciones de cationes que pueden ir unidos a las zeolitas con estructura de Tipo X o Tipo Y incluyen potasio, bario, plata, cerio, praseodimio, neodimio, samario, bario y potasio, berilio y potasio, magnesio y potasio, rubidio y potasio, cesio y potasio rubidio y bario, cesio y bario, cobre y potasio, y combinaciones de los mismos. Otras combinaciones y cationes simples se indican en la Tabla I que figura más adelante.

25 30 La zona de adsorción adsorbe selectivamente

386887



un hidrocarburo particular de una corriente de alimentación que se hace pasar a dicha zona. Específicamente, cuando se llevan mezclas de isómeros a la zona de adsorción, uno o más isómeros particulares son retenidos selectivamente por el adsorbente, mientras que la mayoría de los otros componentes de la mezcla de alimentación son excluidos selectivamente. Típicamente, la alimentación se hace pasar en fase líquida o de vapor a través de un lecho de un material adsorbente, y típicamente prácticamente la totalidad de un componente particular presente en el material de alimentación es retenida por el adsorbente. Para conseguir una fácil separación y para lograr un área de contacto óptima, el adsorbente está constituido por partículas de pequeño tamaño, generalmente de 0,37 a 0,84 mm de diámetro. Después de interrumpir el flujo del material de alimentación, los componentes de la alimentación retenidos menos selectivamente, (conocidos en la técnica como refinado) se separan del lecho adsorbente haciendo pasar a su través una tercera corriente de otro hidrocarburo, o material gaseoso, un material que podría, si se utilizase solo, desorber el componente de la alimentación retenido selectivamente, pero que se diluye con otro hidrocarburo u otro material a fin de que no se produzca la desorción del material retenido selectivamente sino un simple desplazamiento del refinado, separándolo así del adsorbente. Después de ello, el adsorbente se pone en contacto con un material desorbente en condiciones de desorción para efectuar la separación del componente retenido selectivamente del adsorbente. La adsorción y la desorción se pueden efectuar tanto en fase líquida como en fa-



5 se de vapor, sustancialmente a las mismas o diferentes presiones y sustancialmente a las mismas o diferentes temperaturas. Las condiciones de adsorción incluyen preferiblemente temperaturas comprendidas en el campo que va desde aproximadamente la temperatura ambiente a aproximadamente 250°C, y presiones, generalmente superiores a la atmosférica, están comprendidas en la mayoría de los casos dentro del campo que va desde aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 103 atm.

10 Las condiciones de desorción pueden ser las citadas para las condiciones de adsorción. En algunos casos, la adsorción puede efectuarse en fase líquida y la desorción en fase de vapor, o la adsorción en fase de vapor y efectuarse entonces la desorción en fase líquida, ajustándose las temperaturas y las presiones en
15 la medida necesaria para llevar a cabo las operaciones en las fases seleccionadas. Cuando se trata con materiales de alimentación de alto peso molecular, generalmente se prefiere emplear la adsorción y la desorción en fase
20 líquida a fin de mantener las temperaturas bajas y reducir así la posibilidad de eventuales reacciones secundarias.

25 La zona de adsorción puede ser de un tipo de lecho oscilante o de un tipo de flujo en contracorriente que simula un lecho móvil. Un lecho móvil simulado permite la producción continua de corrientes de extracto y de refinado manipulando las corrientes de entrada y de salida a fin de llevarlas a una serie de lechos de adsorción individuales. Estas manipulaciones se realizan típicamente con una serie de tuberías de entrada y de sa-
30

386887



lida conectadas a un lecho alargado de adsorbente, las cuales tuberías se hacen avanzar en la dirección del flujo general de los fluidos a lo largo del lecho fijo utilizando una válvula giratoria que permite que las diversas operaciones tengan lugar simultáneamente en diferentes partes del lecho fijo. Una operación típica en contracorriente, de tipo de lecho móvil simulado, se describe en la Patente de EE.UU. Núm. 2.985.589.

Los desorbentes que pueden utilizarse incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y dietilbenceno, u otros aromáticos que se separen con relativa facilidad del material alimentado a la zona de adsorción y que desplacen fácilmente del adsorbente el material que constituye el extracto. Adicionalmente, pueden utilizarse gases como medio de desorción cuando la operación de desorción se lleva a cabo a una temperatura más alta que la operación de adsorción.

Típicamente, se utilizan como materias de alimentación en el procedimiento de esta invención mezclas de hidrocarburos aromáticos, las cuales pueden incluir los hidrocarburos aromáticos en C_8 , típicamente los isómeros ortoxileno, metaxileno, paraxileno, y etilbenceno, o los isómeros de aromáticos en C_9 o C_{10} . Pueden utilizarse también mezclas de isómeros aromáticos superiores. Se ha encontrado que el aumento de peso molecular de un material de alimentación representa dificultades en la obtención de buenas selectividades, ya que los hidrocarburos aromáticos superiores se adsorben y se desorben mucho más lentamente y generalmente exigen tiempos de contacto más largos para efectuar la separación. Pueden estar pre-

386887 58



5 presentes también diversas cantidades relativamente pequeñas de otros componentes que comprenden otros hidrocarburos aromáticos, o parafinas, o cicloparafinas, aunque la presencia de otros tipos de hidrocarburos puede reducir notablemente la efectividad del adsorbente. Por tanto, se prefiere separar los hidrocarburos indeseables en la alimentación por fraccionamiento antes de entrar en la zona de separación.

10 La zona de isomerización empleada en el procedimiento combinado de esta invención contiene catalizadores que isomerizan el material refinado retirado de la zona de separación para producir cantidades adicionales del componente retenido selectivamente del material de alimentación, que se hacen pasar a la zona de separación.

15 Los catalizadores típicos incluyen óxidos refractarios inorgánicos que contienen metales del grupo del platino y que contienen también por lo general un haluro. Los catalizadores relativamente más suaves contienen paladio y cloro sobre alúmina. El catalizador de isomerización de platino-halógeno-alúmina, que generalmente es la especie más activa, hace posible que el etilbenceno se convierta en otros isómeros aromáticos en C_8 , aun cuando se puede formar un producto intermedio nafténico que permite la formación de tolueno como sub-producto, y de colas ligeras, debido al cracking del producto cicloparafínico intermedio. Catalizadores de isomerización específicos contienen aproximadamente 0,75% en peso de paladio y aproximadamente 0,9% en peso de cloro sobre una base
20
25
30 de alúmina que contiene aproximadamente de 3 a 7% en peso

386887



de un aluminio-silicato cristalino, seleccionado generalmente de la especie de la mordenita. Otros catalizadores de isomerización contienen aproximadamente 0,3% en peso de platino y aproximadamente 1 a 3% en peso de flúor, y desde aproximadamente 0,1 a 1% en peso de cloro sobre una base de alúmina. El último catalizador se considera como la especie más activa de las dos. Otras combinaciones de uno o más de los metales del grupo del platino que incluyen rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, y platino, pueden utilizarse junto con otros metales de la Tabla Periódica dependiendo del material de alimentación isomerizado en particular.

Las condiciones operatorias de la zona de isomerización están determinadas por la distribución de productos deseada y por la alimentación. Típicamente, las condiciones operatorias de la zona de reacción de isomerización incluyen temperaturas comprendidas dentro del campo que va desde aproximadamente 200 a 450°C, presiones desde aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 100 atmósferas, una LHSV o velocidad espacial horaria del líquido (volumen por hora de alimentación líquida por volumen de catalizador) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20, y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo comprendida entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 20:1. Para controlar o mantener la actividad catalítica puede añadirse también halógeno a la alimentación en cantidades que van desde aproximadamente 1 a 1000 partes por millón dependiendo de la actividad catalítica deseada en la zona de isomerización y de la edad del catalizador en dicha zona.

386887



El dibujo adjunto muestra el procedimiento de combinación de esta invención que incluye una zona de adsorción y una de isomerización. El esquema de flujo mostrado en el dibujo adjunto es simplificado y no contiene detalles de equipo de procedimiento.

La zona de isomerización 1 efectúa la isomerización de la corriente de recirculación pasada a la misma desde la zona de separación del adsorbente 3. Localizados entre la zona de isomerización 1 y la zona de separación 3 existen medios de separación 2. Las corrientes retiradas de la zona de separación 3 se pasan a los medios de separación 4 y 5. Los medios de separación 2, 4 y 5 son columnas de fraccionamiento que separan las corrientes llevadas a los mismos. Por las tuberías 6, 12 y 21 circulan corrientes de alimentación de nueva aportación y por la tubería 13 pasa una corriente de desorbente. La corriente de alimentación de nuevo aporte 6, que puede utilizarse también para introducir gas hidrógeno en la zona de isomerización, se utiliza cuando el material de alimentación utilizado en el procedimiento de esta invención es deficiente en el producto deseado. Las corrientes de alimentación 12 y 21 se utilizan cuando la alimentación contiene concentraciones importantes del producto deseado. Las corrientes de alimentación de nuevo aporte 12 y 21, que son corrientes de alimentación alternativas, introducen material de alimentación en el procedimiento por vía de las tuberías 8 ó 11 a medios de separación 2 o directamente a la zona de separación 3. La tubería 13 es una tubería de desorbente que contiene un material desorbente que entra en la zona de separación 3 proceden-

386887



te de una fuente que se especifica más adelante en esta memoria.

Las corrientes de salida del procedimiento combinado global de esta invención incluyen tuberías 9, 10, 16, 18 y 19. La tubería 9 situada en la parte superior de los medios de separación 2 es una corriente de separación de hidrógeno y también una corriente de salida de hidrocarburos ligeros por la cual pasan los materiales más ligeros que la alimentación a la zona de separación 3. Este material puede comprender hidrógeno más hidrocarburos C_1 a C_6 , y puede incluso contener hidrocarburos aromáticos en C_7 , dependiendo de si el material de alimentación particular es un isómero aromático en C_8 o C_9 , o un isómero de dietilbenceno. La tubería 10 retira el material de alto peso molecular formado en la zona de isomerización 1. Este material comprende generalmente aromáticos polimerizados.

Cuando se pone en marcha el flujo de procedimiento básico, una corriente de recirculación procedente de los medios de separación 5 pasa por la tubería 20 y la tubería 7 a la zona de isomerización 1.

El fluido saliente de la zona de isomerización 1 pasa por vía de la tubería 8 a los medios de separación 2, los cuales separan los componentes ligeros y pesados procedentes del material que constituye el fluido saliente de la zona 1. La mayor parte del fluido saliente procedente de la zona de isomerización 1 sale de los medios de separación 2 por vía de la tubería 11 a la zona de separación 3. Corrientes de alimentación alternativas 12 y 21 están conectadas a las tuberías 11 y 8, respectivamente. El material que pasa a la zona de separación por ad-



sorción 3 se pone en contacto con un adsorbente de tal ma-
nera que se hace posible la adsorción selectiva de un hi-
drocarburo particular pasando el material refinado por vía
de la tubería 15 a los medios de separación 5. Los medios
de separación 5 separan el refinado procedente de la zona
3 del desorbente por destilación fraccionada. El desorbente
emerge de los medios de separación 5 por vía de la tu-
bería 18, mientras que el refinado se separa por vía de
la tubería 19. El desorbente separado por vía de la tube-
ría 18 puede volver a ser utilizado en la zona de separa-
ción 3 por vía de la tubería 13. El material refinado o
los materiales que constituyen el extracto pueden ser re-
cogidos, recirculándose una porción de uno de ellos al
"extremo anterior" del procedimiento por vía de la tubería
20 ó 22.

El componente que es retenido selectivamente
por el adsorbente en la zona de separación 3 se separa en
una operación de desorción. La operación de desorción com-
prende el paso de una alta concentración de un material
desorbente a través del lecho de adsorbente para separar
del adsorbente el componente retenido selectivamente. Así
pues, el componente retenido selectivamente se separa del
lecho de adsorbente en mezcla con desorbente por la tube-
ría 14, yendo a parar a los medios de separación 4, en
los que el desorbente y el material retenido selectivamen-
te se pueden separar por destilación fraccionada. En este
ejemplo, el desorbente se retira de los medios de separa-
ción 4 por vía de la tubería 16, mientras que el componen-
te retenido selectivamente se recupera por vía de la tube-
ría 17 como producto.

386887

8 FEB.



La alimentación de nuevo aporte, dependiendo de su carácter, puede añadirse al procedimiento en su "extremo anterior", por vía de la tubería 6, o en un punto intermedio, por vía de las tuberías 12 ó 21. Cuando los materiales de alimentación contienen también ciertos componentes y están prácticamente exentos de otro componente, pueden utilizarse tanto las tuberías de alimentación 12 ó 21 como la tubería de alimentación 6.

Se ensayaron diversos adsorbentes en cuanto a selectividad, tal como se define previamente en la ecuación 1. El aparato consistía en una cámara de un volumen de 40 cm³ aproximadamente, que tenía aberturas de entrada y salida en extremos opuestos de la cámara. Se controlaron la presión y la temperatura de la cámara. Conectado a la tubería de salida de la cámara había un cromatógrafo de gases que periódicamente analizaba el fluido saliente de la cámara durante las operaciones de adsorción y desorción. Una mezcla de alimentación que tenía una composición conocida se hizo pasar a través de la cámara de adsorbente hasta que la composición del fluido saliente fue constante. Esto indicó que ya no había transferencia neta alguna entre la fase adsorbida en el adsorbente y la fase no adsorbida, o fase externa, que rodeaba las partículas del adsorbente. Después se hizo pasar un hidrocarburo desorbente a través de la cámara del adsorbente. Se utilizó de nuevo el cromatógrafo de gases para analizar el fluido saliente de la cámara. Conociendo la composición y los caudales de estas dos corrientes, pudo determinarse una selectividad para diversos componentes de la corriente de alimentación.

La corriente de alimentación utilizada esta-



5 ba constituida por cantidades iguales (8,33% en volumen de
cada uno) de etilbenceno, para-xileno y meta-xileno mezcla-
dos con 2,2,4-trimetilpentano, lo cual daba una mezcla de
alimentación que contenía 75% en volumen de material para-
fínico y 25% en volumen de material isómero de aromáticos
en C_8 . Los isómeros aromáticos en C_8 se diluyeron con la
parafina a fin de hacer más fácil el análisis de las fases
10 adsorbida y no adsorbida en cuanto a la determinación de
la selectividad. Se excluyó el orto-xileno, debido a que
su presencia habría complicado los procedimientos analíti-
cos, aunque la experiencia previa indicaba que el isómero
orto-xileno se comporta sustancialmente igual que el isó-
mero meta-xileno. El material desorbente estaba constituí-
do por 25% en volumen de tolueno, 74% en volumen de 2,2,4-
15 -trimetilpentano, y 1% en volumen de neohexano, que se
utilizó como trazador para determinar el avance del desor-
bente en la corriente de fluido saliente que sale de la
cámara de adsorbente. Los ciclos de adsorción y desorción
se llevaron a cabo en la fase de vapor a aproximadamente
20 260°C y ligeramente por encima de la presión atmosférica.

25 El ejemplo y la realización ilustrativa que
siguen muestran diversos adsorbentes y catalizadores que
pueden utilizarse en el procedimiento de la presente in-
vención, pero no deben interpretarse como limitaciones
indebidas del alcance generalmente amplio de la presente
invención.

30 Se ensayaron diversos adsorbentes, como se
ha descrito previamente, para determinar su capacidad y
selectividad para diversos isómeros aromáticos en C_8 . Los
adsorbentes que se indican en la Tabla siguiente contenían

386887



diversos cationes simples o combinaciones de dos cationes. La zeolita tenía casi totalmente cambiado su ion, esto es, la mayoría de los puntos catiónicos existentes en la zeolita contenían el catión indicado. Las zeolitas de Tipo X e Y se utilizaron como el material de partida básico. A continuación se describe un procedimiento arbitrario de intercambio de catión.

Se utilizó una columna de intercambio del tipo para cromatografía para llevar a cabo el intercambio de catión. Se utilizó el número total de equivalentes de catión para intercambiar el sodio original presente en la zeolita. El volumen de solución de catión fue seis veces el volumen del material de partida de Tipo X o Y. El caudal de solución de catión que se hizo pasar a través de la zeolita fue aproximadamente de 80 a 100 ml por hora. Cada vez que se intercambiaron dos cationes con el sodio en la zeolita, el número total de equivalentes de cada catión se redujo a la mitad; todas las restantes condiciones permanecieron idénticas. Después del cambio de catión, el adsorbente se lavó con agua, se dejó que alcanzase el equilibrio al aire y se trató con aire en un horno de mufla a aproximadamente 550°C. Después del calentamiento, los tamices se enfriaron en una atmósfera inerte que no contenía nada de agua y se utilizaron luego en la cámara de adsorbente como se ha descrito previamente. La Tabla I muestra a continuación la capacidad del tamiz para diversos isómeros aromáticos en C_8 representada por los mililitros del isómero aromático en C_8 particular adsorbido por cada 40 ml de tamiz en la cámara del adsorbente. Las selectividades se determinaron utilizando la ecuación 1 anterior y

386887



se representan para determinar las selectividades de las combinaciones de para-xileno y etilbenceno, para-xileno y meta-xileno, meta-xileno y etilbenceno.

TABLA I
(SELECTIVIDADES Y CAPACIDADES DE DIVERSOS ADSORBENTES)

TIPO DE ZEO-LITA	CATION O (CATIONES EN EL TAMIZ)	CAPACIDAD, ML/ 40ml				SELECTIVIDAD, B			DESCRIPCION DEL ADSORBENTE
		P	M	E	P+M+E	P/E	P/M	M/E	
Y	Li	1,74	2,43	1,14	5,31	1,52	0,72	2,13	A
Y	Na	1,69	2,23	1,28	5,20	1,32	0,75	1,74	B
Y	K	2,05	1,12	1,76	4,93	1,16	1,83	0,64	C
Y	Rb	1,84	1,22	1,92	4,98	0,96	1,51	0,64	D
Y	Cs	1,38	0,92	1,73	4,03	0,80	1,50	0,53	E
Y	Ba	0,84	0,93	0,78	2,55	1,08	0,90	1,19	F
Y	Mg	1,55	2,65	0,93	5,13	1,67	0,59	2,85	G
Y	Ca	1,01	2,86	0,86	4,73	1,17	0,35	3,32	H
Y	Sr	1,12	2,56	0,80	4,48	1,40	0,44	3,20	I
Y	Ba	1,51	1,19	0,82	3,52	1,85	1,27	1,45	J
Y	K, Ba	2,70	0,72	1,29	4,71	2,10	3,76	0,56	K
Y	K, Be	2,24	1,06	1,55	4,85	1,44	2,11	0,63	L
Y	K, Mg	2,16	0,96	1,54	4,66	1,41	2,25	0,62	M
Y	K, Rb	1,70	0,94	1,60	4,24	1,06	1,80	0,59	N
Y	K, Cs	1,72	0,97	1,67	4,37	1,03	1,79	0,58	O
Y	Rb, Ba	2,03	0,99	1,44	4,46	1,41	2,05	0,69	P
Y	Cs, Ba	1,86	1,18	1,43	4,47	1,30	1,57	0,82	Q
X	Na	1,50	1,48	1,30	4,28	1,15	1,02	1,14	R
X	Ba, K	2,47	0,99	1,22	4,68	2,03	2,49	0,81	S
X	Ag	1,63	1,53	1,18	4,34	1,38	1,07	1,30	T
Y	Mn	1,14	1,74	0,91	3,79	1,25	0,60	1,91	U
Y	Cd	1,13	1,84	0,94	3,91	1,19	0,61	1,96	V
Y	Cu, Cd	1,18	2,18	0,98	4,34	1,20	0,54	2,22	W
Y	Cu, Ag	1,67	2,65	1,06	5,38	1,58	0,63	2,50	X
Y	Zn, Ag	2,33	2,63	1,46	6,42	1,59	0,89	1,80	Y
Y	Cu	1,33	2,14	0,91	4,38	1,46	0,62	2,36	Z
Y	Cu, K	1,90	1,15	1,60	4,65	1,19	1,65	0,72	AA

En una realización, la zona de isomerización utiliza un catalizador relativamente activo que isomeriza una porción de etilbenceno presente en la alimentación. Específicamente, el catalizador esférico de alúmina contenía aproximadamente 0,375% en peso de platino y 1,90% en

386887



peso de flúor, basados en catalizador exento de componen-
tes volátiles. Las condiciones de operación de la zona de
isomerización fueron como sigue:

5	LHSV	2,0
	Presión a la salida del reactor	12,9 atm
	Temperatura a la en- trada del reactor	399°C
	H ₂ :HC, relación molar	6:1
10	Pureza en hidrógeno del gas de recircu- lación	80% en moles
	Adición de cloro ba- sada en la alimenta- ción al reactor	50 partes por millón

15

La zona de separación contenía un adsorben-
te de zeolita con estructura de Tipo X que contenía apro-
ximadamente 1,3% en peso de sodio, 3,5% en peso de pota-
sio y 18,6% en peso de bario. El adsorbente tenía un diá-
metro de aproximadamente 0,37 a 0,84 mm, y tenía una den-
sidad de aproximadamente 0,77. Las operaciones de adsor-
ción y desorción se efectuaron a 177°C y 10,5 atm, lo cual
dio por resultado que dichas operaciones tuvieran lugar
en fase líquida. La alimentación fresca utilizada fue una
mezcla isómera de xilenos que tenía la siguiente composi-
ción:

20

25

30

<u>Componente</u>	<u>% peso</u>
Tolueno	0,8
Etilbenceno	15,7
Paraxileno	15,7
Metaxileno	37,6
Ortoxileno	19,1
Aromáticos en C ₉ +	21,1
	<hr/> 100,0

386887

8 FEB 1950



Una corriente que contenía isómeros de xileno se puso en contacto con una porción del adsorbente arriba descrito. Se adsorbió el para-xoleno, y el material no retenido por el adsorbente se retiró como corriente refinada. El adsorbente se puso luego en contacto con un desorbente que comprendía una mezcla de dietilbencenos isómeros que desplazó el paraxileno del adsorbente. El paraxileno se separó del dietilbenceno y se recuperó. El material refinado se pasó a la zona de isomerización para conversión parcial en para-xileno.

La secuencia global del procedimiento de fabricación fue similar a la del dibujo adjunto. El material de alimentación se introdujo en el procedimiento por vía de la tubería 21 porque contenía una cantidad de aromáticos pesados C_9 y superiores que se separaron por vía de la corriente de fondo (tubería 10) en los medios de separación 2. La mayor parte del refinado procedente de la zona de separación 3 se recirculó a la zona de isomerización 1, con excepción de una pequeña porción que se separó del procedimiento por vía de la tubería 19.

Un balance global de materias del procedimiento combinado se muestra en la Tabla II a continuación:

386887



TABLA II

(Balance de Materias de la Marcha de Proce-
dimiento en kilogramos por hora)

<u>Componente</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>17</u>	<u>19</u>
C ₁			0,12				
C ₂			0,32				
C ₃			0,61				
C ₄			1,20				
C ₅			0,63				
C ₆ saturado			0,26				
C ₇			0,79				
Benceno			0,38				
Tolueno	6,84	1,00	0,56		8,31	0,80	0,67
Parafinas en C ₈	2,21		0,75		2,43		0,22
Naftenos en C ₈	15,22				16,71		1,49
Etilbenceno	44,15	19,45			48,48		4,32
Paraxileno	8,06	19,45			58,84	50,00	0,79
Metaxileno	136,47	45,40			149,84		13,36
Ortoxileno	31,96	23,70		28,00	35,09		3,13
Aromáticos en C ₉ +		15,00		16,06			

La corriente de extracto retirada de la zona de separación 3 por vía de la tubería 14 contenía aproximadamente 19,6% en volumen de paraxileno comprendiendo la porción restante de la corriente de extracto material desorbente de dietilbenceno. La corriente de refinado retirada de la zona de separación 3 por vía de la tubería 15 contenía aproximadamente 72,5% en volumen de dietilbenceno y 27,5% en volumen de los componentes retenidos menos

386887



selectivamente del material de alimentación.

En este ejemplo particular se recirculó refinado a la zona de isomerización; sin embargo, se puede recircular también material de extracto si se desea.

5 Algunos adsorbentes se caracterizan por una mayor selectividad para el metaxileno que para el para-xileno. Estos adsorbentes, por ejemplo los adsorbentes A, B, F, G, H, I, U, V, W, X, Y y Z de la Tabla I proporcionarían un sistema en el que se adsorbería preferentemente el metaxileno, con exclusión de la mayoría de los otros isómeros. Así pues, el extracto sería metaxileno, mientras que el refinado podría contener paraxileno, etilbenceno y ortoxileno. Las mismas selectividades generales pueden ser válidas en los casos en que se utilicen los dietilbencenos.

10 Una realización preferida de la presente invención es un procedimiento combinado en el que una corriente de hidrocarburo aromático se pone en contacto con un adsorbente de aluminosilicato cristalino para retener selectivamente un componente de dicha corriente de hidrocarburo; dicho componente retenido y un material no retenido selectivamente se recuperan de dicho adsorbente y una porción de uno de estos dos materiales se hace pasar a una zona de isomerización para llevar a cabo la producción de cantidades adicionales de los materiales que comprende dicha corriente de hidrocarburo.

25 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 30 de Diciembre de 1969, bajo el número 889.116, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

1.2.71

386887 8 FEB



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

- 5 1.- Un procedimiento para la producción de un hidrocarburo aromático seleccionado, caracterizado porque comprende las operaciones de : (I) hacer pasar desde una zona de isomerización al menos una porción de una corriente saliente que contiene una mezcla isómera de hidrocarburos aromáticos que incluye dicho hidrocarburo aromático seleccionado dentro de una masa de un adsorbente de aluminosilicato cristalino y efectuar la adsorción selectiva de un extracto que contiene al menos un componente hidrocarbonado aromático isómero de dicho fluido saliente; (II) retirar desde la masa de adsorbente una corriente refinada que contiene una porción isómera de dicho fluido saliente retenida menos selectivamente; (III) poner en contacto dicha masa de adsorbente con un material desorbente y retirar de la masa de adsorbente una corriente de extracto que comprende dicho desorbente y dicho extracto; (IV) cargar una porción de una de dichas corrientes retirada desde dicha masa de adsorbente dentro de una zona de isomerización y producir en ella una mezcla de isómeros en calidad de corriente de fluido saliente; y
- 10
- 15
- 20
- 25 (V) hacer pasar al menos una porción de dicha corriente

386887



de fluido saliente a dicha masa de adsorbente.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una corriente de alimentación de nueva aportación es mezclada con la carga a la zona de isomerización.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una corriente de alimentación de nueva aportación es mezclada con al menos una porción del fluido saliente de la zona de isomerización.

10 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque al menos una porción de la corriente refinada es cargada a la zona de isomerización.

15 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque al menos una porción del extracto es cargada a la zona de isomerización.

20 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque un catalizador que contiene un metal del grupo del platino y un componente halogenado sobre una base de alúmina es mantenido como lecho fijo en la zona de isomerización.

25 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el catalizador comprende un componente de platino y un componente de flúor sobre una base de alúmina esférica.

30 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las condiciones en la zona de isomerización incluyen una

386887

8FE



temperatura desde aproximadamente 200 a 450°C, una presión desde aproximadamente la atmosférica hasta 100 atmósferas, una VEHL de aproximadamente 0,1 a 20, y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo desde aproximadamente 1:1 hasta 20:1, y adición de halógeno al material de carga de isomerización desde aproximadamente 0 a 1.000 ppm.

5

10

15

20

25

30

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el adsorbente de aluminosilicato cristalino comprende zeolita de tipo X.

10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el adsorbente de aluminosilicato cristalino comprende zeolita tipo Y.

11.- Un procedimiento según las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado porque la zeolita adsorbente contiene al menos un catión o pares de cationes seleccionados del grupo que consiste en potasio, bario, plata, cesio, praseodimio, neodimio y samario, berilio y potasio, magnesio y potasio, rubidio, y bario, cesio y bario, y cobre y potasio y sus combinaciones.

12.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque las condiciones de zona de adsorción incluyen una temperatura desde la temperatura ambiente hasta 260°C, y una presión desde aproximadamente la atmosférica hasta 100 atmósferas.

13.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque



la adsorción y la desorción se efectúan en la fase líquida.

5 14.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el fluido saliente de la zona de isomerización contiene al menos 2 (dos) componentes seleccionados del grupo que consiste en ortoxileno, metaxileno, paraxileno y etilbenceno.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el extracto comprende paraxileno.

15 16.- Un procedimiento según las reivindicaciones 14 ó 15, caracterizado porque la corriente refinada comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en ortoxileno, metaxileno, y etilbenceno.

20 17.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el desorbente tiene un punto de ebullición medio inferior al del material de alimentación a la zona de adsorción.

25 18.- Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el desorbente comprende tolueno.

30 19.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el desorbente tiene un punto de ebullición medio superior al del material de alimentación a la zona de adsorción.

20.- Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el desorbente comprende dietilbenceno.

386887-8 FEB 1971



5 21.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque están previstos medios de fraccionamiento de modo que componente más ligeros o más pesados que el material de alimentación deseado para la unidad de adsorción pueden ser retirados del fluido saliente de la zona de isomerización.

10 22.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque están previstos medios de fraccionamiento de manera que el desorbente pueda ser recuperado desde la corriente refinada para volver a ser utilizado.

15 23.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizado porque están previstos medios de fraccionamiento de manera que el desorbente pueda ser recuperado desde el extracto para volver a ser utilizado.

20 24.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque la masa de aluminosilicato cristalino es un lecho fijo de partículas y porque están previstos medios distribuidores de manera que se mantenga dentro de él una operación de zona de adsorción de flujo en contracorriente de lecho de movimiento interno simulado.

25 25.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN HIDROCARBURO AROMATICO SELECCIONADO.

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

386887



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

Madrid,

P.A.

8 FEB 1971

Alberto de Ezpeleta
Por Poder

SAP%

1.2.71

- 30 -

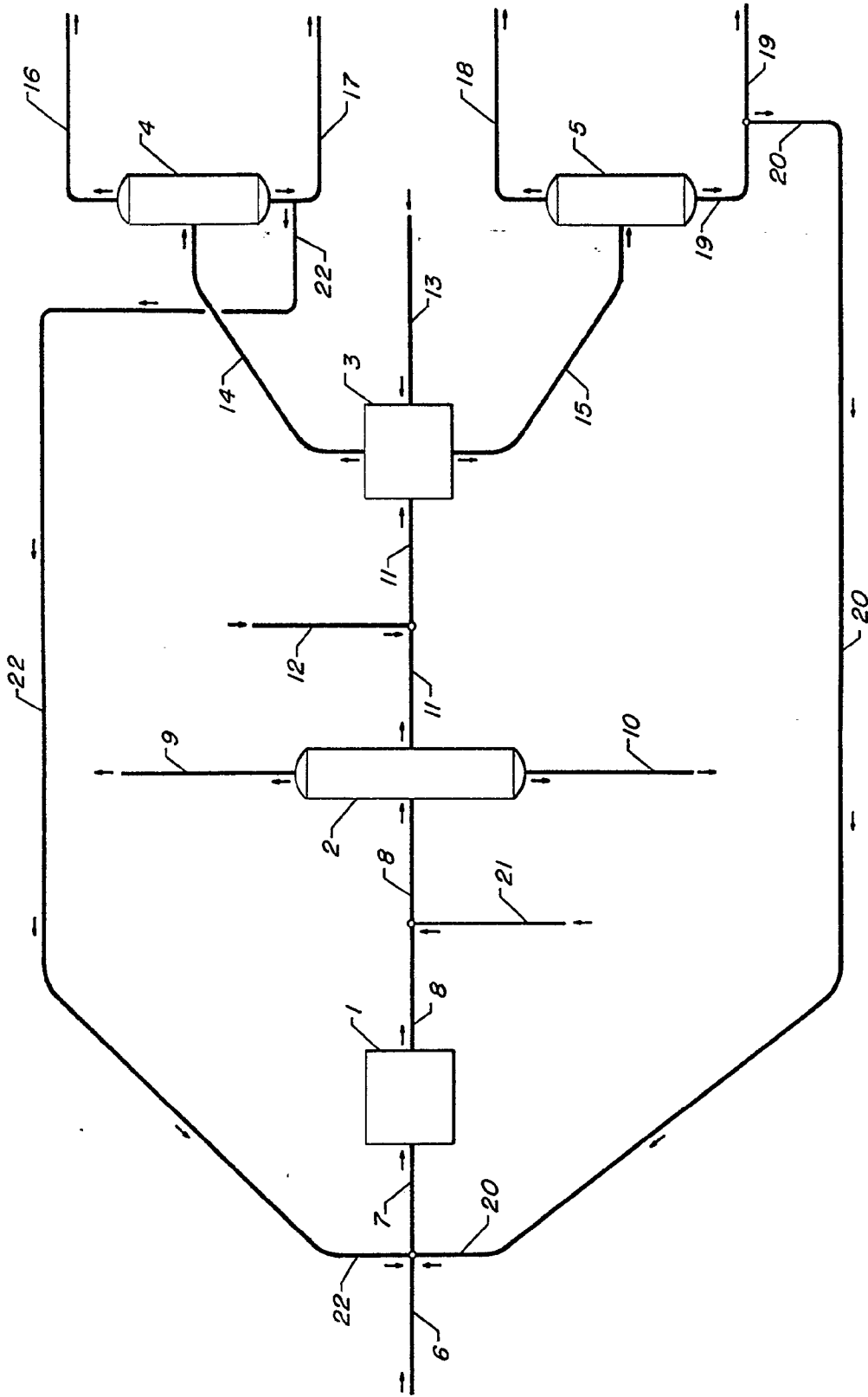
POOR
QUALITY

386007

386007

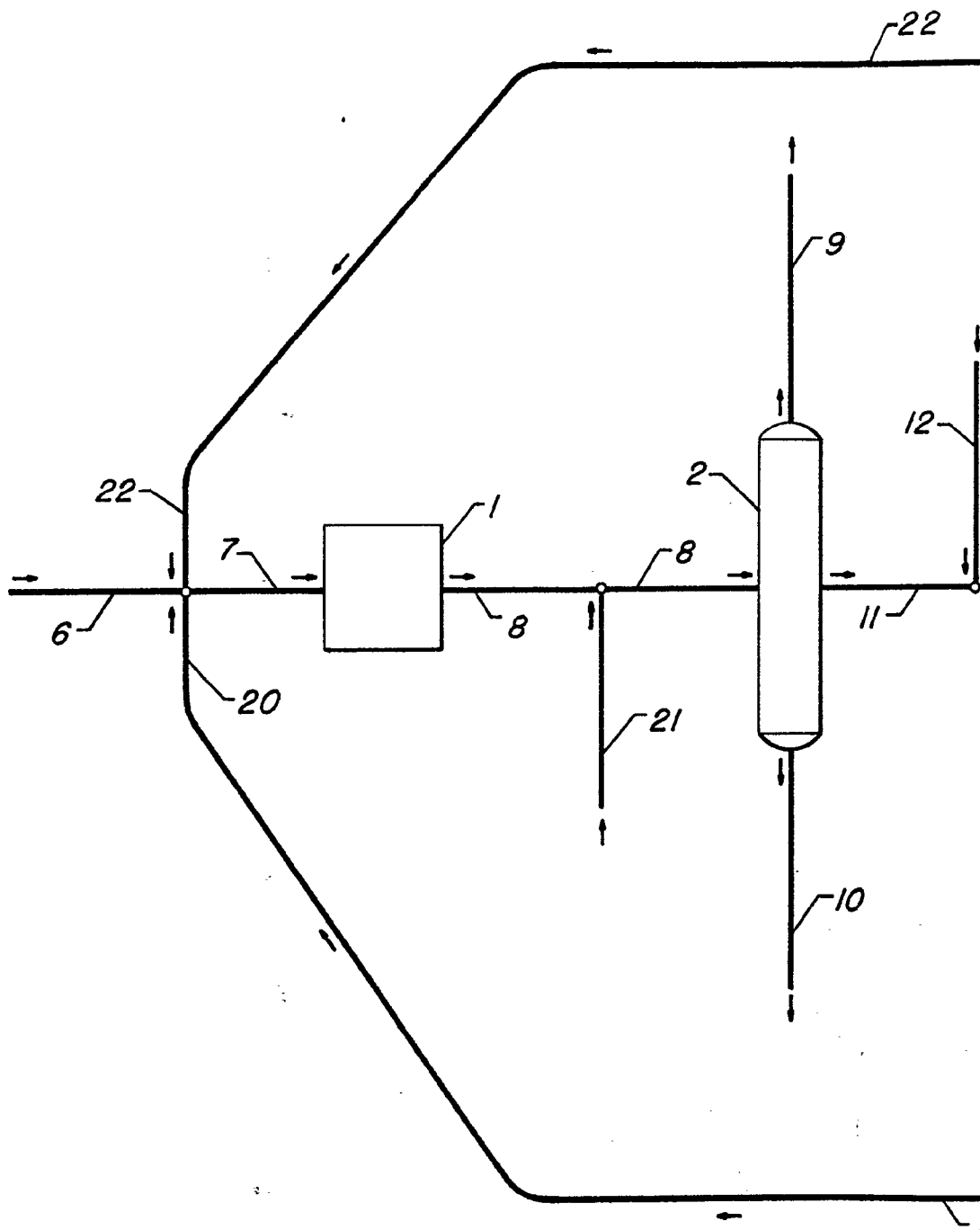


8



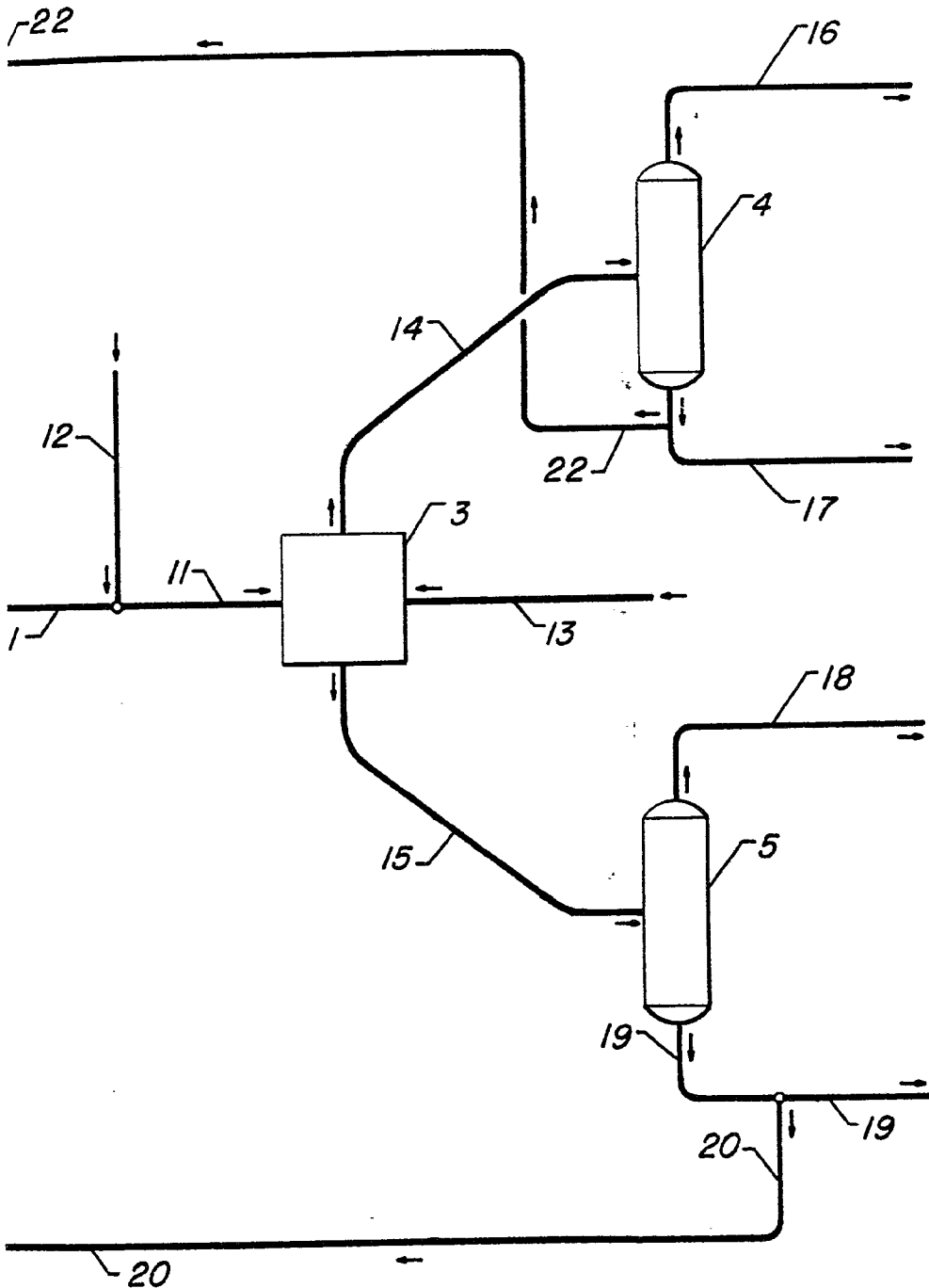
Alberto G. G. Per. Proctor

386887



386287

1877



Alberto G. *[Signature]*
For Podar