



| | | | | |
|----|----|-----------------------|-----------|----|
| ES | 11 | NUMERO | 44 9798 | A1 |
| | 21 | FECHA DE PRESENTACION | 13-7-1976 | |

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.505
Case 1690

| | | |
|-----------------|----------|---------|
| 60 PRIORIDADES: | | |
| 61 NUMERO | 62 FECHA | 63 PAIS |
| 595.837 | 14-7-75 | E.U.A. |
| 595.838 | 14-7-75 | " |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 67 FECHA DE PUBLICIDAD | 68 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | BOLD | |

| |
|--|
| 64 TITULO DE LA INVENCION |
| "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR EL ETILBENCENO DE UNA MEZCLA DE ALIMENTACION" |

| |
|--------------------|
| 71 SOLICITANTE (S) |
| UOP INC. |

| |
|---|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América |

| |
|---|
| 72 INVENTOR (ES) |
| Richard William Keuzil y Donald Herbert Rosback |

| |
|-----------------|
| 73 TITULAR (ES) |
| |

| |
|---------------------------------|
| 74 REPRESENTANTE |
| DR. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ |

1 El campo de la técnica a que pertenece la inven-
ción reivindicada es la separación por adsorción en lecho
sólido. Más específicamente, la invención reivindicada se
refiere a un proceso para la separación de etilbenceno a
5 partir de una mezcla de alimentación que comprende isómeros
de etilbenceno y xileno, proceso que emplea un adsorbente
sólido que separa selectivamente los isómeros de xileno de
la mezcla de alimentación, produciendo así una corriente de
refinado fluido que comprende etilbenceno.

10 Es bien sabido en la técnica de la separación que
pueden utilizarse ciertos aluminosilicatos cristalinos para
separar especies de hidrocarburos a partir de mezclas de
los mismos. La separación de las parafinas normales de las
parafinas de cadena ramificada, por ejemplo, puede reali-
15 zarse utilizando una zeolita tipo A que tiene aberturas
de poro de 3 a aproximadamente 5 Angstroms. Un tal proceso
de separación se describe en las Patentes de los EE.UU.
2.985.589 y 3.201.491. Estos adsorbentes permiten una se-
paración basada en las diferencias de tamaño físico en las
20 moléculas, al hacer posible que los hidrocarburos más pe-
queños o normales pasen al interior de las cavidades exis-
tentes en el adsorbente zeolítico, en tanto que excluyen
la penetración de las moléculas mayores o de cadena rami-
ficada.

25 Las Patentes de los EE.UU. 3.265.750 y 3.510.423,
por ejemplo, describen procesos en los que pueden utilizar-
se zeolitas de diámetro de poro mayor talos como las zeoli-
tas con estructuras de los tipos X ó Y, para separar hidro-
carburos olefínicos.

30 Además de separar tipos de hidrocarburos, las zeo-

1 litas de los tipos X ó Y han sido empleadas también en proce-
sos para separar isómeros de hidrocarburos individuales. En
el proceso descrito en la Patente de los EE.UU. 3.114.782, por
ejemplo, se utiliza una zeolita particular como adsorbente pa-
5 ra separar benceno trisustituído con alcohol; y en la Pater-
te de los EE.UU. 3.668.267 se utiliza una zeolita particular
para separar naftalenos específicos sustituidos con alcohol.

Debido a la importancia comercial del para-xileno,
los procesos de separación de isómeros hidrocarbonados mejor
10 conocidos y más extensamente utilizados son los que se re-
fieren a la separación del para-xileno. El para-xileno se
utiliza en la fabricación de ácido tereftálico que, a su vez,
se emplea subsiguientemente en la fabricación de diversas fi-
bras sintéticas tales como Dacrón, un producto de marca co-
15 mercial de la Compañía DuPont. En los procesos descritos en
las Patentes de los EE.UU. Nº 3.558.732 y Nº 3.686.342, por
ejemplo, se utilizan adsorbentes que comprenden zeolitas par-
ticulares para separar para-xileno a partir de mezclas de
alimentación que contienen para-xileno y al menos otro xile-
20 no isómero por adsorción selectiva del para-xileno con res-
pecto a los otros isómeros de xileno. En tales procesos, los
adsorbentes utilizados son selectivos con respecto al para-
-xileno; el para-xileno es adsorbido selectivamente, y se re-
cupera como un componente del extracto, mientras que el res-
25 to de los xilenos y etilbencenos quedan todos relativamente
inadsorbidos con respecto al para-xileno y se recuperan co-
mo componentes del refinado.

En el proceso descrito en la Patente de los EE.UU.
3.917.734, se recupera el etilbenceno en condiciones de alta
30 pureza a partir de una mezcla de alimentación que comprende

1 etilbenceno e isómeros de xileno. El proceso comprende básicamente poner en contacto la mezcla de alimentación con un adsorbente que comprende zeolitas de tipo X ó tipo Y intercambiadas con calcio, adsorber selectivamente los isó-

5 meros de xileno, y recuperar después de ello el etilbenceno como un componente del refinado. El adsorbente empleado es, por tanto, selectivo para la totalidad de los xilenos, en lugar de ser selectivo con respecto al para-xileno exclusivamente, como lo son los adsorbentes utilizados en el proceso de separación de para-xileno. Los xilenos adsorbidos

10 pueden recuperarse luego, en una realización, poniendo en contacto el adsorbente con un material desorbente, que comprende preferiblemente tolueno, desorbiéndose así los xilenos y separándose luego los xilenos desorbidos del adsorbente. En otra realización, la adsorción y desorción se realizan continuamente en un sistema de flujo en contracorriente de lecho móvil simulado, cuyos principios de operación y cuya secuencia se describen en la Patente de los EE.UU. 2.985.589. Se ha descubierto que cuando la mezcla de alimentación a este proceso incluye para-xileno y cuando se

20 emplea el material desorbente tolueno, que es el preferido, la selectividad de dicho adsorbente es mayor para el material desorbente tolueno que para el para-xileno. Esto da como resultado la imposibilidad de obtener por dicho proceso un producto de alta pureza y con rendimientos altos simultáneamente, cuando la concentración de etilbenceno en la alimentación es aproximadamente la misma que la de para-xileno, o menor que ésta última.

30 El proceso de la presente invención, en una de sus realizaciones, elimina este problema. Específicamente, se ha

1 encontrado que los adsorbentes que comprenden zeolitas de
tipo X o de tipo Y intercambiadas con estroncio o intercam-
biadas con estroncio y potasio exhiben selectividad para
5 y tienen también la mayor selectividad deseada para el
para-xileno que para el tolueno, haciendo posible así separar
el etilbenceno de los xilenos isómeros no sólo en condicio-
nes de alta pureza (98% o mayor, expresada como porcentaje
de los aromáticos C_8 presentes) sino también con altos ren-
10 dimientos (95% o mayor), para cualquier concentración de
etilbenceno en la alimentación.

El etilbenceno, utilizado como materia prima en
la producción de monómero de estireno, se produce comercial-
mente por alcoholación de benceno con etileno. El coste de
15 y la competencia de otras demandas para las corrientes de
alimentación de benceno y etileno necesarias han sugerido,
no obstante, nuevos esfuerzos para recuperar el etilbenceno
a partir de diversas corrientes de alimentación de aromáti-
cos en C_8 que contienen ya etilbenceno. Tales corrientes de
20 alimentación incluyen, por ejemplo, extractos aromáticos C_8
producidos por un proceso típico de extracción con disolven-
tes a partir de una gasolina de pirólisis o a partir de una
nafta que haya sido reformada con un catalizador que contiene
platino y halógeno. Adicionalmente, cortes aromáticos de naf-
25 tas de pirólisis hidrogenadas o productos reformados prepara-
dos por fraccionamiento sin extracción con disolventes, con-
tienen cantidades variables de etilbenceno. La utilidad par-
ticular del procedimiento de la presente invención, por con-
siguiente, es que el mismo ofrece un método para recuperar
30 el etilbenceno a partir de una corriente de alimentación que

1 contiene ya etilbenceno.

El etilbenceno puede, por supuesto, ser separado de los isómeros de xileno por fraccionamiento, pero dado que su punto de ebullición se diferencia en menos de 2°C del correspondiente al para-xileno, el fraccionamiento puede realizarse sólo con los super-fraccionadores más complicados. Los fraccionadores de etilbenceno típicos contienen 300 a 400 platos reales y requieren aproximadamente una proporción de reflujo a alimentación comprendida entre 25:1 y 50:1. El proceso de la presente invención ofrece, por consiguiente, una alternativa competitiva a la separación del etilbenceno por super-fraccionamiento.

De acuerdo con la invención se proporciona un proceso para separar etilbenceno a partir de una mezcla de alimentación que comprende etilbenceno y una pluralidad de isómeros de xileno, proceso que comprende poner en contacto en condiciones de adsorción dicha mezcla con un adsorbente que comprende zeolitas de tipo X o de tipo Y intercambiadas con estroncio, adsorber selectivamente sustancialmente la totalidad de dichos isómeros de xileno con exclusión sustancial de etilbenceno, y después de ello recuperar etilbenceno de alta pureza.

Preferiblemente, la mezcla se pone en contacto con un adsorbente que comprende zeolitas de tipo X o de tipo Y intercambiadas con estroncio y potasio.

El método preferido de recuperación del etilbenceno de alta pureza comprende separar del adsorbente una corriente de refinado que contiene el etilbenceno adsorbido menos selectivamente, poner en contacto el adsorbente en condiciones de desorción con un material desorbente que tie-

1 ne un punto de ebullición sustancialmente diferente del de
la mezcla de alimentación para efectuar la separación de
los isómeros de xileno adsorbidos selectivamente, y sepa-
rar del lecho adsorbente sólido una corriente de extracto
5 que comprende dichos isómeros de xileno.

Las mezclas de alimentación que pueden utilizar-
se en el proceso de esta invención comprenderán etilbenceno
y una pluralidad de isómeros de xileno. Las mezclas que
contienen cantidades sustanciales de etilbenceno y los isó-
10 meros de xileno se producen generalmente por procesos de
reformado e isomerización. En los procesos de reformado, una
alimentación de nafta se pone en contacto con un cataliza-
dor que contiene platino y halógeno a severidades seleccio-
nadas para producir un efluente que contiene isómeros aro-
15 máticos C₈. Los procesos de isomerización de xileno isome-
rizan una mezcla de xilenos que es deficiente en uno o más
isómeros para producir un efluente que contiene aproxima-
damente cantidades en equilibrio de los isómeros aromáticos
C₈. Las composiciones de equilibrio de los isómeros de xi-
20 leno y el etilbenceno a diversas temperaturas se muestran
en la Tabla I a continuación.

Tabla I

Composiciones de Aromáticos C₈ en Equilibrio[Ⓜ]

| Temperatura, °C | 327 | 427 | 527 |
|----------------------------------|-----|-----|-----|
| Porcentaje en moles de isómeros: | | | |
| Etilbenceno | 6 | 8 | 11 |
| Para-xileno | 22 | 22 | 21 |
| Meta-xileno | 50 | 48 | 45 |
| Orto-xileno | 22 | 22 | 23 |

30 [Ⓜ] Basado en fuentes del API (Instituto Americano del
Petróleo)

1 Las corrientes de alimentación al proceso de la presente invención pueden contener dos cualesquiera o los tres isómeros de xileno, además del etilbenceno.

5 Las corrientes de alimentación al presente proceso pueden comprender también corrientes efluentes de procesos que hayan separado cantidades variables, de uno o más isómeros de xileno. Como ejemplo, al menos una porción del orto-xileno puede haber sido separada previamente por frac-

10 cionamiento a partir de una mezcla de alimentación que contenga los isómeros de xileno. El orto-xileno tiene un punto de ebullición aproximadamente 3°C más alto que el del otro aromático C₈ inmediatamente más próximo (meta-xileno), y por ello se puede separar como producto de colas en las torres del fraccionador de orto-xileno. La concentración del orto-

15 -xileno en el efluente o producto de cabeza de este proceso de fraccionamiento que puede utilizarse como corriente de alimentación al presente proceso, será menor, por consiguiente, que las concentraciones de para-xileno y de meta-

20 -xileno. Alternativamente, al menos una porción del para-xileno puede haber sido separada previamente a partir de una mezcla de alimentación que contiene los isómeros de xileno por un proceso de cristalización fraccionada o por un proceso de adsorción selectiva en lecho sólido, o por una combinación de ambos. En esta situación, la concentración de para-

25 -xileno en el efluente que se carga ahora como corriente de alimentación al presente proceso será menor que las concentraciones de orto-xileno o de meta-xileno. Como otra alternativa, quizás al menos una porción de orto- y para-xileno habrá sido separada previamente, por los procesos descritos

30 arriba, a partir de una mezcla de alimentación que contiene

1 los xilenos isómeros. La concentración de orto-xileno y
para-xileno en esta corriente de alimentación al presente
proceso sería entonces menor, para ambos isómeros, que la
de meta-xileno.

5 Para separar el etilbenceno de una mezcla de ali-
mentación que contiene etilbenceno y al menos un isómero
de xileno, la mezcla se pone en contacto con el adsorbente
particular, y los isómeros de xileno son adsorbidos y rete-
nidos más selectivamente por el adsorbente, mientras que
10 el etilbenceno adsorbido menos selectivamente se separa de
los espacios vacíos intersticiales entre las partículas del
adsorbente y la superficie del adsorbente. Al adsorbente que
contiene los isómeros de xileno adsorbidos más selectiva-
mente se hace referencia como adsorbente "rico" -rico en
15 los xilenos isómeros adsorbidos más selectivamente.

A un isómero adsorbido más selectivamente se ha-
ce referencia comúnmente como componente del extracto de
la mezcla de alimentación, mientras que a un componente ad-
sorbido menos selectivamente se hace referencia como un
20 componente del refinado. A las corrientes fluidas que aban-
donan el adsorbente y que comprenden un componente del ex-
tracto y un componente del refinado se hace referencia,
respectivamente, como la corriente de extracto y la corrien-
te de refinado. Puesto que todos los xilenos isómeros serán
25 adsorbidos selectivamente con respecto al etilbenceno, la
corriente de extracto contendrá como componentes del extrac-
to todos los isómeros de xileno que existan en la mezcla
de alimentación, y la corriente de refinado contendrá esen-
cialmente sólo etilbenceno como componente del refinado.

30 El adsorbente puede estar contenido en una o más

1 cámaras en las que se efectúa la separación de los isómeros
por flujo programado de entrada y salida de las mismas. El
adsorbente se pondrá preferiblemente en contacto con un ma-
terial desorbente que es capaz de desplazar del adsorbente
5 los xilenos isómeros adsorbidos. Alternativamente, el isó-
mero de xileno adsorbido podría separarse del adsorbente por
purga o por aumento de la temperatura de adsorbente, o por
reducción de la presión en la cámara o recipiente que con-
tiene el adsorbente, o por una combinación de estos medios.

10 El adsorbente se puede emplear en la forma de
un lecho fijo compacto denso que se pone alternativamente en
contacto con la mezcla de alimentación y con un material de-
sorbente (que se describe más adelante con mayor detalle).
En la realización más simple de la invención, el adsorbente
15 se emplea en forma de un lecho estático único, en cuyo caso
el proceso es sólo semi-continuo. Se puede emplear un con-
junto de dos o más lechos estáticos en el contacto de lecho
fijo, con juegos de válvulas apropiados a fin de que la mez-
cla de alimentación se haga pasar a través de uno o más le-
20 chos adsorbentes mientras que el material desorbente se ha-
ce pasar a través de uno o más de los restantes lechos del
conjunto. El flujo de la mezcla de alimentación y del mate-
rial desorbente puede ser ascendente o descendente a través
del adsorbente. Se puede emplear cualquiera de los aparatos
25 convencionales empleados en el contacto sólido-fluido en le-
cho estático.

No obstante, los sistemas de flujo de lecho móvil
en contracorriente o de lecho móvil simulado en contracorrien-
te tienen una eficiencia de separación mucho mayor que los
30 sistemas de lecho adsorbente fijo, y son preferidos por esta

1 razón. En los procesos de lecho móvil o de lecho móvil si-
mulado, las operaciones de adsorción y desorción tienen
lugar continuamente, lo que permite tanto la producción con-
tinua de una corriente de extracto y una corriente de refi-
5 nado como la utilización continua de las corrientes de ali-
mentación y desorbente. Un esquema de flujo de proceso prefe-
rido que se puede utilizar para llevar a cabo el proceso de
esta invención incluye lo que se conoce en la técnica como
el sistema en contracorriente de lecho móvil simulado. Los
10 principios operativos y la secuencia de un tal sistema de
flujo se describen en la Patente de los EE.UU. 2.985.589.

Las condiciones de adsorción y desorción para los
procesos de separación adsorbente pueden ser generalmente
en fase líquida o en fase de vapor, o en ambas fases, pero pa-
15 ra los procesos de separación de isómeros aromáticos que
emplean adsorbente zeolítico y el sistema de flujo descrito
arriba, se prefieren usualmente operaciones totalmente en
fase líquida. Las condiciones de adsorción preferidas para
el proceso de esta invención incluirán temperaturas compren-
20 didas dentro del intervalo de 21° a 232°C, e incluirán pre-
siones comprendidas en el intervalo de 1 a 35 atmósferas.
Las condiciones de desorción para el proceso de la invención
incluirán generalmente la misma gama de temperaturas y pre-
siones descritas para las operaciones de adsorción.

25 Los materiales desorbentes que pueden utilizarse
en los diversos esquemas de proceso empleando este adsor-
bente, variarán dependiendo del tipo de operación empleado.
El término "material desorbente", tal como se utiliza aquí,
significará cualquier sustancia fluida capaz de separar del
30 adsorbente un componente de la alimentación adsorbido selec-

1 tivamente. En el sistema de lecho oscilante, en el que el
componente de la alimentación adsorbido selectivamente es se
parado del absorbente por una corriente de purga, pueden uti-
lizarse materiales desorbentes que comprenden hidrocarburos
5 gaseosos tales como metano, etano, etc., u otros tipos de
gases tales como nitrógeno o hidrógeno a temperaturas eleva-
das o presiones reducidas, o en ambas condiciones simultá-
neamente, para purgar eficazmente del adsorbente el compo-
nente de la alimentación adsorbido.

10 Sin embargo, en los procesos de separación por
adsorción que emplean adsorbentes zeolíticos y que general-
mente operan a presiones y temperaturas sustancialmente
constantes para asegurar una fase líquida, el material de-
sorbente aceptado tiene que ser seleccionado cuidadosamen-
15 te para satisfacer varios criterios. En primer lugar, el
material desorbente tiene que desplazar los componentes del
extracto del adsorbente con caudales máxicos razonables sin
ser adsorbido él mismo tan intensamente que dificulte in-
deseablemente el desplazamiento de dicho material desorben-
20 te por el componente del extracto en un ciclo de adsorción
siguiente. Expresado en términos de la selectividad (que se
expone más adelante con mayor detalle), se prefiere que el
adsorbente sea más selectivo para la totalidad de los com-
ponentes del extracto con respecto a un componente del re-
25 finado, que para el material desorbente con respecto a un
componente del refinado. En segundo lugar, los materiales
desorbentes tienen que ser compatibles con el adsorbente
particular y con la mezcla de alimentación particular. Más
específicamente, aquellos no deben reducir ni anular la
30 selectividad crítica del adsorbente para los componentes del

1 extracto con respecto al componente del refinado.

Los materiales desorbentes a utilizar en el proceso de esta invención deben ser adicionalmente sustancias que sean fácilmente separables de la mezcla de alimentación que se introduce en el proceso. Después de desorber los componentes del extracto de la alimentación, tanto el material desorbente como los componentes del extracto se separan del adsorbente en forma de mezcla. Análogamente, el etilbenceno componente del refinado se separa del adsorbente en mezcla con material desorbente. Sin un método de separación del material desorbente, tal como la destilación, no podría ser muy alta la pureza de los componentes del extracto ni la del componente del refinado. Por esta razón, se considera que cualquier material desorbente utilizado en este proceso tenga un punto de ebullición medio sustancialmente diferente que el de la mezcla de alimentación. El uso de un material desorbente que tenga un punto de ebullición medio sustancialmente diferente que el de la alimentación, permite la separación del material desorbente con respecto a los componentes de la alimentación en las corrientes de extracto y de refinado por simple fraccionamiento, haciendo posible así la reutilización del material desorbente en el proceso. El término "sustancialmente diferente", tal como se utiliza aquí, significará que la diferencia entre los puntos de ebullición medios del material desorbente y la mezcla de alimentación debe ser como mínimo aproximadamente 8°C. El intervalo de ebullición del material desorbente puede ser más alto o más bajo que el de la mezcla de alimentación.

30 En la operación isotérmica e isobárica en fase lí-

1 quida preferida del proceso de la presente invención, se ha
encontrado que son particularmente efectivos los materiales
desorbentes que comprenden hidrocarburos mono-aromáticos.
Específicamente, son especialmente preferidos para este ti-
5 po de operación materiales desorbentes que comprenden tolu-
eno. Son también efectivas como materiales desorbentes las
mezclas de tolueno con parafinas. Tales parafinas tienen que
ser compatibles con el adsorbente y la mezcla de alimenta-
ción como se ha descrito arriba, y tienen que separarse fá-
10 cilmente de la mezcla de alimentación. Las parafinas pueden
incluir parafinas de cadena recta o ramificada o ciclopara-
finas que satisfagan estos criterios. Las concentraciones
típicas de tolueno en tales mezclas pueden ser desde unas
pocas unidades en volumen por ciento hasta cerca de 100%
15 en volumen de la mezcla del material desorbente total, pero
tales concentraciones estarán comprendidas preferiblemente
dentro del intervalo que va desde aproximadamente 50% en
volumen hasta aproximadamente 100% en volumen de la mezcla.

Teniendo ahora presente la operación del proceso
20 de esta invención, puede apreciarse que ciertas caracterís-
ticas de los adsorbentes son sumamente deseables, si no
absolutamente necesarias, para el funcionamiento satisfac-
torio de un proceso de adsorción selectivo. Entre tales ca-
racterísticas se encuentran: capacidad adsorbente de cierto
25 volumen de componente de extracto por unidad de volumen del
adsorbente; adsorción selectiva de los componentes del ex-
tracto con respecto a un componente del refinado y al mate-
rial desorbente; y velocidades de adsorción y desorción su-
ficientemente rápidas de los componentes del extracto al y
30 del adsorbente.

1 La capacidad del adsorbente para adsorber un vo-
lumen especificado de uno o más componentes del extracto
es, por supuesto, una necesidad; sin tal capacidad, el ad-
sorbente es inútil para la separación por adsorción. Además,
5 cuando mayor es la capacidad del adsorbente para un compo-
nente del extracto, tanto mejor es el adsorbente. Un aumento
en la capacidad de un adsorbente particular hace posible re-
ducir la cantidad de adsorbente necesaria para separar el
componente del extracto contenido en un caudal de carga par-
10 ticular de mezcla de alimentación. Una reducción en la can-
tidad de adsorbente requerida para una separación específi-
ca por adsorción, reduce el coste del proceso de separación.
Es importante que la capacidad inicial satisfactoria del ad-
sorbente se mantenga durante el empleo real en el proceso
15 de separación a lo largo de una vida útil económicamente de-
seable.

 La segunda característica necesaria del adsorben-
te es la aptitud del adsorbente para separar componentes de
la alimentación; o, en otros términos, que el adsorbente po-
20 sea selectividad de adsorción, (B), para un componente en
comparación con otro componente. La selectividad relativa
puede expresarse no sólo para un componente de la alimenta-
ción en comparación con otro, sino que puede expresarse tam-
bién entre cualquier componente de la mezcla de alimentación
25 y el material desorbente. La selectividad, (B), como se uti-
liza a lo largo de esta memoria descriptiva, se define como
la proporción de los dos componentes de la fase adsorbida
dividida por la proporción de los mismos dos componentes en
la fase no adsorbida en las condiciones de equilibrio.

30 La selectividad relativa se representa por la Ecua-

1 ción 1 a continuación:

Ecuación 1

$$5 \text{ Selectividad} = (B) = \frac{\Delta \text{porcentaje en vol de C / porcentaje en vol de } \overline{D}_A}{\Delta \text{porcentaje en vol de C / porcentaje en vol de } \overline{D}_U}$$

10 donde C y D son dos componentes de la alimentación representados en porcentaje en volumen, y los subíndices A y U representan las fases adsorbida y no adsorbida, respectivamente. Las condiciones de equilibrio se determinan cuando la alimentación que pasa a través de un lecho de adsorbente no cambia de composición después de ponerse en contacto con el lecho de adsorbente. En otras palabras, cuando no tiene lugar transferencia alguna neta de materia entre las fases no adsorbida y

15 adsorbida.

Si la selectividad de dos componentes se aproxima 1,0, no existe adsorción preferencial alguna de un componente por el adsorbente con respecto al otro; ambos son adsorbidos (o no adsorbidos) en grados aproximadamente iguales

20 uno con respecto a otro. A medida que el valor (B) se hace menor o mayor que 1,0, existe una adsorción preferencial por el adsorbente para un componente con respecto al otro. Cuando se compara la selectividad por el adsorbente de un componente C con respecto a un componente D, un valor (B) ma-

25 yor que 1,0 indica la adsorción preferencial del componente C en el adsorbente. Un valor (B) menor que 1,0 indicaría que el componente D se adsorbe preferentemente, dejando una fase no adsorbida más rica en componente C y una fase adsorbida más rica en componente D. Para una eficiencia óptima, los ma-

30 teriales desorbentes deben tener una selectividad igual a apro-

1 ximadamente 1 o menor que 1 con respecto a todos los compo-
nentes del extracto, a fin de que todos los componentes del
extracto puedan ser extraídos como una clase y todos los com-
ponentes del refinado puedan ser rechazados netamente a la
5 corriente de refinado.

La tercera característica importante es la veloci-
dad de intercambio del componente del extracto del material
mezcla de alimentación o, en otras palabras, la velocidad
de desorción relativa del componente del extracto. Esta
10 característica está relacionada directamente con la canti-
dad de material desorbente que tiene que emplearse en el
proceso para recuperar el componente del extracto del adsor-
bente; velocidades de intercambio más rápidas reducen la
cantidad de material desorbente que se necesita para sepa-
15 rar el componente del extracto y, por esta razón, permiten
una reducción en el coste de operación del proceso. Con ve-
locidades de intercambio más rápidas, tiene que bombearse me-
nos material desorbente a través del proceso y separarse de
la corriente de extracto para su reutilización en el proce-
20 so.

Con objeto de ensayar diversos materiales adsor-
bentes y desorbentes con una mezcla de alimentación parti-
cular para medir las características del adsorbente referen-
tes a capacidad y selectividad de adsorción y velocidad de
25 intercambio, se emplea un aparato de ensayo dinámico. El
aparato está constituido por una cámara de adsorción de apro-
ximadamente 70 cm^3 de volumen, que tiene porciones de entra-
da y salida en extremos opuestos de la cámara. La cámara es-
tá alojada en un medio de control de temperatura y, además,
30 se utiliza equipo de control de presión para hacer funcionar

1 la cámara a una presión constante predeterminada. Un equipo de análisis cromatográfico puede estar conectado a la tubería de salida de la cámara, y puede utilizarse para analizar la corriente efluente que sale de la cámara de adsorción.

5 Se utiliza un ensayo de impulsos, realizado con empleo de este aparato y del procedimiento general siguiente, para determinar las selectividades y otros datos para diversos sistemas de adsorción. Se llena el adsorbente hasta alcanzar el equilibrio con un desorbente particular haciendo pasar el material desorbente a través de la cámara de ad-
10 sorción. En un momento oportuno, se inyecta durante un periodo de varios minutos un impulso de alimentación que contiene concentraciones conocidas de un trazador parafínico no adsorbido (n-nonano, por ejemplo) y de los isómeros aromáticos C_8 particulares, diluido todo ello en el desorbente.
15 Se reanuda el flujo de desorbente, y el trazador y los isómeros aromáticos se eluyen como en una operación cromatográfica líquido-sólido. El efluente puede analizarse por medio de un equipo cromatográfico en línea, y revelarse así el
20 trazado de las envolventes de los picos de los componentes correspondientes. Alternativamente, se pueden recoger periódicamente muestras de efluente y pueden analizarse más tarde separadamente por cromatografía de gases.

25 A partir de la información procedente de las curvas cromatográficas, puede evaluarse la eficiencia del adsorbente en términos de índice de capacidad para un componente de extracto, selectividad para un isómero con respecto al otro, y velocidad de desorción del componente del extracto por el desorbente. El índice de capacidad puede caracterizarse por la distancia entre el centro de la envolven-
30

1 te del pico del isómero adsorbido selectivamente y la en-
volvente del pico del componente trazador o algún otro pun-
to de referencia conocido. Se expresa en términos del vo-
lumen en centímetros cúbicos de desorbente bombeado duran-
5 te este intervalo de tiempo. La selectividad, (B), para un
componente del extracto con respecto a un componente del re-
finado, puede caracterizarse por la proporción de la dis-
tancia entre el centro de la envolvente del pico del compo-
nente de extracto y la envolvente del pico del trazador (u
10 otro punto de referencia) a la distancia correspondiente en-
tre el centro de la envolvente del pico del componente del
refinado y la envolvente del pico del trazador. La veloci-
dad de intercambio de un componente de extracto con el desor-
bente puede caracterizarse generalmente por la anchura de
15 las envolventes de los picos para intensidad media. Cuanto
más estrecha es la anchura del pico, tanto mayor es la ve-
locidad de desorción. La velocidad de desorción puede ca-
racterizarse también por la distancia entre el centro de la
envolvente del pico del trazador y la desaparición de un
20 componente de extracto que acaba de ser desorbido. Esta dis-
tancia es también el volumen de desorbente bombeado durante
este intervalo de tiempo.

Con el fin de evaluar adicionalmente los sistemas
adsorbentes que parezcan prometedores y trasladar este tipo
25 de datos a un proceso de separación práctico, se requiere
el ensayo real del sistema óptimo en un dispositivo de contac-
to líquido-sólido continuo en contracorriente. Los principios
generales de operación de un tal dispositivo han sido descri-
tos con anterioridad y se encuentran en la Patente de los
30 EE.UU. 2.985.589. Un aparato específico en escala de labora-

1 torio que utiliza estos principios, se describe en la Patente de los EE.UU. 3.706.812.

La posibilidad de separar el etilbenceno a partir de una mezcla de alimentación que comprende etilbenceno y una pluralidad de xilenos isómeros por adsorción selectiva de los isómeros de xileno en el adsorbente particular que se describe aquí, que se demostró por los resultados del ensayo de impulsos, fue confirmada por ensayos continuos en el aparato de escala laboratorio.

10 Es bien sabido que los adsorbentes que comprenden las zeolitas con estructura de tipo X y con estructura de tipo Y pueden utilizarse en ciertos procedimientos de separación por adsorción. Estas zeolitas se describen y definen en las Patentes de los EE.UU. 2.882.244 y 3.120.007, respectivamente. Los términos "con estructura de tipo X" y "con estructura de tipo Y", tal como se utilizan aquí, incluirán todas aquellas zeolitas que tengan estructuras generales tales como las que se representan en las dos patentes citadas arriba.

20 Para el proceso particular de separación de esta invención en que el etilbenceno ha de recuperarse con pureza elevada como un componente del refinado, es necesario que el adsorbente zeolítico posea selectividad para todos los isómeros de xileno con respecto al etilbenceno a fin de que el etilbenceno sea rechazado en lugar de ser adsorbido por el adsorbente. Si bien la separación es teóricamente posible cuando todas las selectividades de los xilenos con respecto al etilbenceno son mayores que 1, se prefiere que tales selectividades sean como mínimo iguales a 2. Como sucede con la volatilidad relativa, cuanto mayor es la selecti-

25

30

1 vidad, tanto más fácil es de realizar la separación. Mayo-
res selectividades permiten el empleo de una cantidad menor
de adsorbente. Además, las selectividades para los tres xile-
5 nos con respecto al etilbenceno deberían ser todas ellas
aproximadamente iguales, para permitir la extracción de los
xilenos netamente como una clase. Para separar el etilbence-
no en condiciones de alta pureza y con altas recuperaciones,
en especial cuando la concentración de etilbenceno en la
alimentación es menor que o aproximadamente igual que la
10 de para-xileno, es también necesario que el adsorbente posea
selectividades para la totalidad de los xilenos isómeros
con respecto al etilbenceno que sean mayores que la selec-
tividad del material desorbente deseado con respecto al
etilbenceno. Si bien el efecto perjudicial (menores recupe-
15 raciones o rendimientos de etilbenceno) de un material de-
sorbente fuertemente retenido se reduce sustancialmente o
se elimina si la concentración de etilbenceno es mayor que
la de para-xileno, es deseable que el proceso sea capaz de
separar el etilbenceno en condiciones de alta pureza y con
20 una recuperación elevada a partir de una diversidad de alimen-
taciones posibles.

Se ha encontrado que, para el proceso de esta in-
vención, adsorbentes que comprenden zeolitas de tipo X ó Y
intercambiadas con estroncio o intercambiadas con estroncio
25 y potasio, satisfacen estos requerimientos de selectividad
y los restantes requerimientos previamente expuestos para
los adsorbentes. El adsorbente empleado en el presente pro-
ceso comprenderá típicamente zeolita de tipo X ó Y intercam-
biada con estroncio o intercambiada con estroncio y potasio,
30 en concentraciones comprendidas generalmente entre 75% en pe-

1 so y 98% en peso del adsorbente basado en una composición
exenta de materias volátiles. El material restante en el
adsorbente comprenderá generalmente sílice o alúmina amor-
fas, o ambas, presentes en mezcla íntima con el material
5 zeolítico para contribuir a la conformación de la zeolita
en partículas del tamaño deseado. Este material amorfo
puede ser una consecuencia del proceso de fabricación de
la zeolita de tipo X ó Y (por ejemplo, debido a la purifi-
cación intencionalmente incompleta de la zeolita durante
10 su fabricación), o bien puede añadirse a la zeolita rela-
tivamente pura para contribuir a conformar la zeolita en
partículas tales como cuerpos extruidos, agregados, table-
tas, píldoras, o macrosferas. El adsorbente para el pre-
sente proceso estará constituido preferentemente por par-
15 tículas más pequeñas, comprendidas dentro del intervalo de
tamaños de partícula de 0,84 a 0,42 mm, las cuales se pue-
den producir por molienda y tamizado de las partículas ma-
yores antes mencionadas.

20 Se pueden preparar adsorbentes adecuados por in-
tercambio iónico de zeolitas sódicas de tipo X o de tipo
Y hasta alcanzar el contenido deseado de estroncio o de
estroncio y potasio. Una zeolita comercialmente asequible
de la Linde Company, Tonawanda, Nueva York, bajo la deno-
minación comercial de "Tamiz Molecular 13X" puede, por
25 ejemplo, someterse a intercambio iónico para producir un
adsorbente adecuado.

30 Si bien un adsorbente que comprenda una zeolita
de tipo X ó Y que haya sido sometida parcialmente a inter-
cambio con estroncio o con estroncio y potasio puede ser em-
pleado en el presente proceso, se ha encontrado que se pre-

1 fiere emplear adsorbentes que comprenden zeolitas de tipo
X ó Y intercambiadas de modo esencialmente completo con
estroncio o intercambiadas de modo esencialmente completo
con estroncio y potasio. Se considera aquí que una zeolita
5 de tipo X ó Y está intercambiada de modo esencialmente
completo cuando el contenido residual de sodio de la zeo-
lita, expresado como Na_2O , es menor que aproximadamente
2,0% en peso. Cuando la zeolita está intercambiada con es-
troncio de este modo, el contenido de estroncio será ge-
10 neralmente de aproximadamente 20 a 27% en peso de SrO .

Cuando la zeolita está intercambiada con estron-
cio y potasio, entonces, además del grado de completamiento
del intercambio iónico, pueden variarse también las concen-
traciones de los cationes individuales introducidos por in-
15 tercambio en la zeolita. En el proceso de esta invención,
se ha encontrado que cantidades relativamente pequeñas
de potasio en la zeolita mejoran las velocidades de trans-
ferencia y producen un adsorbente más uniformemente selec-
tivo para los tres xilenos con respecto al etilbenceno,
20 permitiendo así que la totalidad de los xilenos sea extraí-
da netamente como una clase sin producción de colas de nin-
guno de los isómeros durante la desorción en el producto
etilbenceno. Las cantidades relativas de estroncio a pota-
sio pueden caracterizarse óptimamente por la proporción en
25 peso de estroncio a potasio presentes en el adsorbente. Tí-
picamente, las proporciones en peso de estroncio a potasio
presentes en el adsorbente pueden variar desde 1 a 275. En
esta amplia gama, el porcentaje en peso de potasio en el ad-
sorbente será típicamente de 0,1 a 10% en peso de K_2O , y el
30 de estroncio en el adsorbente será de 20 a 27% en peso de

1 SrO. Más preferiblemente, sin embargo, la proporción en pe-
so de estroncio a potasio estará comprendida dentro del in-
tervalo de 1 a 100. Un intervalo especialmente preferido es
5 una proporción en peso de estroncio a potasio de 5 a 50,
siendo más preferido todavía un intervalo de 5 a 25.

En el proceso de esta invención, se ha encontra-
do adicionalmente que la cantidad de agua presente en el ad-
sorbente, determinada por la pérdida por calcinación (LOI)
a cierta temperatura, puede ser importante para la eficien-
10 cia del adsorbente. Esto es especialmente cierto en el caso
de adsorbentes intercambiados con estroncio. Cuando el ad-
sorbente contiene también potasio en las cantidades descri-
tas arriba, la cantidad de agua presente en el adsorbente
no es tan crítica. El efecto del agua sobre la eficiencia
15 del adsorbente se muestra en la Tabla 2 a continuación

Tabla 2

Efecto del contenido de agua y el contenido de
potasio del adsorbente sobre la eficien-
cia del adsorbente

| 20 | Adsorbente | A | B | C | D | E | F | G |
|----|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | K ₂ O, % peso | 0 | 0 | 0 | 0 | 4,4 | 4,4 | 4,4 |
| | LOI a 500°C | 0 | 1 | 3 | 4 | 0 | 1 | 2 |
| | Ensayo de Impul- sos N.º | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| | Selectividades: | | | | | | | |
| | p/e | 1,93 | 2,35 | 2,32 | 2,06 | 2,08 | 2,34 | 2,18 |
| 25 | m/e | 3,20 | 3,18 | 2,90 | 2,71 | 2,96 | 2,70 | 2,45 |
| | o/e | 2,55 | 2,35 | 2,32 | 2,24 | 2,21 | 2,19 | 2,04 |
| | Anchura de la envolvente del pico de m-xile- no, cm ³ | 13,7 | 15,3 | 13,1 | 11,2 | 13,3 | 13,4 | 12,5 |

1 La Tabla 2 muestra los resultados de siete ensa-
yos de impulsos realizados sobre los adsorbentes A a G. Los
adsorbentes A, B, C y D eran porciones de un adsorbente
preparado intercambiando de modo esencialmente completo ta-
5 mices moleculares 13X con estroncio. Los adsorbentes E, F
y G se prepararon intercambiando con potasio el adsorbente
intercambiado con estroncio hasta un contenido de K_2O de
4,4% en peso. Los adsorbentes recién preparados tenían apro-
ximadamente un intervalo de tamaños de partícula de 0,84 a
10 0,42 mm y se secaron hasta esencialmente 0% en peso de pér-
dida por calcinación (LOI) a 500°C. Las porciones de los
adsorbentes B, C, D, F y G se rehidrataron a los contenidos
de agua que se muestran haciendo pasar nitrógeno húmedo a
15 través de lechos de las porciones de adsorbente particula-
res; los adsorbentes A y E no contenían esencialmente nada
de agua, determinada por el ensayo de LOI a 500°C.

El aparato de ensayo era una cámara adsorbente que
contenía aproximadamente 70 cm³ de cada adsorbente y que es-
20 taba alojada en el interior de un medio de temperatura con-
trolada con el fin de mantener operaciones esencialmente
isotermas en la columna. Para cada ensayo de impulsos se
mantuvo la columna a una temperatura de 150°C y una presión
de 8 atmósferas para mantener operaciones en fase líquida.
Un equipo de análisis por cromatografía de gases se conectó
25 a la corriente efluente de la columna con objeto de deter-
minar la composición del material efluente a intervalos de
tiempo dados. La mezcla de alimentación empleada para cada
ensayo contenía 5% en volumen de cada uno de los compuestos
etilbenceno, para-xileno, meta-xileno, orto-xileno, y n-nona
30 no (utilizado como trazador) y 75% en vol de tolueno. El ma-

1 terial desorbente era tolueno. Las operaciones que tuvieron
lugar para cada ensayo fueron como sigue. El material desor-
bente se hizo pasar continuamente a una velocidad espacial
horaria del líquido (LHSV) de 1,0, lo que equivalía a un
5 caudal de alimentación de desorbente de aproximadamente
1,7 cm³ por minuto. En un intervalo de tiempo oportuno se
interrumpió el paso de desorbente y se hizo pasar la mezcla
de alimentación durante un intervalo de 10 minutos a LHSV
de 1. Se reanudó luego el paso de la corriente de desorben-
10 te a LHSV de 1 y se continuó haciéndola pasar a través de
la columna de adsorbente hasta que la totalidad de los aro-
máticos C₈ se habían eluido de la columna, lo que se deter-
minó observando el cromatograma generado por el material
efluente que salía de la columna de adsorción. La secuencia
15 de operaciones tiene usualmente una duración de 1 hora apro-
ximadamente. El impulso durante 10 minutos de alimentación
y la desorción subsiguiente se puede repetir en secuencia
tan a menudo como se desee. A partir de la información dedu-
cida del trazado cromatográfico se calcularon las selecti-
20 vidades de los adsorbentes para los xilenos isómeros con
respecto al etilbenceno (p/e, m/e, y o/e) y la anchura del
pico de la envolvente para el meta-xileno, por los métodos
previamente descritos, para cada ensayo de impulsos.

Los resultados del ensayo 1 con el adsorbente A que
25 contenía 0% en peso de K₂O y 0% en peso de LOI a 500°C mues-
tran una amplia diferencia entre la selectividad m/e (3,20)
y la selectividad p/e (1,39), indicativa de que el meta-xile-
no tenderá a desorberse con más dificultad que el para-xile-
no o el orto-xileno, y puede exhibir por tanto tendencia a
30 "salir en forma de colas" en la corriente de refinado que con-

1 tiene el etilbenceno, reduciendo así la pureza del etilben-
ceno. La diferencia disminuye con el contenido de agua
creciente, y se obtuvieron las selectividades más uniformes
para los ensayos 3 y 4 con un contenido de agua en el adsor-
5 bente comprendido entre 3 y 4% en peso. Con este contenido
en agua, el adsorbente es más uniformemente selectivo para
los tres xilenos con respecto al etilbenceno, permitiendo
así que la totalidad de los xilenos se extraigan netamente
como una clase sin formación alguna de "colas" de ninguno
10 de los isómeros de xileno en el producto etilbenceno. Las
velocidades de transferencia más rápidas para el nivel de 3
a 4% en peso se indican también por las menores anchuras de
envolvente de los picos de meta-xileno obtenidas en los en-
sayos 3 y 4. Los resultados del ensayo 5 con el adsorbente
15 E que contenía 4,4% en peso de K_2O y 0% en peso de LOI a
500°C, y para el ensayo 6 con el adsorbente F que contenía
4,4% en peso de K_2O y 1% en peso de LOI a 500°C exhiben di-
ferencias más estrechas entre la selectividad m/e y la selec-
tividad p/e que los de los ensayos 1 y 2 con adsorbentes que
20 tenían el mismo contenido de agua pero que no contenían can-
tidad alguna de potasio. Se obtuvieron las selectividades
más uniformes para los ensayos 6 y 7 con un contenido de
agua en el adsorbente comprendido entre 1 y 2% en peso de
LOI a 500°C. Además, la diferencia entre las selectividades
25 m/e y p/e era más pequeña para estos ensayos con los adsor-
bentes F y G que tenían contenidos de agua de 1 y 2% en
peso de LOI a 500°C que para los ensayos 3 y 4 con los ad-
sorbentes C y D que tenían contenidos mayores de agua, de 3
y 4% en peso de LOI a 500°C respectivamente. Una comparación
30 de las selectividades encontradas para el ensayo 5 con las

1 del ensayo 1 muestra que incluso si se dejase que el conte-
nido de agua de un adsorbente que comprende zeolita inter-
cambiada con Sr y K que contiene 1-2% en peso de LOI a 500°C
disminuyera a aproximadamente 0% en peso de LOI, la eficien-
5 cia del adsorbente es mejor que si se dejase que el conteni-
do de agua de un adsorbente que comprende una zeolita inter-
cambiada con Sr disminuyera análogamente a aproximadamente
0% en peso de LOI. Así, los datos ilustran que un adsorbente
que comprende zeolita intercambiada con estroncio y po-
10 tasio es más uniformemente selectivo para los tres xilenos
isómeros a un contenido de agua más bajo que un adsorbente
que comprenda una zeolita intercambiada con estroncio, y que
el contenido de agua no es tan crítico para la eficiencia
aceptable del adsorbente como lo es para un adsorbente que
15 comprende una zeolita intercambiada con estroncio.

Aunque se puede utilizar en el presente proceso el
adsorbente que comprende zeolita X ó Y intercambiada con
estroncio y potasio que tiene un contenido de agua de esen-
cialmente 0% en peso de LOI a 500°C, se prefiere que el con-
20 tenido de agua en el adsorbente sea detectado y controlado
para lograr una eficiencia óptima del adsorbente. Esto es
especialmente cierto para un proceso en escala comercial
que contiene una gran cantidad de adsorbente y que permanece
en servicio durante largos períodos de tiempo. El contenido
25 de agua en el adsorbente se ajustará inicialmente al nivel
deseado como parte del método de fabricación, o puede ajus-
tarse después de ser cargado en las cámaras antes que se
inicie la operación del proceso real. Después de ello, pue-
de controlarse el contenido de agua inicial conocido de la
30 zeolita tomando muestras de las corrientes de entraña (ali-

1 mentación y material desorbente) y las corrientes de pro-
ducción (extracto y refinado), y analizándolas respecto
a su contenido de agua por métodos bien conocidos en las
industrias del petróleo y petroquímica. El contenido de agua
5 del adsorbente puede calcularse luego por un balance de
agua. Si el contenido de agua es demasiado bajo, puede aumen-
tarse por adición de agua al adsorbente bien sea sobre una
base intermitente o más preferiblemente sobre una base con-
tinua por sí misma o en mezcla con alimentación o con mate-
10 rial desorbente. Si el contenido de agua es demasiado alto,
haciendo pasar el material desorbente o la alimentación, o
ambos, a través de un secador, y dejando que las corrientes
de producción lleven algo de agua, se reducirá ésta al in-
tervalo apropiado.

15 EJEMPLO I

Este ejemplo ilustra la razón por la cual el pro-
ceso de la presente invención puede producir altos rendi-
mientos de etilbenceno de alta pureza para cualquier concen-
tración de etilbenceno en la alimentación. En este ejemplo
20 se llevaron a cabo ensayos de impulsos con un adsorbente que
comprendía zeolita de tipo X intercambiada con calcio (Ca-X)
y con un adsorbente que comprendía zeolita de tipo X inter-
cambiada con estroncio (Sr-X) y zeolita de tipo X intercam-
biada con estroncio y potasio (Sr-K-X) utilizando el aparato
25 para el ensayo de impulsos, el procedimiento, la alimenta-
ción, y el material desorbente previamente descritos. Los
adsorbentes Sr-X y Sr-K-X se prepararon a partir de Tamices
Moleculares 13X de Linde. El adsorbente Ca-X era un Tamiz
Molecular Linde 10X. Las selectividades para los tres xilenos
30 isómeros (p, m, y o) y para el tolueno con respecto al etil

benceno, se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Selectividades Comparativas para los Adsorbentes
Ca-X, Sr-X y Sr-K-X

| Adsorbente | Ca-X | Sr-X | Sr-K-X |
|-----------------|------|------|--------|
| Selectividades: | | | |
| p/e | 2,27 | 2,32 | 3,32 |
| m/e | 3,57 | 2,92 | 2,92 |
| o/e | 2,97 | 2,35 | 2,35 |
| Tolueno/e | 2,61 | 1,82 | 1,82 |

Los datos indican que para el adsorbente Ca-X la selectividad tolueno/e es mayor que la selectividad p/e y menor que las selectividades m/e y o/e, pero que para los adsorbentes Sr-X y Sr-K-X la selectividad tolueno/e es menor que la selectividad p/e o que la selectividad para cualquier otro xileno. Así, los adsorbentes Sr-X y Sr-K-X, en contraste con el adsorbente Ca-X, permitirán la adsorción y desorción netas de la totalidad de los xilenos como clase.

EJEMPLO II

Este ejemplo ilustra la aptitud del presente proceso cuando se opera de acuerdo con su realización preferida en un tipo de operación en contra-corriente de lecho móvil simulado continuo, para separar etilbenceno en condiciones de alta pureza y con una recuperación elevada a partir de una alimentación que contiene etilbenceno en una concentración igual o menor que la del para-xileno.

El ejemplo presenta los resultados de ensayo obtenidos con los adsorbentes Ca-X, Sr-X, y Sr-K-X en un aparato de ensayo en escala de instalación piloto conocido como una unidad "carrusel", descrito en detalle en la Paten-

1 te de los EE.UU. 3.706.816. En resumen, el aparato consis-
te esencialmente en 24 cámaras de adsorbente conectadas
en serie que tienen aproximadamente 44 cm^3 de volumen cada
una. El volumen total de cámaras del aparato es aproxima-
5 damente $1,056 \text{ cm}^3$. Las cámaras de adsorbente individuales
están conectadas en serie unas con otras por medio de tu-
berías de conexión de diámetro relativamente pequeño, y con
una válvula de tipo rotativo por medio de otras tuberías.
La válvula tiene orificios de entrada y salida que dirigen
10 el flujo de alimentación y material desorbente a las cáma-
ras y retiran de las mismas las corrientes de extracto y
de refinado. Manipulando la válvula rotativa y manteniendo
diferencias de presión y caudales dados a través de las di-
versas tuberías de entrada y salida en/de la serie de cáma-
15 ras, se produce un flujo en contra-corriente simulado. El
adsorbente permanece estacionario mientras que el fluido
fluye a lo largo de las cámaras conectadas en serie de tal ma-
nera que cuando se observa desde cualquier posición en el
interior de las cámaras de adsorbente existe un flujo esta-
20 cionario en contracorriente. El movimiento de la válvula ro-
tativa se hace según un modo de desplazamiento periódico para
permitir que tenga lugar una nueva operación en los lechos
de adsorbente localizados entre los orificios activos de en-
trada y salida de la válvula rotativa. Conectadas a la vál-
25 vula rotativa existen tuberías de entrada y de salida por
las cuales los fluidos entran en el flujo del proceso y sa-
len del mismo. La válvula rotativa contiene una tubería de
entrada de alimentación a cuyo través pasa una mezcla de ali-
mentación que contiene etilbenceno e isómeros de xileno,
30 una tubería de salida de corriente de extracto a cuyo tra-

1 véis pasa material desorbente en mezcla con los xilenos isó-
meros, una tubería de entrada de material desorbente a cuyo
través pasa el material desorbente, y una tubería de salida
de corriente de refinado a través de la cual pasa etilbence-
5 no en mezcla con material desorbente. Adicionalmente, se
utiliza una tubería de entrada de material de lavado para
dar paso a un material de lavado con el fin de arrastrar por
lavado componentes de la alimentación de aquellas tuberías
que hubiesen contenido previamente material de alimentación
10 y que subsiguientemente vayan a contener la corriente de
refinado o de extracto. El material de lavado empleado es
material desorbente que abandona luego el aparato como par-
te de la corriente de extracto y la corriente de refinado.

La temperatura y la presión de funcionamiento du-
15 rante los ensayos eran 150°C y 11 atmósferas, respectivamen-
te. El material desorbente utilizado era tolueno. Se utili-
zaron cuatro materiales de alimentación, dos de los cuales
tenían concentraciones de etilbenceno considerablemente ma-
yores que las concentraciones de para-xileno, mientras que
20 los otros dos tenían concentraciones de etilbenceno aproxi-
madamente iguales o menores que las concentraciones de para-
-xileno. Los análisis de los materiales de alimentación uti-
lizados se muestran en la Tabla 4 a continuación.

El adsorbente que comprendía zeolita de tipo X in-
25 tercambiada con Ca era un Tamiz Molecular Linde 10X cuyo
intervalo de tamaños de partícula era aproximadamente 0,84
a 0,42 mm. El tamaño de partícula varía con la malla. El ad-
sorbente que comprendía zeolita de tipo X intercambiada con
Sr se preparó a partir de Tamices Moleculares Linde 13X de
30 la manera siguiente. Una muestra de 2,1 litros de Tamices Mo-

1 leculares Linde 13X de intervalo de tamaños de partícula
aproximadamente 0,84 a 0,42 mm se prehumedeció y se lavó
con 5 litros de agua a 60°C. El intercambio de iones se rea-
lizó bombeando 62 litros de una solución 0,075 M de Sr^{++}
5 en dirección ascendente a un caudal de 1,3 litros/hora y a
60°C. Los volúmenes vacíos se lavaron en dirección descen-
dente con 2 litros de agua desionizada a 25°C, seguidos por
un lavado en dirección ascendente durante 2 horas a 2 litros
/hora y 45°C. Después de un secado superficial del material
10 intercambiado, el adsorbente se secó adicionalmente en un
horno de mufla, comenzando a 25°C y elevándose la tempera-
tura a 500°C en media hora. Se continuó el secado a 500°C
durante media hora. El análisis del adsorbente arrojó 40,85%
 SiO_2 , 29,74% Al_2O_3 , 0,98% Na_2O , y 25,8% SrO , todos ellos en
15 peso. Sobre la base del análisis de alúmina, el adsorbente
estaba intercambiado en un 90,8% en moles. El adsorbente que
comprendía zeolita de tipo X intercambiada con Sr y K se
preparó a partir de Tamices Moleculares Linde 13X de la ma-
nera siguiente. Una muestra de 1,0 litros del material in-
20 tercambiado con Sr que se había preparado de acuerdo con el
método descrito arriba se sometió a intercambio iónico con
potasio recirculando 5 litros de solución 0,248 M de K^+ a
un caudal de 2 litros por hora sobre la muestra a 50°C du-
rante 40 horas. Los volúmenes vacíos se lavaron en direc-
25 ción descendente con 2 litros de agua desionizada a 25°C,
seguidos por lavado ascendente con 2 litros de agua desioni-
zada en 1 hora y otros 2 litros en 2 horas, todo ello a 60°C.
Después de un secado superficial del material intercambiado,
el adsorbente se secó adicionalmente en un horno de mufla
30 comenzando a 25°C y elevando la temperatura a 500°C en media

1 hora. Se continuó el secado a 500°C durante media hora. El
análisis del adsorbente arrojó 42,63% en peso de SiO_2 ,
29,16% en peso de Al_2O_3 , 1,04% en peso de Na_2O , 21,10%
5 en peso de SrO , y 4,40% en peso de K_2O . Sobre la base del
análisis de alúmina, el adsorbente estaba intercambiado
en un 91,8% en moles. El aparato se cargó primeramente con
el adsorbente Ca-X, a continuación con el adsorbente Sr-X,
y finalmente con el adsorbente Sr-K-X. Después de cada car-
ga, se secaron luego los adsorbentes durante 20 horas con
10 2,5 moles-gramo/hora de tolueno en fase de vapor a 150°C
y a la presión atmosférica. Después del secado, el adsor-
bente se rehidrató a contenidos de agua conocidos haciendo
pasar nitrógeno húmedo procedente de un borboteador de agua
sobre los lechos de adsorbente.

15 Se realizaron dos ensayos con cada adsorbente,
uno de ellos con una alimentación que tenía una concentra-
ción relativamente alta de etilbenceno con respecto a para-
xileno, y el otro con una concentración relativamente baja
de etilbenceno. Los seis ensayos, realizados en condiciones
20 continuas en estado estacionario, se realizaron para deter-
minar la pureza de etilbenceno y las relaciones de recupe-
ración alcanzables con el material de alimentación que te-
nía concentraciones de etilbenceno relativamente alta y
baja. La "recuperación" se determina calculando la cantidad
25 de etilbenceno que se pierde en la corriente de extracto,
determinando esta cantidad como porcentaje del etilbenceno
introducido como alimentación en el proceso, y restando este
porcentaje del 100 por ciento. La recuperación representa,
por tanto, el porcentaje del etilbenceno alimentado al proce-
30 so que no se pierde en la corriente de extracto. La distri-

1 bución de los aromáticos C₈ en la alimentación, extracto
y refinado, se determinó por cromatografía de gases. Los
resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 4 a con-
tinuación.

5

Tabla 4

Resultados de los Ensayos Carrusel

| Ensayo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|------|------|------|------|--------|--------|
| 10 Adsorbente | Ca-X | Ca-X | Sr-X | Sr-X | Sr-K-X | Sr-K-X |
| <u>Alimentación:</u> | | | | | | |
| Distribución de aromáticos C ₈ | | | | | | |
| 15 e, % vol. | 32,0 | 20,0 | 29,2 | 17,0 | 21,6 | 19,3 |
| p, % vol. | 14,3 | 20,5 | 18,0 | 20,9 | 16,8 | 19,7 |
| m, % vol. | 33,3 | 44,2 | 39,8 | 47,4 | 47,2 | 46,0 |
| o, % vol. | 20,4 | 15,3 | 13,0 | 14,7 | 14,4 | 15,0 |
| <u>Corriente de Extracto:</u> | | | | | | |
| Distribución de aromáticos C ₈ | | | | | | |
| 20 e, % vol. | 2,8 | 12,4 | 0,7 | 0,1 | 0,1 | 0,3 |
| p, % vol. | 19,7 | 22,2 | 23,0 | 22,1 | 28,2 | 26,3 |
| m, % vol. | 48,1 | 49,9 | 59,3 | 60,8 | 52,2 | 64,9 |
| o, % vol. | 29,4 | 15,5 | 17,0 | 17,0 | 19,5 | 20,5 |
| <u>Corriente de Refinado:</u> | | | | | | |
| Distribución de aromáticos C ₈ | | | | | | |
| 25 e, % vol. | 98,2 | 98,7 | 98,2 | 97,5 | 99,2 | 99,7 |
| p, % vol. | Tr | 0,4 | 0,6 | 0,2 | 0,2 | Tr |
| m, % vol. | 0,3 | 0,8 | 0,8 | 2,1 | 0,4 | 0,3 |
| o, % vol. | 1,5 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | Tr |
| Recuperación de etilbenceno en el refinado, % | | | | | | |
| | 98,6 | 34,1 | 98,0 | 99,0 | 99,0 | 99,0 |

30

1 En el ensayo 1, el etilbenceno se separó con alta
pureza (98,2% en volumen) y con una recuperación también
alta (98,6%). El efecto perjudicial del material desorben-
te tolueno fuertemente retenido se eliminó esencialmente en
5 este ensayo debido a que el etilbenceno se encuentra en una
concentración bastante alta en la alimentación. La pérdida
de etilbenceno en el extracto se muestra por los resulta-
dos del ensayo 2, en el que se utilizó una alimentación que
contenía una concentración de etilbenceno menor que la de
10 para-xileno. Aunque la pureza fue alta (98,7% vol), la recu-
peración fue muy baja 34,1%. En los ensayos 3 y 4 con el ad-
sorbente Sr-X y los ensayos 5 y 6 con el adsorbente Sr-K-X,
por otra parte, el etilbenceno se separó con alta pureza y
recuperación también alta, tanto para las alimentaciones
15 que contenían concentración alta de etilbenceno como para
las de baja concentración del mismo.

20

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de Invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención, en España, son los que se recogen en las reivin-
dicaciones siguientes:

30 1ª.- Un procedimiento para separar el etilbenceno
de una mezcla de alimentación que comprende etilbenceno y
una pluralidad de isómeros de xileno, procedimiento que

1 comprende poner en contacto en condiciones de adsorción dicha mezcla con un adsorbente que comprende zeolita de tipo X o de tipo Y intercambiada con estroncio, adsorber selectivamente dichos isómeros de xileno con exclusión sustan-
5 cial de etilbenceno, y recuperar después de ello el etilbenceno en condiciones de alta pureza.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que dicho adsorbente comprende zeolita de tipo X o de tipo Y intercambiada con estroncio y potasio.

10 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el que la proporción en peso de estroncio a potasio está comprendida entre 1 y 275.

15 4ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª en el que dicha zeolita está intercambiada de modo esencialmente completo con estroncio o con estroncio y potasio.

20 5ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª en el que dicho adsorbente contiene desde aproximadamente 0 a aproximadamente 4% en peso de agua determinado por la pérdida por calcinación a 500°C.

6ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª en el que dicha mezcla de alimentación contiene para-xileno, meta-xileno, y orto-xileno.

25 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª en el que la concentración de orto-xileno en dicha mezcla de alimentación es menor que la concentración de para-xileno o meta-xileno.

30 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª en el que la concentración de para-xileno en dicha mezcla de alimentación es menor que las concentraciones de orto-xileno

1 o de meta-xileno.

5 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª en el que las concentraciones de orto-xileno y para-xileno en dicha mezcla de alimentación son cada una de ellas menores que la concentración de meta-xileno.

10ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª en el que dicha mezcla de alimentación contiene dos isómeros de xileno.

10 11ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª que incluye las etapas de separar del adsorbente una corriente de refinado que comprende etil benceno, poner en contacto el adsorbente en condiciones de desorción con un material desorbente para efectuar la separación de los xilenos isómeros, y retirar del adsorbente
15 una corriente de extracto que comprende dichos xilenos isómeros.

20 12ª.- El procedimiento de la reivindicación 11ª en el que dicho material desorbente tiene un punto de ebullición medio sustancialmente diferente del de la mezcla de alimentación.

13ª.- El procedimiento de la reivindicación 11ª en el que dicho material desorbente comprende tolueno.

25 14ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª en el que dichas condiciones de adsorción y condiciones de desorción incluyen una temperatura comprendida dentro del intervalo de 21º a 232ºC y una presión comprendida dentro del intervalo de 1 a 35 atmósferas.

15ª.- El procedimiento de la reivindicación 14ª, que se efectúa en fase líquida.

30 16ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR EL ETILBENCENO

1 DE UNA MEZCLA DE ALIMENTACION"

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

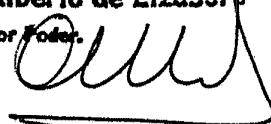
5 Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 04.AGO.1976

P.A.

10

Alberto de Eizaburu
Por Poder.



15

20

25

IAG/

30