



ESPAÑA

446113

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)		
(23)	FECHA DE PRESENTACION	
	16-3-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.450

Case 1669

(50) PRIORIDADES: (51) NUMERO	(52) FECHA	(53) PAIS
562.604	27-3-75	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(42) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D, C07C	

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR EL ISOMERO PARA- DE UNA MEZCLA DE ALIMENTACION QUE COMPRENDE AL MENOS DOS ISOMEROS AROMATICOS MONOCICLICOS DISUSTITUIDOS POR ALCOHILO"

(71) SOLICITANTE (ES)

UOP INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)

Donald Herbert Rosback

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

MCG.

5 El campo de la técnica al que se refiere la
invención que se reivindica es la separación de hidrocarburos.
Más específicamente, la invención se refiere a un procedimien-
to para separar un isómero para- a partir de una mezcla de
alimentación que comprende al menos dos isómeros aromáticos
10 monocíclicos disustituídos por alcohol, que incluye el isóme-
ro para- , teniendo los isómeros de 8 a unos 18 átomos de car-
bono por molécula, procedimiento en el que se emplea un adsor-
bente zeolítico especialmente preparado que separa selectiva-
mente el isómero para- del material de alimentación.

15 En la técnica de separación se sabe que cier-
tos adsorbentes que comprenden aluminosilicatos cristalinos
y que contienen cationes seleccionados, pueden usarse en pro-
cedimientos de separación de isómeros de hidrocarburos de mez-
clas de alimentación que contienen tales isómeros. Por ejem-
20 plo, en las patentes de los EE.UU. Nos. 3.558.730, 3.558.732,
3.626.020, 3.663.638, y 3.734.974 enseñan el uso de adsorben-
tes que comprenden zeolitas X ó Y y cationes seleccionados,
en un procedimiento de separación de un isómero para- especí-
fico, el para-xileno, a partir de una mezcla de hidrocarbu-
25 ros aromáticos de C₈.

La técnica anterior ha reconocido también que pueden modificarse ciertas propiedades o características de diversas zeolitas tratándose con diversas sustancias. Típicamente, las zeolitas se tratan para eliminar o suprimir una característica no deseable, tal como la acidez, que puede llevar a reacciones catalizadas por ácidos, tales como la isomerización y la polimerización. Diversas zeolitas pueden tratarse también para mejorar una característica particularmente deseada cuando se emplean en procedimientos específicos.

La patente de los EE.UU. nº 3.382.039, por ejemplo, se refiere a un procedimiento para aumentar la capacidad de cambio de zeolitas de plata con respecto a las zeolitas de plata conocidas, y su uso para dar agua potable partiendo de aguas saladas. La patente de los EE.UU. nº 3.326.797, por ejemplo, describe un procedimiento para tratar con una sustancia cáustica acuosa, zeolitas de alto contenido de sílice, que tienen proporciones de sílice a alúmina de entre aproximadamente 6 y 12 en condiciones de tratamiento, con el único fin de eliminar un cierto porcentaje de sílice estructural de la zeolita. Se ha encontrado que el tratamiento cáustico, en condiciones de conservar preferiblemente una proporción final $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor de aproximadamente 5,5, aumenta la capacidad de adsorción de la zeolita y aumenta su actividad catalítica cuando se usan

en procedimientos de conversión hidrogenante catalítica, tales como hidrogenación, craqueado hidrogenante y desulfuración de olefinas. El procedimiento de tratamiento cáustico de la patente de referencia se refiere sólo al ataque químico o lixiviación de la sílice de la estructura de zeolita para conseguir estas características.

Sin embargo, en las referencias de la técnica anterior, bien sólo o en combinación, no se describe ni sugiere el método de preparación del adsorbente de esta invención, ni el procedimiento de separación de isómeros aromáticos de esta invención, procedimiento que emplea el adsorbente así producido.

Resumiendo brevemente, la presente invención se refiere, en una de sus realizaciones, a un procedimiento para separar el isómero para- de una mezcla de alimentación que comprende al menos dos isómeros aromáticos monocíclicos disustituídos por alcohol, que incluye el isómero para-, teniendo dichos isómeros de 8 a 18 átomos de carbono por molécula, procedimiento que comprende: (i) poner en contacto dicha mezcla, en condiciones de adsorción, con un adsorbente preparado por medio de las operaciones de (a) poner en contacto un material de base que comprende una zeolita Y con una disolución acuosa de hidróxido de sodio en unas primeras condiciones de intercambio de iones, para efectuar la adición de cationes sodio a dicho material de base, (b) tratar

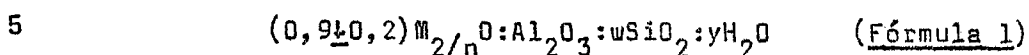
el material de base intercambiado con sodio, en unas segundas condiciones de intercambio de iones, para efectuar el intercambio esencialmente completo (tal como se define en esta memoria) de cationes sodio con uno o más cationes seleccionados de entre potasio, cesio y rubidio, y (c) secar el material en condiciones que reduzcan la PPI (pérdida por ignición) a 900°C a menos de 10% en peso, adsorbiendo así selectivamente dicho isómero para-; y (ii) poner en contacto el adsorbente con un material desorbente, en condiciones de desorción, para efectuar la desorción de dicho isómero para- del adsorbente.

Los aluminosilicatos cristalinos o zeolitas de tipo Y que se consideran en esta invención se describen como un retículo tridimensional de unidades estructurales fundamentales que constan de tetraedros de SiO_4 centrados en el silicio y de AlO_4 centrados en el aluminio, interconectados por átomos de oxígeno apicales compartidos mutuamente. El espacio entre los tetraedros está ocupado por moléculas de agua, y la deshidratación, o deshidratación parcial posterior, da como resultado una estructura cristalina entrelazada con canales de dimensión molecular.

Se describen y definen adsorbentes que comprenden las zeolitas de estructura de tipo Y en la patente de los EE.UU. nº 3.120.007.

La zeolita de estructura de tipo Y, en forma

hidratada o parcialmente hidratada, puede representarse, en términos de moles de óxidos, según la fórmula 1 que sigue:



donde "M" es al menos un catión que tiene una valencia no superior a 3, "n" representa la valencia de "M", "w" es un número con un valor mayor de aproximadamente 3 hasta aproximadamente 9, e "y" tiene un valor de hasta aproximadamente 9, dependiendo de la identidad de "M" y del grado de hidratación del cristal.

La expresión "zeolita de tipo Y", tal como se emplea en esta memoria, no se referirá sólo a las zeolitas de estructura de tipo Y que contienen cationes sodio como cation "M" indicado en las fórmulas anteriores, sino que se referirá también a las que contienen otros cationes adicionales, tales como cationes hidrógeno, cationes de metales alcalinos, o cationes alcalinotérreos. Las zeolitas de estructuras de tipo Y típicas, tal como se preparan inicialmente y se usan como material de base para el adsorbente especial descrito en esta memoria, están predominantemente en la forma de sodio, pero usualmente contienen cualquiera de los cationes citados antes como impurezas, o todos ellos.

25 La expresión "lugar catiónico sometido a cambio" se refiere

en general al lugar de la zeolita ocupado por el catión "M". Este catión, usualmente sodio, puede sustituirse o cambiarse con otros cationes específicos, dependiendo del tipo de zeolita, para modificar las características de la zeolita.

5

La expresión "material de base", tal como se usa en esta memoria, se refiere a un material de partida que contiene zeolita de tipo Y, usado para preparar el adsorbente especial que se describe más adelante. La zeolita de tipo Y puede estar presente en el material de base en concentraciones comprendidas en general entre 75% en peso y 98% en peso del material de base, con respecto a una composición exenta de sustancias volátiles. El material restante del material de base comprende generalmente sílice o alúmina amorfas, o ambas, que están presentes en mezcla íntima con el material de zeolita. Este material amorfo puede ser un componente adicional del procedimiento de fabricación de la zeolita de tipo Y (por ejemplo, una purificación intencionadamente incompleta de la zeolita durante su fabricación), o puede añadirse a la zeolita relativamente pura, para ayudar a formar o aglomerar partículas de la zeolita.

10

15

20

25

Se ha encontrado en la invención que el tratamiento de un material de base de tipo Y con una disolución acuosa diluída de hidróxido de sodio, antes de un cambio de iones posterior del material de base tratado para efectuar

la sustitución de cationes sodio en los lugares catiónicos
cambiables por uno o más de otros cationes seleccionados,
produce un adsorbente superior cuando se usa en un procedi-
miento de separación del isómero para- de una mezcla de ali-
5 mentación de hidrocarburos que comprende al menos dos isóme-
ros aromáticos disustituídos por alcohol que incluyen el
isómero para-, teniendo los isómeros de 8 a 18 átomos de
carbono por molécula. Esta operación de tratamiento es de la
naturaleza de una operación de intercambio de iones (y en
10 adelante se denominará primer intercambio de iones), ya que
la disolución de NaOH sustituye impurezas que no son sodio
en la zeolita de tipo Y contenida en el material de base,
convirtiendo así la zeolita, de un modo esencialmente comple-
to, en la forma de sodio. Más específicamente, para producir
15 un adsorbente aceptable se prefiere que el contenido de so-
dio del material de partida, caracterizado por la proporción
en peso $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se aumente hasta un valor mayor de 0,70,
y más preferiblemente de 0,75 a 1,0. Las primeras condicio-
nes de intercambio de iones han de regularse de tal modo
20 que se alcance este grado de intercambio de iones.

El hidróxido de sodio que se usa para pre-
parar la disolución acuosa de hidróxido de sodio tiene que
ser de alta pureza, con muy bajas concentraciones, tanto de
otras impurezas del Grupo IA como de impurezas del Grupo
25 IIA. Las concentraciones adecuadas para obtener el inter-

cambio de iones deseado pueden ser desde 0,5 a 10% en peso de hidróxido de sodio, siendo la concentración preferida de 0,5 a 5% en peso. Usando disoluciones que contienen hidróxido de sodio en estos intervalos de concentración, puede lograrse el deseado primer intercambio de iones a temperaturas de desde 102 a 121°C, prefiriéndose especialmente las temperaturas de desde 662 a 121°C. La presión de trabajo no es crítica, y sólo precisa ser suficiente para asegurar una fase líquida. Las presiones de trabajo pueden estar comprendidas entre 1 y 7,8 atmósferas. El período de tiempo requerido para el intercambio de iones varía, en función de la concentración y la temperatura de la disolución, de 0,5 a 5 horas. Dentro de los intervalos preferidos anteriores de concentraciones y temperaturas, se ha observado que un tiempo de contacto especialmente preferido es de 2 a 3 horas. Pueden emplearse operaciones de tipo continuo o discontinuo. La operación de intercambio de iones debe controlarse para que no se destruya la estructura de la zeolita, de modo que el producto final tenga una proporción de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor de 0,7, y más preferiblemente de 0,75 a 1,0.

Después de la primera operación de intercambio de iones, las partículas sometidas a intercambio con sodio se tratan en unas segundas condiciones de intercambio de iones, para efectuar el intercambio esencialmente completo de los cationes sodio, en los puntos catiónicos cambia-

bles de la zeolita, con otro u otros cationes seleccionados.

Los cationes que pueden colocarse sobre la zeolita se seleccionan de entre potasio, cesio y rubidio.

5 Los métodos de intercambio catiónico o de base son conocidos en general por los familiarizados con la técnica de producción de aluminosilicatos cristalinos. En general se llevan a cabo poniendo en contacto la zeolita con una disolución acuosa de las sales solubles del catión
10 o los cationes que se desea colocar sobre la zeolita. Tiene lugar el grado deseado de intercambio, y después los tamices se separan de la disolución acuosa, se lavan y se secan hasta el contenido de agua deseado. Se considera que las operaciones de intercambio de cationes pueden tener lugar usando
15 disoluciones individuales de cationes que se desean colocar sobre la zeolita, o usando una disolución cambiadora que contiene una mezcla de cationes, cuando se desea colocar sobre la zeolita dos o más cationes.

20 Cuando se someten a intercambio de base cationes singulares sobre una zeolita, los cationes singulares pueden constituir desde el 5 hasta el 75% en peso, con respecto a material libre de volátiles de la zeolita, dependiendo del peso molecular del material intercambiado sobre la zeolita. Se considera que cuando se colocan iones aislados
25 sobre la zeolita, pueden estar sobre la zeolita en

concentraciones de desde 1% a 100% de los cationes originales presentes (generalmente sodio) sobre la zeolita antes de someterse a intercambio de iones.

5 Cuando se colocan dos o más cationes sobre la zeolita, hay un parámetro más sobre el que se puede actuar para producir eficazmente una zeolita con las propiedades deseadas. Además del grado de intercambio de iones de la zeolita, que está determinado por variables tales como los períodos de tiempo de intercambio de iones, la temperatura
10 del intercambio de iones y las concentraciones de los cationes, puede variarse también la proporción de cationes individuales colocados sobre la zeolita.

Las segundas condiciones de intercambio de iones comprenden una temperatura de desde 10° a 121° y un
15 pH suficiente para impedir la formación de la forma de hidrógeno de la zeolita. Por lo tanto, el pH ha de ser mayor de 7, y preferiblemente en el intervalo de 7 a 10. La presión de trabajo no es crítica, y sólo se precisa que sea suficiente para asegurar una fase líquida. Las presiones de
20 trabajo pueden estar comprendidas entre 1 y 11,2 atmósferas. El período de tiempo para el intercambio esencialmente completo de cationes sodio es de desde 0,5 a 5 horas, dependiendo de la concentración del catión en el medio de intercambio de iones y de la temperatura. La expresión "intercambio
25 esencialmente completo", tal como se usa en esta memoria,

significa que el contenido de catión sodio del material de base se ha reducido a aproximadamente 2,0% en peso o menos, y más preferiblemente a aproximadamente 1% en peso o menos.

5 Cuando el adsorbente va a contener potasio, las partículas sometidas a intercambio con sodio producidas por el primer intercambio de iones, pueden ser sometidas a intercambio de iones con una disolución acuosa de cloruro de potasio, durante un tiempo suficiente para reducir los cationes sodio a menos de aproximadamente 2% en peso con respecto a la zeolita, y producir la forma de potasio de la misma. El intercambio puede ser una operación de tipo continuo o discontinuo. El intercambio de iones se realiza adecuadamente al hacer pasar una disolución acuosa de 7% en peso de cloruro de potasio a través de un lecho de las partículas sometidas a intercambio con sodio, a aproximadamente 15 82°C y una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente uno, hasta que se ha hecho pasar en contacto con las partículas un total de aproximadamente 13 gramos de disolución por gramo de dichas partículas. A la disolución de intercambio de iones se le añaden pequeñas cantidades de 20 hidróxido de potasio para mantener el pH de la disolución dentro del intervalo de 7 a aproximadamente 10. Como el objeto primario del intercambio con cationes sodio era eliminar los contaminantes de catión hidrógeno (y catión metálico), este intervalo de pH es necesario para evitar que se 25

vuelva a depositar el catión hidrógeno sobre la masa adsorbente.

Las partículas sometidas a intercambio con potasio pueden lavarse después con agua para eliminar el exceso de disolución de intercambio de iones. El medio de lavado ha de ser agua a la que se han añadido pequeñas cantidades de hidróxido de potasio para ajustar y mantener el pH dentro del intervalo de 7 a aproximadamente 10. Las temperaturas de lavado pueden incluir temperaturas en el intervalo de 38° a 93°C. Aunque la operación de lavado puede hacerse de manera discontinua con una fracción de agua de lavado cada vez, en general, y preferiblemente, la operación de lavado se hace según un sistema de circulación continua, haciendo pasar agua a través de un lecho del adsorbente, a una velocidad espacial horaria de líquido y una temperatura dadas, durante un período de tiempo tal que se usen de 8,34 a 66,7 litros de agua por kilogramo de material de partida. Las condiciones preferidas de lavado comprenden el uso de velocidades espaciales horarias de líquido de desde aproximadamente 0,5 a 5, prefiriéndose 1,5, para hacer pasar de aproximadamente 8,34 litros a aproximadamente 25 litros de agua de lavado por kilogramo de material de partida sobre el adsorbente sometido a intercambio de iones.

Cuando se ha completado la operación de lavado, las partículas adsorbentes húmedas contienen por

lo general de aproximadamente 30 a aproximadamente 50% en peso de materia volátil (agua) medida por la pérdida por ignición a 900°C. En esta Memoria descriptiva, el contenido de materia volátil del adsorbente zeolítico se determina por la diferencia en peso obtenida antes y después de secar una muestra de adsorbente en un horno de alta temperatura a 900°C, en una corriente de gas de purga inerte tal como nitrógeno, durante un período de tiempo suficiente para conseguir un peso constante. La diferencia en peso, calculada como tanto por ciento del peso inicial de la muestra, se da como pérdida por ignición (PPI) a 900°C, y representa la materia volátil presente en el adsorbente.

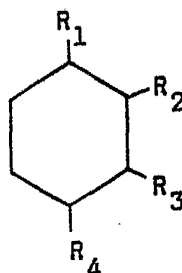
La operación restante en el método de fabricación es la operación de secado para reducir la PPI a 900°C a menos de 10% en peso, siendo la PPI preferida de 3 a 7% en peso. Una vez completado el lavado, las partículas pueden descargarse y secarse en una estufa de aire forzado, a temperaturas por encima del punto de ebullición del agua, pero menores de 500°C, y preferiblemente de aproximadamente 150°C, durante un período de tiempo suficiente para eliminar bastante agua para que el contenido de materia volátil de la zeolita sea menor de aproximadamente 10% en peso. Pueden usarse otros métodos de secado, que pueden incluir el secado en presencia de un gas inerte o bajo vacío, o ambos.

Los materiales de alimentación que pueden

usarse en el procedimiento de separación por adsorción de esta invención, en el que se emplea el adsorbente preparado por el método de la misma, se caracterizan por la fórmula 2 mostrada a continuación:

5

Fórmula 2



10

donde R₁, R₂, R₃ y R₄ están seleccionados del grupo de cadenas de alcohol de un modo que permite una sustitución esencialmente dialcohólica en las posiciones orto-, meta- o para-. Los grupos sustituyentes R pueden comprender grupos alcohol que van desde grupos metilo sustituyentes hasta cadenas que tienen 11 ó menos átomos de carbono por molécula, inclusive. Las cadenas laterales de alcohol pueden ser de naturaleza tanto normal como ramificada, y preferiblemente son cadenas saturadas.

20

Compuestos representativos específicos que pueden emplearse como materiales de alimentación en el procedimiento incluyen los materiales de alimentación que con-

25

5 tienen los isómeros de xileno y etilbenceno y los diversos
isómeros de metiletilbenceno, dietilbenceno, isopropilto-
lueno (cimeno), los metilpropilbencenos, etilpropilbencenos,
metilbutilbencenos, etilbutilbenceno, dipropilbencenos, me-
10 tilpentilbenceno, etc., y sus combinaciones. La lista ante-
terior representa sólo una pequeña fracción de compuestos
cuyos isómeros pueden separarse por el procedimiento de se-
paración adsorbente de esta invención, en el que se emplea
el adsorbente especialmente preparado producido por el méto-
15 do de esta invención. Así pues, el procedimiento de esta in-
vención se usa típicamente para separar para-xileno de una
mezcla de alimentación que comprende para-xileno y al menos
otro isómero aromático de C_8 ; para-dietilbenceno de una mez-
cla de alimentación que comprende para-dietilbenceno y al
20 menos otro isómero de dietilbenceno; y para-cimeno de una
mezcla de alimentación que comprende para-cimeno y al menos
otro isómero de cimeno, por dar algunos ejemplos.

Los isómeros de estos compuestos se separan
por medio de este adsorbente según su configuración, depen-
25 diendo de si son de estructura de isómero para-, meta- u
orto-. Específicamente, el isómero para- se adsorbe selec-
tivamente con respecto a los demás isómeros. Se considera
que con materiales de alimentación que contienen mezclas de
más de una clase de isómeros (por ejemplo, isómeros de C_8
25 en mezclas con isómeros de C_9 ó C_{10}), las diferencias en

peso molecular interfieren indebidamente con la adsorción selectiva basada en las diferencias de configuración de los isómeros. Por lo tanto, se prefiere que el procedimiento en que se emplea el adsorbente producido por el método de esta invención se aplique a materiales de alimentación que comprenden una única clase de isómeros aromáticos, es decir, isómeros aromáticos que tienen el mismo número de átomos de carbono por molécula. Es más preferible usar isómeros que tienen como únicas diferencias la situación de los grupos alcohilo sustituyentes en una posición para-, meta- u orto-. Las estructuras de alcohilo han de ser, preferiblemente, las mismas para cada isómero de una clase. En algunos casos, un isómero puede tener cadenas de alcohilo que son normales o ramificadas, o una ramificada y una normal.

Para separar el isómero para- de una mezcla de alimentación que contiene isómero para- y al menos otro isómero aromático, la mezcla se pone en contacto con un adsorbente que comprende un aluminosilicato cristalino, y el isómero para- es adsorbido más selectivamente y retenido por el adsorbente, mientras que los demás isómeros son relativamente no adsorbidos y se separan de los espacios vacíos intersticiales que hay entre las partículas de adsorbente y la superficie del adsorbente. El adsorbente que contiene el isómero para- adsorbido más selectivamente se denomina adsorbente "rico", porque es rico en el isómero para- adsorbido.

más selectivamente.

5 El componente de alimentación adsorbido más selectivamente se denomina comúnmente componente extracto de la mezcla de alimentación, mientras que el componente adsorbido menos selectivamente se denomina componente refinado. Las corrientes flúidas que salen del adsorbente, que comprenden un componente extracto o que comprenden un componente refinado se denominan, respectivamente, corriente de extracto y corriente de refinado. Así pues, la corriente de refinado
10 contiene como componentes refinados todos los isómeros de la mezcla de alimentación, excepto el isómero para-, y la corriente de extracto contiene el isómero para- como componente extracto.

15 El adsorbente puede estar contenido en una o más cámaras, en las que se efectúa la separación del isómero para- por medio de un flujo programado de entrada y salida de las cámaras. Preferiblemente, el adsorbente se pone en contacto con un material desorbente que es capaz de desplazar del adsorbente el isómero para- adsorbido. De este modo, una corriente de extracto que comprende el isómero para- y material
20 desorbente así separado deja un isómero para- de alta pureza. Alternativamente, el isómero para- podría separarse del adsorbente por purgado o aumentando la temperatura del adsorbente, o disminuyendo la presión de la cámara o recipiente
25 que contiene el adsorbente, o por una combinación de estos

medios.

El adsorbente puede emplearse en forma de un lecho fijo compacto y denso, que se pone en contacto alternativamente con la mezcla de alimentación y con un material desorbente (que se describe con más detalle más adelante). En la realización más sencilla de la invención, el adsorbente se emplea en forma de un único lecho estático, en cuyo caso el procedimiento es sólo semicontinuo. Puede emplearse un conjunto de dos o más lechos estáticos en un contacto en lecho fijo, con el sistema de válvulas apropiado, de modo que la mezcla de alimentación se hace pasar a través de uno o más lechos de adsorbente, mientras que el material desorbente se hace pasar a través de uno o más de los demás lechos del conjunto. El flujo de mezcla de alimentación y material desorbente puede ser hacia arriba o hacia a través del desorbente. Puede usarse cualquiera de los aparatos convencionales empleados en el contacto fluido-sólido en lecho fijo. Sin embargo, los sistemas de flujo de líquido en lecho móvil en contracorriente o en lecho móvil en contracorriente simulada tienen una eficiencia de separación mucho mayor que los sistemas de lecho fijo de adsorbente, y por lo tanto se prefieren. En los procedimientos en lecho móvil o en lecho móvil simulado, las operaciones de adsorción y desorción tienen lugar continuamente, lo que permite tanto una producción continua de una corriente de extracto y una corriente de refinado, como el uso continuo

de corrientes de alimentación y de desorbente. Un sistema de flujo de trabajo que puede utilizarse para realizar el procedimiento de esta invención comprende lo que se conoce en la técnica sistema de lecho móvil en contracorriente simulado.

5 La secuencia general de trabajo de este sistema de flujo se describe en la Patente de los EE.UU. nº 2.985.589, y más específicamente en las patentes de los EE.UU. Nos. 3.558.730, 3.558.732, 3.626.020, 3.663.638 y 3.686.342. En estas patentes se describe la secuencia de trabajo de la patente
10 2.985.589 empleada en procedimientos particulares de contacto fluido-sólido en contracorriente en lecho móvil simulado. La secuencia de trabajo descrita en estas patentes es el modo preferido de operación del procedimiento de separación descrito aquí.

15 Las condiciones de adsorción y desorción para los procedimientos de separación por adsorción pueden ser en general en fase líquida o de vapor, o ambas, pero para procedimientos de separación de isómeros aromáticos utilizando adsorbentes zeolíticos se prefieren usualmente todas las
20 operaciones en fase líquida, por los menores requerimientos de temperatura y las selectividades, ligeramente mejoradas, asociadas a las menores temperaturas. Las condiciones de adsorción preferidas para el procedimiento de esta invención incluirán temperaturas en el intervalo de desde 21° a 232°C,
25 e incluirán presiones en el intervalo de 1 a 35 atmósferas.

Las condiciones de desorción del procedimiento de la invención comprenderán generalmente el mismo intervalo de temperaturas y presiones descrito para las condiciones de adsorción. La desorción del isómero adsorbido selectivamente podría efectuarse también a presiones inferiores a la atmosférica o a temperaturas elevadas, o ambas cosas, o por purgado a vacío del adsorbente para extraer el isómero adsorbido, pero este procedimiento no se refiere a estos métodos de desorción.

El material desorbente que puede usarse en los distintos sistemas de tratamiento con uso de este adsorbente varía en función del tipo de operación empleado. La expresión "material desorbente" tal como se usa aquí, significa cualquier sustancia flúida capaz de separar del adsorbente un componente de alimentación adsorbido selectivamente. En el sistema de lecho oscilante o alternativo, en el que el componente de alimentación adsorbido selectivamente se separa del adsorbente por medio de una corriente de purga, pueden usarse materiales desorbentes que comprenden hidrocarburos gaseosos, tales como metano, etano, etc., y otros tipos de gases tales como nitrógeno o hidrógeno, a temperaturas elevadas, presiones reducidas, o ambas cosas, para purgar de modo eficaz del adsorbente el componente de alimentación adsorbido selectivamente.

Sin embargo, en los procedimientos de separación por adsorción en los que se emplean adsorbentes zeolíticos, y en los procedimientos que trabajan generalmente a pre-

siones y temperaturas sustancialmente constantes para asegurar una fase líquida, el material desorbente empleado ha de seleccionarse juiciosamente de modo que se satisfagan varios criterios. En primer lugar, el material adsorbente ha de desplazar al componente de alimentación adsorbido del adsorbente a caudales máxicos razonables, sin que él mismo sea adsorbido tan intensamente que impida que el componente extracto desplace al material desorbente en un ciclo siguiente de adsorción. En segundo lugar, los materiales desorbentes han de ser compatibles con el adsorbente y la mezcla de alimentación particulares. Más específicamente, no han de reducir ni destruir la selectividad crítica del adsorbente para el componente extracto con relación a los componentes refinados.

Los materiales desorbentes a emplear en el procedimiento de esta invención han de ser además sustancias fácilmente separables de la mezcla de alimentación que se introduce en el procedimiento. Al desorber el componente adsorbido de modo preferencial, se extraen del adsorbente tanto el material desorbente como el componente extracto. Sin un método de separación tal como la destilación de estos dos materiales, la pureza del componente extracto del material de alimentación no sería muy alta, ya que estaría diluido por el desorbente. Se considera, por lo tanto, que cualquier material desorbente usado en este procedimiento ha de tener un punto de ebullición medio sustancialmente diferente del de

la mezcla de alimentación. El uso de un material desorbente que tiene un punto de ebullición medio sustancialmente diferente del del material de alimentación permite la separación del material desorbente de los componentes de alimentación en las corrientes de extracto y de refinado por simple fraccionamiento, lo que permite el volver a usar el material desorbente en el procedimiento. La expresión "sustancialmente diferente", tal como aquí se usa, significa que la diferencia entre los puntos de ebullición medios del material desorbente y la mezcla de alimentación será de al menos 8°C. El intervalo de ebullición del material desorbente puede ser superior o inferior al de la mezcla de alimentación.

Los materiales desorbentes preferidos para el procedimiento de esta invención son los que comprenden tolueno y dietilbenceno. La mezcla de estos compuestos con parafinas es también eficaz como material desorbente. Tales parafinas tienen que ser compatibles con el adsorbente y la mezcla de alimentación como se ha descrito antes, y no han de ser fácilmente separables de la mezcla de alimentación. Las parafinas pueden comprender parafinas de cadena recta o ramificada, o cicloparafinas, que cumplan estos criterios. Las concentraciones típicas de tolueno o dietilbenceno en sus mezclas con una parafina pueden ser desde un pequeño tanto por ciento en volumen hasta cerca de 100% en volumen, con relación a la mezcla de material desorbente total, pero

preferiblemente estas concentraciones están en el intervalo de desde 50% en volumen hasta 100% del volumen de la mezcla.

Las propiedades mejoradas del adsorbente producido por el método de esta invención pueden comprenderse mejor haciendo una breve referencia a ciertas propiedades adsorbentes que son necesarias para efectuar con éxito un procedimiento de adsorción selectiva. Se reconocerá que las mejoras en cualquiera de estas características adsorbentes darán como resultado un procedimiento de separación mejorado. Entre estas características están: la capacidad adsorbente para el mismo volumen de un componente extracto por volumen de adsorbente, la adsorción selectiva de un componente extracto con respecto a un componente refinado y el material desorbente; velocidades suficientemente altas de adsorción y desorción del componente extracto al y del adsorbente; y, en los casos en que los componentes de la mezcla de alimentación son muy reactivos, poca o ninguna actividad catalítica para reacciones no deseadas, tales como polimerización e isomerización.

La capacidad del adsorbente para adsorber un volumen específico de un componente extracto es, naturalmente, necesaria; sin tal capacidad, el adsorbente es inútil para la separación por adsorción. Además, cuanto más alta es la capacidad del adsorbente para un componente extracto, mejor es el adsorbente. Una mayor capacidad de un adsorbente particular hace posible reducir la cantidad de adsorbente ne-

cesario para separar el componente extracto contenido en una velocidad de carga particular de mezcla de alimentación. Una reducción de la cantidad de adsorbente requerido para una separación por adsorción específica reduce el coste del procedimiento de separación. Es importante que la buena capacidad inicial del adsorbente se mantenga durante el uso real en el procedimiento de separación, durante una duración económicamente deseable.

La segunda característica necesaria del adsorbente es la capacidad del mismo para separar componentes del material de alimentación; o, en otras palabras, que el adsorbente tenga selectividad de adsorción para un componente en comparación con otro componente. Algunos adsorbentes muestran una capacidad aceptable, pero tienen poca o ninguna selectividad. La selectividad relativa puede expresarse no sólo para un componente de una mezcla de alimentación en comparación con otro, sino que puede expresarse también entre cualquier componente de la mezcla de alimentación y el desorbente. La selectividad relativa, (B), tal como se usa en toda esta memoria descriptiva, se define como la proporción de dos componentes de una fase adsorbida con respecto a la proporción de los mismos dos componentes en una fase no adsorbida en condiciones de equilibrio.

La selectividad relativa se define por la ecuación 1 que sigue:

preferentemente, dejando una fase no adsorbida más rica en componente C y una fase adsorbida más rica en componente D. Idealmente los materiales desorbentes tendrían una selectividad igual a aproximadamente 1 o ligeramente menor que 1 con respecto a un componente extracto.

La tercera característica importante es la velocidad de intercambio del componente extracto del material de la mezcla de alimentación, o, dicho de otro modo, la velocidad relativa de desorción del componente extracto. Esta característica se relaciona directamente con la cantidad de material desorbente que hay que emplear en el procedimiento para recuperar el componente de extracto del adsorbente; las velocidades más rápidas de intercambio reducen la cantidad de material desorbente necesaria para eliminar el componente extracto, y por lo tanto permiten una reducción en el coste operacional del proceso. Con velocidades más rápidas de intercambio, hay que bombear menos material desorbente a través del proceso, y separar menos desorbente de la corriente de extracto para su nueva utilización en el procedimiento.

El adsorbente producido por el método de esta invención, no sólo tiene buena capacidad y selectividad para los compuestos aromáticos, sino también tiene mayores velocidades de transferencia que un adsorbente no producido por este método.

También es necesario que el adsorbente tenga

poca o ninguna actividad catalítica para cualquier reacción, tal como polimerización o isomerización, de cualquiera de los componentes del material de alimentación. Esta actividad podría afectar a la capacidad adsorbente o a la selectividad, o a los rendimientos de producto, o a todas estas magnitudes, pero en la separación por adsorción de isómeros de hidrocarburos aromáticos con un adsorbente que contiene zeolita esto no es un problema generalmente.

Para ensayar los diversos adsorbentes y desorbentes con una mezcla de alimentación particular, para medir las características del adsorbente en cuanto a capacidad adsorbente y selectividad, y velocidad de intercambio, se emplea un aparato de ensayo dinámico. El aparato consta de una cámara de adsorbente de un volumen de aproximadamente 70 cc, que tiene porciones de entrada y salida en extremos opuestos de la cámara. La cámara está contenida en el interior de unos medios de control de la temperatura, y, además, se usa un equipo de control de presión para hacer trabajar la cámara a una presión constante previamente determinada. Puede unirse un equipo de análisis cromatográfico a la conducción de salida de la cámara, y emplearse para analizar la corriente efluente que sale de la cámara de adsorbente.

Se usa un ensayo de impulsos, usando este aparato y el procedimiento general que sigue, para determinar las selectividades y otros datos de los diversos sistemas de

adsorbente. El adsorbente se llenó hasta el equilibrio con un desorbente particular, haciendo pasar el desorbente a través de la cámara de adsorbente. En un momento conveniente, se inyecta, durante un tiempo de varios minutos, un impulso de material de alimentación que contiene concentraciones conocidas de un trazador parafínico no adsorbido (n-nonano) y de isómeros aromáticos, todos ellos diluidos en desorbente. Se reanuda el flujo de desorbente, y se eluyen el trazador y los isómeros aromáticos, como en una operación cromatográfica de líquido-sólido. El efluente se analiza por medio del equipo cromatográfico situado en línea en la corriente, y se revelan las trazas de las envolventes de los máximos de los componentes correspondientes..

De la información obtenida de los trazos cromatográficos puede establecerse una valoración del rendimiento del adsorbente, en términos de índice de capacidad para el isómero para-, de selectividad para el isómero para- con respecto a los demás isómeros, y de velocidad de desorción del isómero para- por el desorbente. El índice de capacidad se caracteriza por la distancia entre el centro de la envolvente del máximo de isómero para- y la envolvente del máximo del trazador de C_9 . Se expresa en términos del volumen, en centímetros cúbicos, de desorbente bombeado durante este intervalo de tiempo. La selectividad, (B), para el isómero para- con respecto a los demás isómeros (p/m , p/o), se caracteriza por

la proporción de la distancia entre el centro de la envolvente del máximo del isómero para- y la envolvente del máximo del trazador de C_9 , a la correspondiente distancia para los demás isómeros.

5

EJEMPLO

Se prepararon dos zeolitas de tipo Y intercambiadas con potasio, según el método de la presente invención. Las selectividades de estos adsorbentes se evaluaron después por medio del ensayo de impulsos. El material de alimentación contenía los isómeros de xileno y etilbenceno. Se hizo ensayo de determinación de la selectividad de los adsorbentes para para-xileno/etilbenceno, $(B)_{p-x/EB}$, y de la selectividad para para-xileno/meta-xileno, $(B)_{p-x/m-x}$, usando dos tipos de desorbentes, a saber tolueno y para-dietilbenceno (p-DEB).

15

Los resultados del ensayo de adsorción con los dos adsorbentes se muestran en la Tabla 1 siguiente:

20

25

26.2.76

Tabla 1

	<u>ADSORBENTE</u>	<u>SELECTIVIDAD</u>			
		p-DEB		Tolueno	
		(B) _{p-x/m-x}	(B) _{p-x/EB}	(B) _{p-x/m-x}	(B) _{p-x/EB}
5					
10	Zeolita tipo Y. SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3,7. Intercambiada con K	2,14	1,40	2,03	1,27
15	Zeolita tipo Y. SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 4.9. Intercambiada con K.	3,60	2,00	3,05	1,77

20

Los resultados demuestran claramente que los dos adsorbentes preparados según la presente invención adsorben preferencialmente el isómero para- de una mezcla de alimentación que contiene al menos dos isómeros.

25

- REIVINDICACIONES -

5

10 1a.- Un procedimiento para separar el isó-
mero para- de una mezcla de alimentación que comprende al
menos dos isómeros aromáticos monocíclicos disustituídos por
alcoholo, que incluye el isómero para-, teniendo dichos isó-
meros de 8 a 18 átomos de carbono por molécula, procedimien-
15 to que comprende (i) poner en contacto dicha mezcla, en con-
diciones de adsorción, con un adsorbente preparado por medio
de las operaciones de : (a) poner en contacto un material de
base que comprende zeolita Y con una disolución acuosa de hi-
dróxido de sodio, en unas primeras condiciones de intercambio
20 de iones, para efectuar la adición de cationes sodio a dicho
material de base; (b) tratar el material de base sometido a
intercambio con sodio, en unas segundas condiciones de inter-
cambio de iones, para efectuar el intercambio esencialmente
completo (tal como se define aquí) de cationes sodio con
25 uno o más cationes seleccionados de entre potasio, cesio y
rubidio; y (c) secar el material en condiciones tales que se

reduce la PPI (pérdida por ignición) a 900°C a menos de 10 por ciento en peso; para adsorber así selectivamente dicho isómero para-, y (ii) poner en contacto el adsorbente con un material desorbente, en condiciones de desorción, para efectuar la desorción de dicho isómero para- del adsorbente.

5
2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho isómero para- es para-xileno, y dicha mezcla de alimentación comprende para-xileno y al menos otro isómero aromático de C₈.

10
3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho isómero para- es para-dietilbenceno, y dicha mezcla de alimentación comprende para-dietilbenceno y al menos otro isómero de dietilbenceno.

15
4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho isómero para- es para-cimeno, y dicha mezcla de alimentación comprende para-cimeno y al menos otro isómero de cimeno.

20
5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque dicho catión es potasio.

25
6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque dichas condiciones de adsorción y desorción están seleccionadas entre una temperatura en el intervalo de desde 21ª a 232ªC y una presión en el intervalo de desde 1 a 35 atmósferas para mantener

la fase líquida.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque dicho material de base tiene una proporción de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de menos de 0,7.

5

8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque dichas primeras condiciones de intercambio de iones comprenden una temperatura en el intervalo de desde 10ª a 121ªC y una concentración de la disolución de hidróxido de sodio de desde 0,5 a 10 por ciento en peso.

10

9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque dicho material de base sometido a intercambio con sodio tiene una proporción de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor de 0,7.

15

10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque dichas segundas condiciones de intercambio de iones comprenden un pH suficiente para evitar la formación de la forma de hidrógeno de la zeolita, y una temperatura en el intervalo de desde 10ª a 121ªC.

20

11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque dicho material desorbente tiene un punto de ebullición medio sustancialmente diferente (tal como se define en esta memoria) del de la mezcla de alimentación.

25

desorbente tiene un punto de ebullición medio sustancialmente diferente (tal como se define en esta memoria) del de la mezcla de alimentación.

5 12ª.- Un procedimiento según la cláusula 11ª, caracterizado porque dicho material desorbente comprende dietilbenceno.

 13ª.- Un procedimiento según la cláusula 11ª, caracterizado porque dicho material desorbente comprende tolueno.

10 14ª.- Un procedimiento para separar el isómero para- de una mezcla de alimentación que comprende al menos dos isómeros aromáticos monocíclicos disustituídos por alcohol.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16 MAR. 1976
P.A.

20

Alberto de Elvira
Por Poder

25

11.3.76

- 35 -

EAS.-