

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 634**

51 Int. Cl.:

C07C 7/13

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2007** **E 07022643 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017** **EP 1930307**

54 Título: **Separación de hidrocarburos**

30 Prioridad:

06.12.2006 DK 200601604

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

26.06.2017

73 Titular/es:

HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)

Haldor Topsøes Allé 1

2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

MUNE, PETER, JAKOB;

ANDERSEN, SIMON, IVAR y

LEERSKOV, ANNETTE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 619 634 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Separación de hidrocarburos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la separación de compuestos que tienen temperaturas de ebullición similares. En particular, la invención se refiere a la separación de compuestos de temperaturas de ebullición similares en isómeros de hidrocarburo, más particularmente a la separación de alcanos mono- y/o multi-ramificados y alcanos cíclicos de alcanos normales en mezclas de isómero C_7 tales como la separación de n- C_7 de metilciclohexano (MCH).

Antecedentes de la invención

15 La retirada eficaz de isómeros de cadena lineal de bajo octanaje, es decir, alcanos normales, de mezclas de isómeros es una etapa importante en la generación de mezclas de alto octanaje para su uso en combinaciones de gasolina, así como para la eficacia de procesos de isomerización catalítica. Se han descrito varios procesos que tratan esta cuestión, la mayoría de ellos relacionados completamente con mezclas de isómeros C_5/C_6 .

20 El documento US 2 958 714 describe un proceso cíclico, en que un constituyente se adsorbe en un adsorbente sólido, y posteriormente se desorbe por la adición de un desorbente en un proceso cíclico.

La patente de Estados Unidos n.º 4.956.521 describe el uso de diferentes lechos de adsorbente con diferentes zeolitas específicas para la retirada de n-alcanos y de alcanos mono-ramificados de isómeros C_5/C_6 .

25 La patente de Estados Unidos n.º 6.069.289 describe un proceso para separar alcanos multi-metil-ramificados, que son compuestos de alto octanaje del efluente de un reactor de isomerización usando un único adsorbente en un lecho móvil y dos desorbentes de diferentes capacidades de desorción. El adsorbente puede ser silicalita, ferrierita, zeolita Beta, MAPO-31, SAPO-31, SAPO-11 y zeolita X y de zeolita Y con intercambio de iones con cationes.

30 La patente de Estados Unidos n.º 6.353.144 describe un proceso para separar isómeros de una mezcla de isómeros C_5-C_8 inyectando la mezcla de isómeros en una zona de separación cromatográfica que contiene un adsorbente de zeolita alternativamente con un eluyente que posibilita que los diferentes compuestos adsorbidos de la mezcla de isómeros se desorban.

35 La patente de Estados Unidos n.º 7.037.422 describe un proceso para separar el compuesto de alto octanaje nafta de una mezcla de isómeros de alcanos C_5 y C_6 poniendo en contacto la mezcla de isómeros con una zeolita CFI. Los isómeros ramificados de alcanos C_5 y C_6 se adsorben y posteriormente se desorben. En la zeolita, los alcanos C_5 y C_6 se isomerizan en los compuestos de alto octanaje metilbutano y dimetilbutano, y como el metilbutano y el dimetilbutano tienen un punto de ebullición inferior que, respectivamente, los otros isómeros C_5 e isómeros C_6 , se recuperan por destilación catalítica en la misma columna.

40 La patente de Estados Unidos n.º 5.210.333 describe el uso de adsorción en zeolitas NaX y NaY en un lecho fijo combinado con una funcionalidad de hidrogenación que satura los aromáticos adsorbidos.

45 **Sumario de la invención**

Ahora se ha descubierto que diluyendo una corriente de hidrocarburo que contiene una mezcla de isómeros con un disolvente diluyente de mayor punto de ebullición, es posible separar los hidrocarburos isoméricos de ebullición cercana en una columna de destilación que tiene un adsorbente dispuesto en la misma. En contraste con los procesos de la técnica anterior, se ha descubierto sorprendentemente que puede realizarse una destilación de modo que puedan retenerse los componentes específicos en la columna incluso si el punto de ebullición es inferior al de los compuestos que se destilan de la columna. Los otros componentes de ebullición mayor o inferior que los componentes retenidos pueden extraerse como una corriente de destilado que no porta el disolvente diluyente.

55 Por consiguiente, se proporciona un proceso para la separación de isómeros de una mezcla de isómeros, que comprende alcanos normales, alcanos mono-ramificados y alcanos multi-ramificados, comprendiendo el proceso:

(a) pasar dicha mezcla de isómeros a una fase de destilación, comprendiendo dicha fase de destilación un adsorbente en una zona de adsorción que está en contacto con una solución de líquido diluyente de compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos que comprenden bencenos sustituidos con metilo, etilo y propilo y naftenos sustituidos con metilo, etilo y propilo que hierven en el intervalo de 135°C a 200°C, que tienen un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de isómeros,

60 (b) extraer de dicha fase de destilación una corriente de destilado que contiene alcanos mono-ramificados y/o multi-ramificados y que retiene en la zona de adsorción al menos dichos alcanos normales, donde dicha zona de adsorción contiene una zeolita seleccionada del grupo que consiste en 5A, MCM-22, silicalita, ZSM-5, HZSM-5

con intercambio de iones y mezclas de las mismas,

(c) extraer de dicha corriente de la fase de destilación una corriente que contiene dicha solución de líquido diluyente y devolver dicha corriente a la etapa (a).

5 Donde la etapa (a) comprende las etapas de combinar una primera corriente que contiene dicha mezcla de isómeros con una segunda corriente de dicha solución de líquido diluyente que tiene un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de isómeros y pasar la corriente combinada a dicha fase de destilación; y donde en la etapa (a) la solución de líquido diluyente se pone en contacto con la primera corriente que contiene la mezcla de isómeros en modo contracorriente en una columna de destilación que comprende un adsorbente en una zona de adsorción extrayendo una corriente de diluyente de la parte inferior de la columna de destilación y devolver dicha corriente a la parte superior de la columna.

15 Por tanto, la destilación en presencia de un adsorbente, particularmente un adsorbente de zeolita sólido, posibilita la separación de un modo simple de isómeros mono-ramificados y/o multi-ramificados de la mezcla de isómeros, ya que tanto la destilación como la adsorción se realizan en la misma columna. Por consiguiente, el proceso puede considerarse una "destilación de adsorción de isómeros" que funciona en modo discontinuo o en modo semi-continuo tal como una operación de balanceo.

20 La mezcla de isómeros puede comprender adicionalmente alcanos cíclicos tales como naftenos, olefinas y compuestos aromáticos tales como benceno y tolueno. La corriente de destilado entonces también contendrá estos compuestos.

25 Cuando dicha mezcla de isómeros (suministro) contiene alcanos cíclicos tales como naftenos, estos se extraerán en la corriente de destilado. Esto contrasta con los esquemas convencionales de destilación, donde dichos compuestos de alto punto de ebullición se extraen de la parte inferior de la columna de destilación.

En la etapa (b), retener en la fase de adsorción al menos dichos alcanos normales significa que aparte de los alcanos normales, otros compuestos pueden retenerse en el adsorbente, particularmente alcanos mono-ramificados.

30 En la invención, la etapa (a) comprende las etapas de combinar una primera corriente que contiene dicha mezcla de isómeros con una segunda corriente de dicha solución de líquido diluyente que tiene un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de isómeros y pasar la corriente combinada a dicha fase de destilación. Por tanto, se extrae una corriente de diluyente del reactor y se combina con el suministro de isómero antes de entrar en la unidad de destilación que contiene el adsorbente.

35 Se entendería que la mezcla de isómeros y la solución de líquido diluyente también pueden suministrarse por separado a la columna de destilación. Por tanto, la combinación de una primera corriente que contiene la mezcla de isómeros con una segunda corriente de una solución de líquido diluyente que tiene un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de isómeros puede realizarse en una región de suministro dentro de la columna de destilación antes de que la corriente combinada se exponga a la fase real de destilación o incluso en las cercanías inmediatas de la columna, por ejemplo, en una cámara de mezcla en comunicación fluida con la columna de destilación.

45 En la etapa (a), la solución de líquido diluyente se pone en contacto con la primera corriente que contiene la mezcla de isómeros en modo contracorriente en una columna de destilación que comprende un adsorbente en una zona de adsorción extrayendo una corriente de diluyente de la parte inferior de la columna de destilación y devolviendo dicha corriente a la parte superior de la columna. De esta manera, el isómero y el diluyente se combinan dentro de la columna de destilación según pasan contracorriente en la misma, proporcionando de ese modo una construcción mucho más simple de la columna. No existe la necesidad de combinar las corrientes antes de entrar en la columna. Además, la introducción del diluyente en la parte superior de la columna asegura el humedecimiento completo de la columna. La materia prima de isómeros puede suministrarse de forma ventajosa en forma no diluida a una posición entre el 5% al 50%, preferiblemente de aproximadamente el 10% al 30% de la parte inferior de la columna. Esto posibilita un uso muy bueno de la capacidad de adsorción de zeolita que, inesperadamente, se aproxima a las condiciones estáticas de adsorción a temperatura ambiente. En otras palabras, a pesar de la naturaleza dinámica del proceso, la capacidad de adsorción del adsorbente se aproxima a lo que se consigue en condiciones de equilibrio en una situación estacionaria.

60 También se entendería que, en lugar de una única corriente de destilado, puedan extraerse varias corrientes de destilado de la columna, y puedan combinarse varias columnas de destilación de adsorción con diferentes adsorbentes en serie para mejorar la separación.

65 Aunque es difícil hacer una comparación directa con un proceso cromatográfico tal como el de la patente de Estados Unidos n.º 6.353.144, donde se usa una materia prima diferente y se eluyen varias corrientes del adsorbente, la presente invención implica, como se indica anteriormente, un uso mucho mejor de la capacidad de adsorción de la zeolita: el método cromatográfico tiene una capacidad aparente de 0,015 g de suministro/g de adsorbente basado en el caudal descrito, el tiempo en servicio y la masa del adsorbente en las columnas individuales, mientras que la

destilación de adsorción de acuerdo con la presente invención puede tratar aproximadamente 0,2 g de suministro/g de adsorbente antes de la regeneración y aún conseguir un mayor factor de separación como se define a continuación. Además, la presente invención posibilita la utilización de la misma columna durante 2-3 horas, mientras que el método cromatográfico de la patente de Estados Unidos n.º 6.353.144 describe un tiempo de carga de 50 segundos por columna entre regeneraciones.

Por la invención, la selectividad en la retirada de alcanos normales aumenta drásticamente. La selectividad se mide en términos de un factor de separación (SF), que como se usa en este documento se define por una relación ponderal de acuerdo con la siguiente expresión:

$$SF = \frac{([Alcanos \text{ mono- y/o multi-ramificados}] / [alcanos \text{ normales}])_{\text{producto}}}{([Alcanos \text{ mono- y/o multi-ramificados}] / [alcanos \text{ normales}])_{\text{suministro}}}$$

Para mezclas de isómeros que comprenden metilciclohexano (MCH) y n-heptano (n-C₇), se han conseguido factores de separación promedio en el intervalo de 60-300 durante un periodo de 3 horas con valores máximos tan altos como 2000. Esto representa una mejora drástica con respecto a técnicas de la técnica anterior, tales como las descritas en la patente de Estados Unidos n.º 6.353.144, donde el factor de separación promedio entre alcanos di-ramificados y n-alcanos (de un intervalo de isómero grande) es como mucho 16 en periodos de adsorción activa de 50 segundos dependiendo del procedimiento de regeneración/elución cromatográfico.

Sin limitarse a teoría alguna, se cree que la presencia del diluyente que tiene un punto de ebullición que es mayor que la mezcla de isómeros contribuye a una distribución altamente eficaz de calor y masa dentro de la columna de destilación, mientras que la presión de vapor del diluyente aún impera. La temperatura en la columna que está muy por encima de los puntos de ebullición de los componentes de isómero C₇ (aprox. 80-105°C) permite establecer un equilibrio de vapor-líquido en la columna, donde los adsorbatos (principalmente n-C₇) se cree que se adsorben de la fase líquida.

Dentro de los canales de zeolita, la difusión puede continuar en la fase gaseosa o por condensación capilar. La adsorción preferente de componentes específicos desplazará el equilibrio de fase de modo que será el equilibrio para los componentes no retenidos, mientras que las especies adsorbidas se extraerán de forma continua en la fase líquida. Respecto a la fase gaseosa, la adsorción de la fase condensada emulará una concentración mayor de moléculas/volumen, que es equivalente a un aumento hipotético de la presión. Esto da lugar a un aumento en la adsorción.

De esta manera, el proceso funciona de un modo como una adsorción en fase gaseosa muy bien controlada, en que la fase gaseosa se genera en la columna de destilación y el tiempo de residencia se prolonga porque la fase líquida también prevalece dentro de la columna. El equilibrio de vapor/líquido afectará adicionalmente al equilibrio de adsorción/desorción, que puede tener un beneficio en comparación con un proceso en fase gaseosa global. Al mismo tiempo, el volumen vacío se ocupa debido a la presencia de la solución de diluyente líquido que contribuye al funcionamiento de la columna. Por tanto, por la invención somos capaces de minimizar el volumen vacío (volumen sin adsorbente) de la columna.

La corriente de hidrocarburo que contiene la mezcla de isómeros a tratarse proviene normalmente de un proceso de isomerización, donde se requiere que los compuestos no isomerizados que se separan se reciclen al proceso. Por la invención es posible producir corrientes de isómeros de alto octanaje (alto RON/MON) y reducir el volumen de la corriente de reciclado que contiene compuestos no isomerizados, tales como n-heptano, al proceso de isomerización. Por consiguiente, la rentabilidad del proceso de isomerización se mejora significativamente. Además, la invención posibilita la retirada de metilciclohexano (MCH), que es altamente indeseable, particularmente en el caso del tratamiento de corrientes de reciclado para unidades de isomerización, ya que este compuesto es un precursor de coque en dicho proceso.

La adsorción de la fase de destilación se realiza en una zona de adsorción que contiene una zeolita seleccionada del grupo que consiste en 5A, MCM-22, silicalita, ZSM-5 preferiblemente con una relación molar de Si/Al entre 25 y 400, HZSM-5 con intercambio de iones y mezclas de las mismas. Dichas zeolitas tienen la geometría requerida, es decir, dimensiones de boca y de canal de poro que permiten una interacción óptima entre el adsorbente y el adsorbato. La geometría de la zeolita a nivel de la boca del poro ("portal") normalmente determina la selectividad entre isómeros en procesos basados en adsorción. No solamente se debe determinar el ajuste entre la molécula y la zeolita por diámetros críticos y por diámetros de sección transversal, sino que otros parámetros moleculares deben estar implicados también para hacer la selección apropiada. Un enfoque prometedor es aplicando el método reciente de Gounaris et al., Chemical Engineering Science 61 (2006) 7933-7948, donde tanto la huella molecular calculada como la tensión en la molécula en ajustes de molécula-portal de zeolita muy cercanos determina la penetración de la molécula especialmente en zeolitas asimétricas. Especialmente en situaciones donde las especies mono-ramificadas tienen que separarse de las multi-ramificadas, el aspecto asimétrico es de importancia. En general, las dimensiones de sección transversal en el intervalo de 5,0 a 5,5 Å para el eje menor y de 5,5 a 6,0 Å para el eje mayor como se describe en la técnica son generalmente adecuadas para la separación de n-alcanos e isómeros ramificados. Otros adsorbentes adecuados con geometría de poro que tiene selectividad por n-alcanos y/o por

isómeros mono-ramificados pueden incluir, por tanto, tipos MFI como ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48 y otros aluminosilicatos, así como ferrierita, MAPO-31, SAPO-5 SAPO-11, SAPO-31 y EU-1.

De acuerdo con una realización particular, para facilitar la separación y evitar la acumulación indeseada de componentes pesados de la mezcla de isómeros en el diluyente, dichos componentes pesados (componentes con temperaturas de ebullición por encima de 110-120°C) se retiran sometiendo la mezcla de hidrocarburos a una etapa inicial de destilación convencional, conocida en la técnica como destilación de "heart cut" (corte corazón), es decir, antes de la destilación de adsorción. A causa de la acumulación reducida de componentes de alto punto de ebullición en el disolvente, no hay necesidad de una etapa de regeneración del diluyente (disolvente), que de lo contrario se requiere para mantener el estrecho intervalo de ebullición del diluyente.

En uso, la capacidad de adsorción en la zona de adsorción de la columna de destilación disminuye y, por lo tanto, se proporciona un modo de regeneración para reestablecer la capacidad de adsorción del adsorbente por tratamiento con un desorbente que retirará específicamente el adsorbato (por ejemplo, alcanos normales) para la recuperación adicional y la mejora. Por consiguiente, el proceso comprende desorber y adsorber adicionalmente alcanos de la zona de adsorción pasando una corriente de desorbente a través de dicha zona adsorción y extraer una corriente que contiene al menos alcanos normales. Otros componentes en esta corriente pueden incluir alcanos mono-ramificados, que también se atrapan por el adsorbente. El grupo de componentes retenidos en la columna y posteriormente desorbidos puede expandirse dependiendo del adsorbente.

El desorbente puede ser cualquier compuesto adecuado que es capaz de regenerar el adsorbente retirando los alcanos adsorbidos del adsorbente, tales como hidrógeno, nitrógeno, isopentano, n-pentano, metano, n-butano, isobutano y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el desorbente es una corriente de n-pentano y n-butano o una mezcla de ambos compuestos. La desorción (regeneración) puede realizarse de acuerdo con cualquier técnica de desorción conocida en la técnica. Puede comprender la desorción en estado líquido, es decir, a presiones por encima del punto de saturación del desorbente en fase gaseosa o en combinación en que la presión está regulada para que funcione en fase líquida y también en fase gaseosa. La presión de funcionamiento se varía preferiblemente, manteniendo al mismo tiempo la temperatura de la unidad de destilación lo más constante posible (isotérmica). Se ha descubierto que, aunque el desorbente, por ejemplo, algún n-pentano, puede estar presente en el adsorbente tras su reutilización en una etapa de adsorción posterior, el funcionamiento del adsorbente no se ve afectado durante la destilación de adsorción, aunque se eliminan por destilación cantidades significativas de n-pentano.

En otra realización más del proceso, antes de pasar una corriente de desorbente a través de la zona de adsorción, el diluyente se retira de la columna. Esto posibilita un mejor contacto entre el desorbente y la zeolita en la columna durante la etapa de desorción (regeneración).

De acuerdo con la invención, la solución de líquido diluyente está preferiblemente libre sustancialmente de isómeros y es una solución de compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos que comprenden bencenos sustituidos con metilo, etilo y propilo y naftenos sustituidos con metilo, etilo y propilo que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 135°C a 200°C, en particular, sileno, cumeno, mesitileno, pseudocumeno, durenio, decalina y mezclas de los mismos.

Un diluyente preferido es mesitileno, ya que se ha descubierto que da la mayor eficacia particularmente cuando se tratan isómeros C₇. Cuando se hace funcionar con mesitileno, que tiene un punto de ebullición de 165°C, la temperatura preferida del proceso de la etapa de destilación está en el intervalo de 140-160°C, es decir, de 5°C a 25°C por debajo del punto de ebullición del diluyente dependiendo del esquema del proceso y del punto de suministro de la columna del isómero y del diluyente. Se ha descubierto que la disminución relativa de la temperatura durante la fase de destilación mejora la calidad del destilado en términos de disminución del contenido de mesitileno en dicho destilado y también en términos de eficacia energética debido a ahorros en la carga térmica. Sin embargo, disminuir demasiado la temperatura puede afectar negativamente al proceso. Por ejemplo, cuando se usa mesitileno como diluyente, temperaturas isotérmicas de columna por debajo de 135°C han mostrado ausencia de producción de destilado. Por consiguiente, la adsorción se realiza preferiblemente a aproximadamente el punto de ebullición del líquido diluyente o de la temperatura de destilación de la mezcla de diluyente-isómero, preferiblemente a temperaturas no más de 20°C por debajo del punto de ebullición del líquido diluyente o de la temperatura de destilación de la mezcla de diluyente-isómero.

En una realización adicional del proceso, la mezcla de isómeros que comprende alcanos normales, alcanos mono-ramificados, alcanos multi-ramificados y alcanos cíclicos (tales como naftenos) es un corte de isómero C₇ que comprende n-heptano y metilciclohexano (MCH). Por la invención, es posible tratar corrientes de hidrocarburo que contienen diferentes cortes de isómero, como cualquier mezcla de alcanos C₅ a C₈, tales como C₅ a C₇, C₆ a C₇, C₆ a C₈, o C₈, pero más particularmente cortes intermedios de alcano C₇. La separación de los isómeros de dichos cortes intermedios de alcanos C₇ es particularmente exigente ya que este corte representa un grupo de octanos particularmente bajo que comprende isómeros mono-ramificados, que son significativamente difíciles de separar de los isómeros de cadena lineal (alcanos normales) mientras se recuperan los isómeros multi-ramificados. El proceso de acuerdo con la invención posibilita la alta selectividad en la separación de, por ejemplo, MCH (ebullición a 101°C)

como destilado con respecto a n-C₇ (ebullición a 98°C) que, a su vez, se retiene en el adsorbente. Como se describe anteriormente, el contenido de MCH se controla de forma particularmente ventajosa en los procesos de isomerización ya que el reciclado de este compuesto aumenta la desactivación de los catalizadores de isomerización debido a coquización.

La solución de líquido diluyente se extrae preferiblemente de la columna de destilación en la parte inferior y puede devolverse (reciclarse) al suministro de la columna de destilación donde puede combinarse con la mezcla de isomeratos. Se ha conseguido que las corrientes de diluyente en la parte inferior de la columna que representa del 96% al 99,5% del suministro de diluyente (es decir, se recupera hasta el 99,5% del diluyente), dependiendo del grado de dilución impuesto en la mezcla de isomeratos de suministro, así como la temperatura de la columna. La temperatura de la columna determinará el destilado que abandona la columna, pero también el contenido de mesitileno en el destilado. Cuanto mayor sea la temperatura, más mesitileno se encontrará en el destilado, y también la separación en términos de masa de destilado aumentará. El contenido de mesitileno en el efluente de destilado puede disminuirse hasta valores tan bajos como del 0,1 al 0,5% en peso disminuyendo la temperatura hasta no menos de 145°C.

Durante la destilación, algunos de los compuestos de mayor punto de ebullición de la mezcla de isomeratos se concentrarán en el producto que se está extrayendo en la parte superior de la columna. Se ha descubierto que se obtienen selectividades particularmente altas, es decir, factores de separación altos, cuando el porcentaje ponderal de isomerato con respecto al diluyente, preferiblemente mesitileno, en la corriente combinada que entra en la fase de destilación es del 5% al 50%, preferiblemente del 10% al 30%, más preferiblemente del 15% al 25%, tal como a aproximadamente el 20%.

Como se describe previamente, en lugar de una única columna de destilación de absorción, pueden combinarse varias columnas de destilación de absorción con diferentes adsorbentes en serie para mejorar la separación. En una realización particular, el proceso de la invención se realiza en una disposición en serie en que la corriente de destilado de una primera fase de destilación se usa como suministro en una segunda fase de destilación. Preferiblemente, la mezcla de isomeratos que ha pasado a la primera fase de destilación es un corte de isomerato C₇ que comprende n-heptano (n-C₇) y metilhexano, particularmente metilhexano en forma de 2-metilhexano (2MH) y 3-metilhexano (3MH), en que la zona de adsorción en la primera fase de destilación contiene una zeolita 5A y la zona de adsorción en la segunda fase de destilación contiene una zeolita ZSM-5. Por tanto, en la primera fase de destilación la zeolita 5A retiene dicho n-heptano, mientras que la corriente de destilado con contenido reducido de n-heptano y que contiene metilhexanos se usa como suministro en una segunda fase de destilación en que la zona de adsorción contiene una zeolita ZSM-5, que es una zeolita que retiene más específicamente metilhexanos, en particular 2-metilhexano (2MH) y 3-metilhexano (3MH). Además, se ha descubierto que para separar los metilhexanos del isomerato, la separación de n-heptano tiene que realizarse antes del proceso de separación de metilhexano, ya que el n-heptano se retiene más fuertemente en zeolitas con bocas de poro estrechas que los metilhexanos. Por consiguiente, se evita la presencia de cualquier n-heptano que haya quedado que pueda actuar como desorbente.

Combinando dos zeolitas de acuerdo con la invención, por lo tanto, es posible generar corrientes diferentes de concentraciones mayores de isómeros específicos, por ejemplo, una corriente concentrada de metilhexanos y una corriente concentrada de n-heptano. La corriente concentrada de metilhexanos y la corriente concentrada de n-heptano pueden pasarse a unidades diferentes de reactor en un proceso de isomerización, donde es posible realizar de forma conveniente la isomerización de n-heptano, particularmente porque dicha isomerización sucede a través de metilhexano.

Por medios similares, se separan compuestos aromáticos, en particular benceno, de otros compuestos en una mezcla de hidrocarburos que contiene dichos compuestos aromáticos. Se ha descubierto que el adsorbente de zeolita también puede seleccionarse de modo que pueda retener compuestos aromáticos como benceno destilando al mismo tiempo otros hidrocarburos. Un proceso para la separación de benceno de otros hidrocarburos en una mezcla de hidrocarburos, aunque no es parte de la presente invención, se describe a continuación en este documento, comprendiendo el proceso:

- (a) pasar dicha mezcla de hidrocarburos a una fase de destilación, comprendiendo dicha fase de destilación un adsorbente en una zona de adsorción que está en contacto con una solución de líquido diluyente que tiene un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de hidrocarburos,
- (b) extraer de dicha fase de destilación una corriente de destilado que contiene otros hidrocarburos diferentes de benceno y retirar el benceno en la zona de adsorción, donde dicha zona de adsorción contiene zeolita X, zeolita Y o mezclas de ambas,
- (c) extraer de dicha fase de destilación una corriente que contiene dicha solución de líquido diluyente y devolver dicha corriente a la etapa (a).

Dichos otros hidrocarburos incluyen principalmente tolueno, n-alcanos, alcanos ramificados, olefinas y otros hidrocarburos insaturados, así como hidrocarburos cíclicos. La mezcla de hidrocarburos puede ser una corriente de gasolina, por lo cual tiene que conseguirse la retirada de benceno hasta niveles tan bajos como el 1% o menos.

La adsorción de la fase de destilación se realiza preferiblemente en la zona de adsorción que contiene zeolitas X e Y con intercambio de iones, o mezclas de las mismas, particularmente zeolitas seleccionadas del grupo que consiste en NaX, NaY y mezclas de las mismas, en que las zeolitas NaX y NaY tienen una relación molar de Si/Al por debajo de 20, más preferiblemente una relación molar de Si/Al por debajo de 3.

Un compuesto particularmente importante que está clasificado dentro de la expresión "otros hidrocarburos" es tolueno. Debido a las regulaciones medioambientales, recientemente ha llegado a ser más necesario separar el benceno en mezclas de hidrocarburos sin la separación simultánea de tolueno, particularmente cuando se tratan cortes de nafta. Por tanto, en una realización particular, la mezcla de hidrocarburos es preferiblemente una mezcla que comprende al menos el 0,1% en peso de benceno y de tolueno, más preferiblemente un corte de nafta que contiene benceno y tolueno, en que el benceno y el tolueno combinados representan al menos el 0,1% en peso de la mezcla de hidrocarburos. El corte de nafta puede ser un corte de FCC o de nafta de coque que ambos contienen cantidades significativas de benceno y tolueno. Además, para facilitar la separación y evitar la acumulación indeseada de componentes pesados de la mezcla de hidrocarburos en el diluyente, la mezcla de hidrocarburos puede reducirse de dichos componentes pesados (componentes con temperaturas de ebullición por encima de 115°C) sometiendo a la mezcla de hidrocarburos, tal como un corte de nafta a una etapa inicial de destilación convencional, es decir, una destilación de "heart cut" (corte corazón) como en el caso de la separación en mezclas de isómeros. A causa de la acumulación reducida de los componentes de alta ebullición de la mezcla de hidrocarburos en el diluyente, no hay necesidad de una etapa de regeneración de diluyente (disolvente), que de lo contrario se requiere para mantener el estrecho intervalo de ebullición del disolvente.

Para la separación de tolueno del benceno, la cantidad relativa en peso de tolueno a benceno en el suministro de hidrocarburos está en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente 2-7, más preferiblemente 5; es decir, la cantidad de tolueno en el suministro puede ser 1-10 veces mayor, preferiblemente 2-7 veces mayor que la de benceno, por ejemplo, 5 veces mayor.

Preferiblemente, la etapa (a) comprende las etapas de combinar una primera corriente que contiene dicha mezcla de hidrocarburos con una segunda corriente de dicha solución de líquido diluyente que tiene un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de hidrocarburos y pasar la corriente combinada a dicha fase de destilación. Por tanto, la corriente de diluyente se extrae del reactor y se combina con el suministro de hidrocarburo (mezcla de hidrocarburos que contiene benceno) antes de entrar en la unidad de destilación que contiene el adsorbente.

En otra realización, en la etapa (a) la solución de líquido diluyente se pone en contacto con la primera corriente que contiene la mezcla de hidrocarburos en modo contracorriente en una columna de destilación que comprende un adsorbente en una zona de adsorción extrayendo una corriente de diluyente de la parte inferior de la columna de destilación y devolviendo dicha corriente a la parte superior de la columna. Esto posibilita, como en la realización con la mezcla de isómeros, una construcción mucho más simple de la columna ya que no hay necesidad de combinar las corrientes antes de entrar en la columna, y adicionalmente la introducción del diluyente en la parte superior de la columna asegura el humedecimiento completo de la columna.

La solución de líquido diluyente es preferiblemente una solución de compuestos seleccionados del grupo que consiste en benceno sustituido con 1, o de 3 a 6 grupos metilo, etilo o propilo, tal como cumeno, pseudocumeno, mesitileno y mezclas de los mismos. Similar a la situación en que el suministro consiste en una mezcla de isómeros, la separación de benceno y tolueno se consigue mejor utilizando mesitileno (1,3,5 trimetilbenceno) como diluyente. En particular, cuanto mayor sea el contenido de mesitileno en un suministro de benceno-tolueno mayor será el factor de separación. El factor de separación se calcula, en este caso, del siguiente modo:

$$SF = \frac{([Tolueno] / [Benceno])_{\text{producto}}}{([Tolueno] / [Benceno])_{\text{suministro}}}$$

Por el contrario, aumentar el contenido de otro diluyente tal como decalina no tiene efecto sobre el factor de separación. Preferiblemente, el porcentaje ponderal del suministro de benceno-tolueno con respecto al mesitileno está por debajo del 30%, más preferiblemente por debajo del 20%, con los factores de separación más altos obtenidos al 10%.

Para regenerar el adsorbente retirando el adsorbato (benceno) también puede realizarse una etapa de desorción. Por consiguiente, el proceso comprende adicionalmente desorber el benceno adsorbido de la zona de adsorción pasando una corriente de desorbente a través de dicha zona de adsorción y extrayendo una corriente que contiene benceno. El desorbente es preferiblemente un hidrocarburo que contiene al menos un 50% en peso de ciclohexano. El ciclohexano ofrece la ventaja de que puede generarse de forma conveniente por hidrogenación del benceno retenido *ex situ*, es decir, en una fase diferente, por ejemplo, en cercana proximidad a la planta del proceso en que se está separando el benceno.

En una realización preferida, antes de pasar la corriente de desorbente a través de la zona de adsorción, el diluyente se retira de la columna. Esto posibilita un mejor contacto entre el desorbente y la zeolita en la columna durante la

etapa de desorción (regeneración).

Por un medio similar, se pueden separar las parafinas, en particular propano, de las olefinas, particularmente propileno en una mezcla de hidrocarburos que contiene dichas parafinas y olefinas. Se ha descubierto que el adsorbente zeolita también puede seleccionarse de modo que pueda retener parafinas como propano destilando al mismo tiempo propileno y otras olefinas. Normalmente el propileno se separa del propano por procesos convencionales de destilación que, sin embargo, son muy caros a causa de alta demanda de pureza de propileno en procesos posteriores tales como polimerización en polipropileno, donde la pureza del propileno tiene que ser tan alta como del 99,7% en peso. Aunque es posible conseguir de forma conveniente un cierto grado de pureza de propileno, por ejemplo, hasta el 80-90% por destilación convencional, los costes implicados en la última fase de purificación hasta el 99,7% por destilación convencional son simplemente demasiado elevados debido a las altas necesidades energéticas en el proceso. Sería deseable ser capaces de proporcionar un proceso alternativo y más conveniente para separar las olefinas de las parafinas, particularmente para generar corrientes olefinicas puras para procesos posteriores, y más particularmente para generar una corriente rica en propileno a partir de fracciones de propano-propileno.

A continuación, en este documento se describe un proceso para la separación de parafinas de las olefinas en una mezcla de hidrocarburos, aunque no forma parte de la presente invención, comprendiendo el proceso:

- (a) pasar dicha mezcla de hidrocarburos a una fase de destilación, comprendiendo dicha fase de destilación una adsorbente en una zona de adsorción que está en contacto con una solución de líquido diluyente que tiene un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de hidrocarburos,
- (b) extraer de dicha fase de destilación una corriente de destilado que contiene olefinas y retener las parafinas en la zona de adsorción, donde dicha zona de adsorción contiene zeolita X, zeolita A o mezclas de ambas,
- (c) extraer de dicha fase de destilación una corriente que contiene dicha solución de líquido diluyente y devolver dicha corriente a la etapa (a).

Preferiblemente, el proceso implica la separación del compuesto parafínico propano de las olefinas en dicha mezcla de hidrocarburos. Por tanto, la parafina retenida en la zona de adsorción será principalmente propano, mientras que las olefinas quedarán en la corriente de destilado. La separación de propano del propileno en una fracción de propano-propileno es de particular relevancia. Dicha fracción puede obtenerse por destilación convencional previa hasta una pureza dada de propileno, por ejemplo, hasta el 80-90% antes de realizar una fase o fases de destilación de adsorción final de acuerdo con la presente invención. Dicha fase de destilación previa o fase de destilación inicial sirve también para retirar los componentes pesados en el suministro de la mezcla de hidrocarburos que puede acumularse en el diluyente.

Cuando se tratan mezclas de hidrocarburos de parafina-olefina, la adsorción de la fase de destilación se realiza preferiblemente en una zona de adsorción que contiene zeolitas 13X, zeolitas 3A, 4A, 5A o mezclas de las mismas. Las zeolitas también pueden tener intercambio de iones.

Preferiblemente, la etapa (a) comprende las etapas de combinar una primera corriente que contiene dicha mezcla de hidrocarburos con una segunda corriente de dicha solución de líquido diluyente que tiene un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de hidrocarburos y pasar la corriente combinada a dicha fase de destilación. Por tanto, la corriente de diluyente se extrae del reactor y se combina con el suministro de hidrocarburos (mezcla de hidrocarburos que contiene parafinas y olefinas) antes de entrar en la unidad de destilación que contiene el adsorbente.

En otra realización, en la etapa (a) la solución de líquido diluyente se pone en contacto con la primera corriente que contiene la mezcla de hidrocarburos en modo contracorriente en una columna de destilación que comprende un adsorbente en una zona de adsorción extrayendo una corriente de diluyente de la parte inferior de la columna de destilación y devolviendo dicha corriente a la parte superior de la columna. Esto posibilita, como en la realización con la mezcla de isomeratos o en la mezcla de hidrocarburos diferentes de benceno, una construcción mucho más simple de la columna, ya que no hay necesidad de combinar las corrientes antes de que entren en la columna, y adicionalmente la introducción del diluyente en la parte superior de la columna asegura un humedecimiento completo de la columna.

Cuando se tratan mezclas de hidrocarburos de parafina-olefinas, la solución de líquido diluyente también es preferiblemente una solución de compuestos seleccionados del grupo que consiste en benceno sustituido con 1, o de 3 a 6 grupos metilo, etilo o propilo, tales como cumeno, pseudocumeno, mesitileno y mezclas de los mismos. Como en las realizaciones previas que implican otras mezclas de hidrocarburos (suministros), la solución de líquido diluyente más preferida es una solución de mesitileno (1,3,5 trimetilbenceno).

Independientemente de si el suministro consiste en una mezcla de isomeratos que comprende alcanos y alcanos ramificados, o una mezcla de hidrocarburos que comprende compuestos aromáticos donde tiene que separarse el benceno de otros hidrocarburos, en particular tolueno, o una mezcla de hidrocarburos de parafina-olefina, tal como la fracción de propano-polietileno, sería deseable potenciar la dinámica de la adsorción. Por consiguiente, para

disminuir el tiempo de adsorción de la columna, es decir, el tiempo hasta agotar la capacidad, se controla el nivel del diluyente de alto punto de ebullición en la columna, particularmente mesitileno. En lugar de una columna sustancialmente llena, hay ventajas en usar una columna menos llena, ya que esto evita el desbordamiento y el bloqueo del exceso del diluyente cuando se hace funcionar la columna en el modo de reciclado contracorriente. El rendimiento de la columna entonces es un equilibrio entre el nivel de diluyente en la columna, la tasa de reciclado del diluyente y la tasa de suministro. Cuando el nivel de diluyente disminuye, la tasa de reciclado tiene que aumentarse para asegurar el humedecimiento del adsorbente. Caudales mayores de suministro y caudales mayores de reciclado conducirán a bloqueo del líquido y a aumento del nivel de diluyente en el destilado. Tasas excesivas de suministro conducen a desbordamiento de la columna con el diluyente que es incapaz de filtrar de la columna. Se ha descubierto que cuando el proceso se hace funcionar en modo contracorriente, humedeciendo de ese modo inicialmente el adsorbente desde arriba de la columna y el nivel de diluyente se mantiene igual a o por debajo del punto de suministro de la mezcla de isómeros o de hidrocarburos y el 5-20% desde la parte inferior de la columna, preferiblemente aproximadamente el 10% de la parte inferior de la columna, la tasa de reciclado podría aumentarse en un factor de 4-7 y la tasa de suministro entonces podría aumentarse en un factor de 3 sin aumentar el contenido de diluyente en el destilado. Como resultado, el tiempo de adsorción de la columna podría disminuirse en al menos un factor de 3, mejorando de ese modo significativamente la dinámica de la adsorción. El punto de suministro de la mezcla de isómeros o de hidrocarburos está en una posición del 5% al 50%, preferiblemente de aproximadamente el 10% al 30% de la parte inferior de la columna.

Como se usa en este documento, la expresión parte inferior de la columna representa el punto más bajo del aparato usado en la destilación de adsorción de la presente invención.

A continuación, en este documento se describe un aparato para realizar el proceso.

Por consiguiente, se proporciona una columna de destilación que se calienta a lo largo de la totalidad o de parte de su longitud, que comprende un medio de entrada para el paso de corrientes diferentes de la mezcla de suministro y la solución de líquido diluyente o un medio de entrada para el paso de una corriente combinada de la mezcla de suministro y la solución de líquido diluyente, un medio de salida para extraer al menos una corriente de destilado, un medio de salida para la extracción de una corriente de una solución de líquido que contiene dicho diluyente, un medio de entrada para el paso de una corriente de desorbente y un medio de salida para la extracción de una corriente de desorbente despresurizada, donde una zona de adsorción repleta de material adsorbente sólido está dispuesta dentro de dicha columna.

El término "suministro" abarca una mezcla de isómeros que comprende alcanos normales, alcanos mono-ramificados, alcanos multi-ramificados y alcanos cíclicos o una mezcla de hidrocarburos que contiene benceno a separarse, o una mezcla de hidrocarburos de parafina-olefina, particularmente una fracción de propano-propileno. El suministro puede haberse sometido a una etapa inicial de destilación convencional para retirar los componentes pesados que pueden acumularse en el diluyente como se describe anteriormente.

La columna de destilación puede comprender adicionalmente una región de suministro, donde se realiza la mezcla del suministro y del diluyente. Esto es particularmente adecuado cuando dicha mezcla de suministro y de diluyente se suministran por separado a la columna de destilación.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra un esquema de la columna de destilación en modo de adsorción y desorción de acuerdo con una realización de la invención en que la mezcla de suministro de isómeros y del diluyente se combinan antes de entrar en la columna.

La Fig. 2 muestra un esquema de la columna de destilación en modo de adsorción y desorción de acuerdo con otra realización de la invención en que el diluyente se recicla directamente a la parte superior de la columna.

La Fig. 3 muestra un gráfico de la selectividad en términos de factor de separación de MCH de un suministro de isómeros diluido con mesitileno.

La Fig. 4 es un gráfico que muestra el efecto de la dilución del suministro de isómeros en mesitileno.

La Fig. 5 es un gráfico que muestra la composición de isómeros, particularmente metilhexanos (MCH) en la corriente de destilado después de la destilación de adsorción en una o dos fases.

La Fig. 6 es un gráfico que muestra la separación de benceno y tolueno sobre zeolita NaY usando los diluyentes mesitileno y decalina.

Descripción detallada

La Fig. 1 muestra un esquema del modo de adsorción A y el modo de desorción B de acuerdo con una realización

del proceso. Durante la adsorción y la destilación simultánea, una mezcla de isómeros 1 se combina con una solución de diluyente 3 para formar una corriente combinada de suministro-diluyente 4. La corriente combinada 4 entra en la columna de destilación que tiene dispuesta una zona de adsorción en la misma. Un destilado que contiene MCH, alcanos multi- y/o mono-ramificados se extrae de la parte superior como corriente 2. Controlando la temperatura de la columna, el diluyente se dirige casi completamente a la parte inferior y se extrae como corriente de efluente 3. En la zona de adsorción de la columna, se retienen los n-alcanos. El grupo de compuestos retenidos puede expandirse dependiendo del adsorbente. El efluente 3 del líquido diluyente extraído en la parte inferior de la columna se recicla y combina con la mezcla de isómeros de suministro 1. Durante la etapa de desorción B, se inyecta una corriente 5 de un adsorbente adecuado tal como pentano. La presión puede seleccionarse para realizar esto en estado líquido o gaseoso. La corriente de desorbente que porta el material desorbido (n-alcanos y/o alcanos mono-ramificados) abandonará la parte superior de la columna como corriente 6 en el modo de desorción equicorriente. En la desorción contracorriente, el desorbente se inyecta desde la parte superior 5 y abandona con los componentes desorbidos en la parte inferior de la columna 6'.

En la Fig. 2, el proceso discurre con un reciclado directo del diluyente desde la parte inferior a la parte superior. La figura muestra una descripción esquemática de la combinación de dos columnas, donde una columna 1 funciona en el modo de adsorción y la otra columna 2 en el modo de desorción. A es el punto de suministro para isómeros, mientras que B sirve como reciclado de disolvente diluyente de alto punto de ebullición que vuelve a la parte superior de la columna. La corriente de destilado C que contiene concentraciones muy bajas del adsorbato (isómeros de cadena lineal y/o mono-ramificados) y baja concentración de disolvente diluyente de alto punto de ebullición añadido se extrae en la parte superior. Durante la destilación de adsorción en la columna 1, en la columna 2 se genera y se desorbe el adsorbato bombeando una corriente D de desorbente y extrayendo una corriente E de desorbente y adsorbato de la parte superior de la columna. El desorbente puede estar en estado líquido o en estado gaseoso. Al final de la etapa de destilación de adsorción en la columna 1, la corriente de diluyente F se bombea desde la parte inferior de la columna 1 hasta la parte superior de la columna 2 regenerada llenando esta columna con el diluyente y vaciando la columna 1. Esto posibilita un mejor contacto entre el desorbente y la zeolita en la columna 1 durante la etapa de desorción y regeneración. La destilación de adsorción continúa posteriormente en la columna 2, mientras que se realiza la etapa de desorción en la columna 1.

La Fig. 3 muestra un gráfico de la selectividad en términos de factor de separación de MCH de una mezcla de isómeros diluida al 9% en peso con mesitileno sobre un adsorbente de zeolita 5A. La mezcla de isómeros C₇ representa un suministro real que tiene varios mono- y multi-ramificados, así como aproximadamente un 20% en peso de n-heptano. Se observa que después de unas pocas horas de funcionamiento en la columna de destilación, la selectividad por MCH en el producto superior del destilado aumenta gradualmente alcanzando su máximo después de aproximadamente 3-4 horas con un factor de separación por encima de 300. Se observa una disminución en el factor de separación al final del funcionamiento ya que se agota la capacidad del adsorbente. La columna se hace funcionar a una temperatura cercana al punto de ebullición de mesitileno provocando que el destilado tenga un contenido significativo de mesitileno. Como se menciona anteriormente, esto puede evitarse haciendo funcionar la columna a temperaturas inferiores.

La Fig. 4 muestra el efecto de dilución del suministro de isómeros en mesitileno sobre la composición del destilado sobre un adsorbente de zeolita 5A. El porcentaje ponderal de isómero en mesitileno se indica en el gráfico. Cuando el porcentaje ponderal de isómero en la solución líquida de mesitileno en la corriente combinada que entra en la fase de destilación es del 10%, el valor máximo del factor de separación SF es aproximadamente de 250, aumentando drásticamente hasta un valor máximo de aproximadamente 2000 cuando dicho porcentaje ponderal es de aproximadamente el 20%, pero disminuyendo abruptamente hasta un valor máximo de aproximadamente 40 cuando el porcentaje ponderal del isómero en la mezcla de diluyente aumenta hasta el 30%.

La Fig. 5 muestra el efecto del funcionamiento con una única fase de destilación en comparación con una disposición en serie y combinación de zeolitas. Para el caso particular y relevante de metilhexanos (2MH y 3MH) con respecto a n-heptano (n-C₇ = NC₇), se encuentra que estos metilhexanos no se retienen por la zeolita de la primera fase (5A), mientras que el n-heptano se retiene casi completamente. La corriente de destilado con n-heptano reducido después de pasar a través de una segunda fase de destilación con zeolita ZSM-5 como adsorbente provoca la retención de los metilhexanos, posibilitando de este modo la generación de corrientes concentradas diferentes de n-heptano y metilhexanos. Por tanto, el desorbato obtenido de las dos columnas que consiste principalmente en n-heptano y metilhexanos puede reciclarse a una unidad de hidroisomerización para convertir estos en isómeros multi-ramificados. En términos de octanaje, el efecto de realizar esta separación secuencial con eliminación de los tres compuestos de bajo RON n-heptano, 2-metilhexano y 3-metilhexano es un aumento de RON en la corriente de destilado final de 31 unidades.

La Fig. 6 comparativa muestra el efecto de la dilución de un suministro de benceno-tolueno con los diluyentes (disolventes) mesitileno y decalina. El porcentaje ponderal de la mezcla de benceno-tolueno en mesitileno o en decalina se indica en el gráfico. Aunque la decalina no muestra efecto sobre el factor de separación, cuanto mayor es el contenido de mesitileno o, a la inversa, cuanto menor es el contenido de benceno-tolueno con respecto a mesitileno, mayor será el contenido de tolueno en el destilado con respecto al benceno, reteniéndose preferiblemente el benceno en la zeolita.

Ejemplos:

Se realizaron experimentos en una columna de zeolita de lecho fijo de 90 cm, que se usa como una unidad de destilación discontinua calentada a lo largo de la longitud completa de la columna. Se usaron dos suministros: una mezcla real de isómeros y una mezcla de dos componentes de n-heptano y metilciclohexano (MCH). Durante la destilación, MCH que es el componente de mayor punto de ebullición de la mezcla de dos componentes se concentra en el producto superior (punto de ebullición de MCH: 101°C, n-heptano: 98°C). El mesitileno que tiene un punto de ebullición de 165°C se usa como diluyente para la mezcla de isómeros de suministro. La disolución está en el intervalo del 10% en peso al 30% en peso del suministro en mesitileno. Durante la destilación, el disolvente diluyente se extrae de la parte inferior de la unidad de destilación y se recicla. Se usaron zeolitas extruidas de ZSM-5 y 5A como materiales adsorbentes en la unidad de destilación. Ambos adsorbentes presentan una alta selectividad por los n-alcanos según se revela por los factores de separación promedio de hasta 255 durante varias horas de destilación continuada.

Ejemplo 1

Producción selectiva de corriente de destilado de baja concentración de heptano desde el sistema de isómero modelo usando suministro premezclado. Una columna cargada con 432 g de una zeolita extruida 5A se calentó hasta 165°C. La columna se había usado previamente y regenerado por desbordamiento de n-pentano. El suministro que comprende una corriente combinada que tiene n-heptano (0,83% en peso), metilciclohexano (3,4% en peso) y mesitileno (95,8% en peso) se inyectó en una posición un 25% por encima de la parte inferior de la columna. Según continuaba el proceso durante 4,5 horas, se introdujeron 824 g de suministro produciendo tres corrientes con la siguiente composición promedio mostrada en la tabla 1, estando compuesto el equilibrio del destilado por n-pentano de la desorción.

Tabla 1

% en peso	Destilado	Extracción inferior	Vacío
n-C ₇	0,135	0,015	0,008
metilciclohexano (MCH)	30,409	1,325	1,402
Mesitileno	54,610	98,438	98,566
Factores de separación para MCH / n-C ₇	55	22	42

Como se observa, la extracción inferior de mesitileno tiene un bajo contenido de n-heptano y puede reciclarse como diluyente para el suministro. El destilado contiene una gran fracción de MCH que, durante el funcionamiento, es mucho mayor que el destilado combinado final presentado en la tabla 1. El volumen vacío entre sedimentos de la columna se lava abundantemente al final del funcionamiento y produce de nuevo una alta pureza de diluyente. Las especies adsorbidas desorbieron con n-pentano líquido. El mayor factor de separación para MCH y n-C₇ medido durante el proceso fue de 230, mientras que el promedio durante 4,5 horas como se muestra en la tabla (MCH/n-C₇) fue de 55. Los primeros 30 minutos iniciales obtuvieron una tendencia creciente en SF y una producción sustancial de desorbente n-pentano. Aunque se encontró n-pentano en el destilado durante todo el curso del ensayo, no parecía que este afectara de forma adversa al funcionamiento. Sin embargo, se sabe que se observan valores SF mucho mayores cuando se hace funcionar una columna recién cargada, que no se ha expuesto a pentano. Debido a la alta temperatura de la columna en este ensayo, se une una cantidad sustancial de mesitileno que se encuentra en el destilado. Es deseable y posible controlar la temperatura de la columna en la superior para evitar mesitileno en el destilado. El presente ejemplo funciona con poco mesitileno durante la 1ª hora, aunque el contenido de pentano es alto. Experimentos repetidos con diferente control de la temperatura superior muestran que el contenido de mesitileno en el efluente de destilado puede disminuirse aproximadamente el 0,5% en peso disminuyendo la temperatura hasta no menos de 145°C.

Ejemplo 2

Producción selectiva de destilado de bajo contenido en heptano a partir de isómero real usando suministro premezclado. Se cargó una mezcla de isómero C₇ al 9% en mesitileno a una columna con zeolita 5A con pentano desorbido y regenerada en un punto de suministro un 25% por encima de la parte inferior de la columna. La temperatura de la columna era isotérmica y se hizo funcionar a 160°C. Las composiciones de suministro y las corrientes de efluente combinadas globales son las dadas en la tabla 2.

Tabla 2

% en peso	Suministro	Destilado	Extracción inferior	Vacío
n-C ₇	1,76	0,05	0,05	0,30
metilciclohexano (MCH)	1,10	2,02	0,31	0,43
<n-C ₇	5,37	10,47	0,63	1,30
> n-C ₇ (no incl. MCH)	0,73	0,46	0,06	0,19
n-pentano	0	3,62	0,14	0,04

mesitileno	91,05	83,39	98,81	97,74
------------	-------	-------	-------	-------

Este experimento se hizo funcionar durante un periodo de 4,5 horas y, por tanto, representa una carga completa de la zeolita con una capacidad de 0,053 g de n-heptano/g de zeolita. Comparando esto con una medición de la capacidad a temperatura ambiente estática de la zeolita de 0,05 g de n-heptano/g de zeolita, el experimento muestra que este proceso hace uso completo de la capa activa de la zeolita a pesar del uso de temperaturas mucho mayores durante la destilación. Por lo demás se sabe bien en la técnica que un aumento en la temperatura reduce enormemente la capacidad de adsorción de las zeolitas. El desarrollo del factor de separación entre MCH y n-heptano se muestra en la Fig. 3.

Ejemplo 3

Una columna de zeolita 5A recién cargada se alimentó un 10% por encima de la parte inferior de la columna con un isómero C_7 al 6,5% en solución de mesitileno a 165°C. El contenido promedio de n-heptano del destilado después de 3,5 horas de funcionamiento fue del 0,5% en peso. Como solamente 11 g de heptano había pasado la columna debido a la alta dilución del suministro, la capacidad no se había agotado y solamente se había usado aproximadamente el 40% de la capacidad. Debido a la alta temperatura, también se encontró una cantidad sustancial de mesitileno en el destilado de este experimento.

Ejemplo 4

La columna anterior se cargó con 426 g de zeolita 5A y la columna se llenó con mesitileno calentado hasta 150°C y el reciclado desde la parte inferior hasta la parte superior se inició a una tasa baja. En condiciones isotérmicas, se inyectó el isómero de suministro al 100% a una tasa de aproximadamente 50 g/h durante 3 horas. El punto de inyección estaba un 10% por encima de la parte inferior de la columna. El factor de separación global entre MCH y n- C_7 era aproximadamente 2100 durante 3 horas de funcionamiento. El destilado inicial (aproximadamente 30 minutos) era de más del 82% de mono- + multi-ramificados. Los primeros 10 minutos dieron un destilado dominado con multi-ramificados debido a la diferencia de temperatura en el punto de ebullición entre las especies multi- y mono-ramificadas. La composición del suministro y el destilado se da en la siguiente tabla 3. En este caso, el destilado componía el 53% del suministro, ya que la etapa de desorción/degeneración se inició inmediatamente después del modo de adsorción con solamente una corta destilación posterior, por tanto, una cierta cantidad del suministro nunca se destilaba de la columna. El equilibrio de masas muestra que el 96% del n-heptano se retenía en la zeolita 5A. La capacidad activa para n- C_7 era de 0,07 g/g de zeolita. El n-heptano en el destilado resulta de los últimos 30 minutos de la destilación.

Tabla 3

	<n- C_7	n C_7	MCH	Mesitileno	>n- C_7
Suministro	59,4	19,5	12,1	0	9,0
Destilado	81,9	<0,02	15,1	0,1	2,5

Ejemplo 5

Para disminuir el tiempo de adsorción (tiempo hasta agotar la capacidad) de la columna de 90 x $\varnothing$ 3 cm o cualquier columna que funcione de la misma manera, se controla el nivel del disolvente de alto punto de ebullición, en el presente caso mesitileno. Aunque el Ejemplo 4 describe el funcionamiento de una columna llena inicialmente (aproximadamente el 50%) con mesitileno, se puede obtener beneficio de una columna menos llena para evitar el desbordamiento y el bloqueo del exceso de mesitileno cuando se hace funcionar en el modo de reciclado contracorriente. El funcionamiento de la columna entonces es un equilibrio entre el nivel de mesitileno, la tasa de reciclado de mesitileno y la tasa de suministro. Cuando el nivel de mesitileno se disminuye, la tasa de reciclado tiene que aumentarse para asegurar el humedecimiento del adsorbente. A una tasa de suministro de 50 g/h y un nivel de mesitileno inicial del 50% del vacío aparente, la tasa de reciclado debe estar entre 50 g/h y 80 g/h. Caudales mayores de suministro o caudales mayores de reciclado conducirán a bloqueo de líquido y al aumento de mesitileno en el destilado. A tasas de suministro excesivas, esto conduce a desbordamiento de la columna siendo el mesitileno incapaz de filtrar de la columna. Se realizó una serie de experimentos donde el adsorbente se humedecía inicialmente desde arriba y el mesitileno se drenaba hasta un nivel igual a preferiblemente justo por debajo del punto de suministro de isómero aproximadamente un 10% desde la parte inferior de la columna. La tasa de reciclado, en estas circunstancias, podría aumentarse hasta aproximadamente 350 g/h y la tasa de suministro entonces podría aumentarse hasta aproximadamente 170 g/h sin aumentar el contenido de mesitileno en el destilado. Por tanto, el tiempo de adsorción de la columna podría disminuirse en más de un factor 3.

Ejemplo 6 (comparativo)

Asimismo, se ha investigado la retirada de benceno del tolueno en una mezcla de hidrocarburos. Las zeolitas tales como NaX y NaY, preferiblemente con una relación de Si/Al por debajo de 20 y mejor por debajo de 3 son particularmente adecuadas para este proceso de separación. En esta separación, la presencia de tolueno afectará

negativamente a la adsorción de benceno en la mayoría de los casos y la selectividad entre los dos compuestos será pequeña. Además, tras la dilución con mesitileno, se ha observado que la capacidad global del benceno se reduce, pero la selectividad (o factor de separación) entre el benceno y el tolueno se aumenta hasta 3. La figura 6 muestra el efecto de la dilución con mesitileno sobre la selectividad de adsorción sobre zeolita NaY entre los dos compuestos en un sistema modelo con benceno al 1% y tolueno al 5% en el disolvente. La selectividad se calcula como los factores de separación como se define anteriormente. La mezcla de suministro se diluyó adicionalmente mientras estaba en contacto con 2 g de zeolita pre-humedecida en 10 ml del diluyente de interés. Como se indica, el tipo de diluyente afecta en este caso a la separación y no se encontró que la decalina tuviera el mismo efecto que el mesitileno. Esto muestra que la destilación de adsorción también puede aplicarse en la separación de compuestos aromáticos, particularmente la separación de benceno de tolueno en mezclas de hidrocarburos.

Ejemplo 7

Se realizó otro ensayo en que se pasaba un isómero C_7 en primer lugar sobre una columna de destilación de adsorción de 90 cm como la aplicada en los experimentos previos llenada con zeolita 5A y manejada en las mismas condiciones. El proceso se realizó en el modo de reciclado como se menciona en el Ejemplo 4. El destilado de la columna 5A, ahora con una concentración muy baja de n-heptano, después se suministró a una columna de destilación de adsorción similar con zeolita ZSM-5 Si/Al en forma de perlas y manejada a 150°C. Esto permitió abordar la retirada de 2-metilhexano (2MH) y de 3-metilhexano (3MH), que se retenían específicamente en la zeolita ZSM-5. El destilado de esto tenía aproximadamente un 10% de los metilhexanos originales sobrantes. La composición se da en la figura 5. Estos experimentos muestran que pueden obtenerse corrientes diferentes de concentraciones mayores de isómeros específicos por el enfoque de destilación de adsorción con alta recuperación en el destilado. Ambos lechos se habían regenerando usando n-pentano y el desorbente se co-produjo durante la destilación aparentemente sin afectar a la especificidad del adsorbente. Las abreviaturas de los compuestos son como las dadas en la bibliografía y se colocan en orden de punto de ebullición creciente. Además, el proceso de la invención posibilita que el compuesto 2,3 dimetilpentano (23DMP) que tiene un RON relativamente alto de 91 se encuentre en el destilado final en lugar de separarse junto con los metilhexanos, como es el caso cuando se realiza destilación convencional debido a los puntos de ebullición muy similares de 23DMP y metilhexanos.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la separación de isómeros de una mezcla de isomeratos que comprende alcanos normales, alcanos mono-ramificados y alcanos multi-ramificados en una columna de destilación que tiene un adsorbente dispuesto en la misma, comprendiendo el proceso:

(a) pasar dicha mezcla de isomeratos a una fase de destilación, comprendiendo dicha fase de destilación un adsorbente en una zona de adsorción que está en contacto con una solución de líquido diluyente de compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos que comprenden bencenos sustituidos con metilo, etilo y propilo y naftenos sustituidos con metilo, etilo y propilo, que hierven en el intervalo de 135°C a 200°C, que tienen un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de isomeratos,

(b) extraer de dicha fase de destilación una corriente de destilado que contiene alcanos multi-ramificados y/o mono-ramificados y que retiene en la zona de adsorción al menos dichos alcanos normales, en el que dicha zona de adsorción contiene una zeolita seleccionada del grupo que consiste en 5A, MCM-22, silicalita, ZSM-5, HZSM-5 con intercambio de iones y mezclas de las mismas,

(c) extraer de dicha fase de destilación una corriente que contiene dicha solución de líquido diluyente y devolver dicha corriente a la etapa (a).

en el que dicha etapa (a) comprende las etapas de combinar una primera corriente que contiene dicha mezcla de isomeratos con una segunda corriente de dicha solución de líquido diluyente que tiene un punto de ebullición que es mayor que el de la mezcla de isomeratos y pasar la corriente combinada a dicha fase de destilación; o

en el que en la etapa (a) la solución de líquido diluyente se pone en contacto con la primera corriente que contiene la mezcla de isomeratos en modo contracorriente en una columna de destilación que comprende un adsorbente en una zona de adsorción extrayendo una corriente de diluyente de la parte inferior de la columna de destilación y devolviendo dicha corriente a la parte superior de la columna.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente desorber los alcanos adsorbidos de la zona de adsorción pasando una corriente de desorbente a través de dicha zona de adsorción y extraer una corriente que contiene al menos alcanos normales.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el desorbente es hidrógeno, nitrógeno, isopentano, n-pentano, metano, n-butano, isobutano o mezclas de los mismos.

4. Proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la mezcla de isomeratos que comprende alcanos normales, alcanos mono-ramificados, alcanos multi-ramificados y alcanos cíclicos es un corte de isomerato C₇ que comprende n-heptano y metilciclohexano.

5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el porcentaje ponderal del isomerato con respecto al diluyente en la corriente combinada que entra en la fase de destilación es del 5% al 50%.

6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que proceso se realiza en una disposición en serie en que la corriente de destilado de una primera fase de destilación se usa como suministro en una segunda fase de destilación.

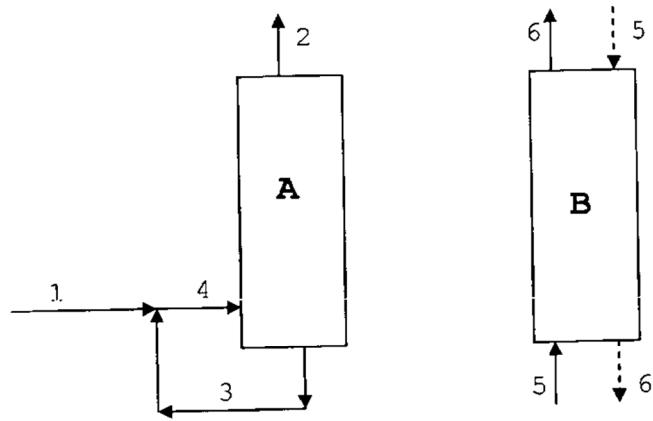


FIG. 1

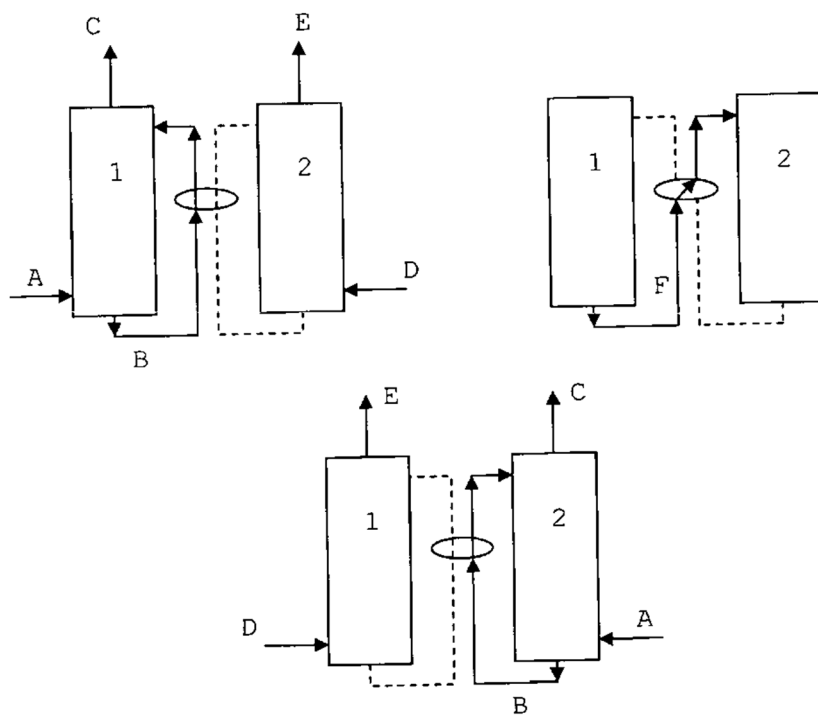


FIG. 2

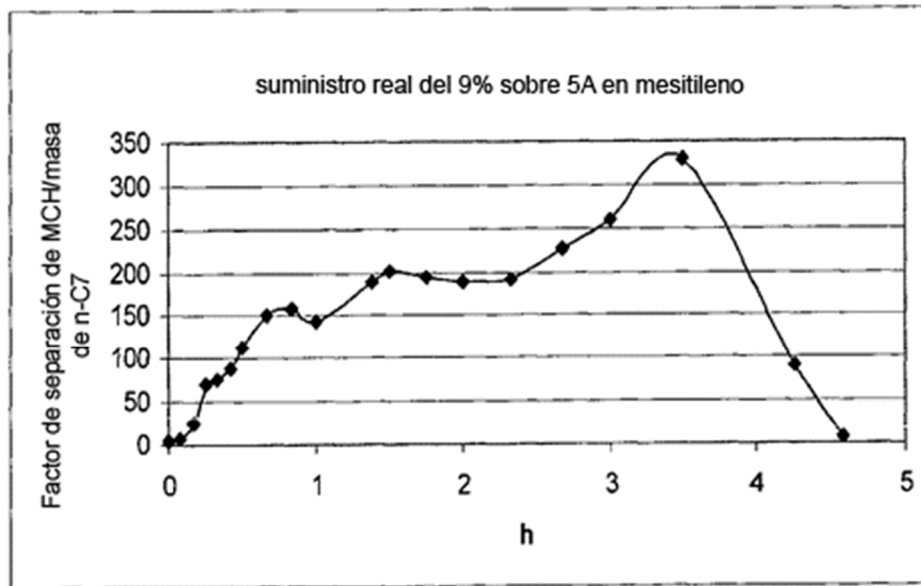


FIG. 3

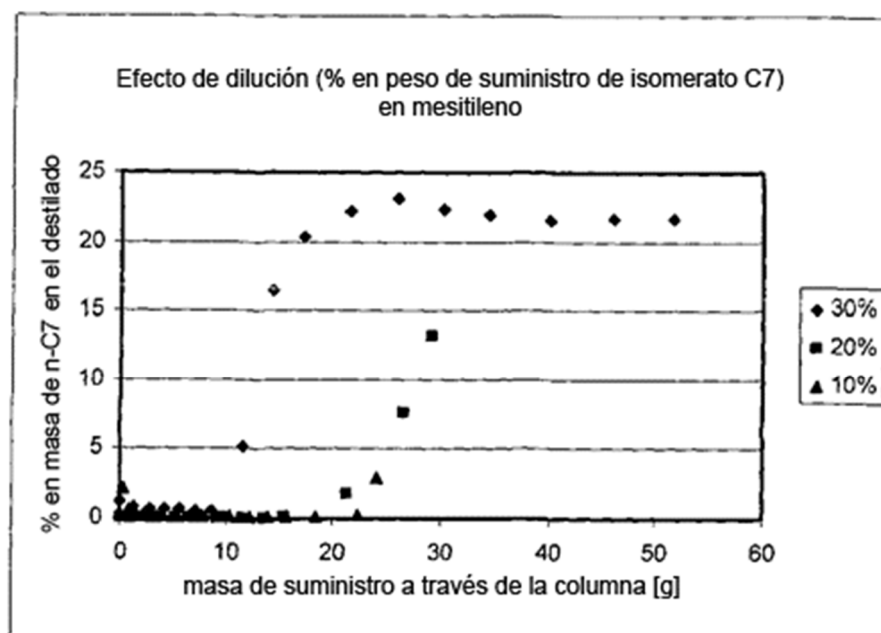


FIG. 4

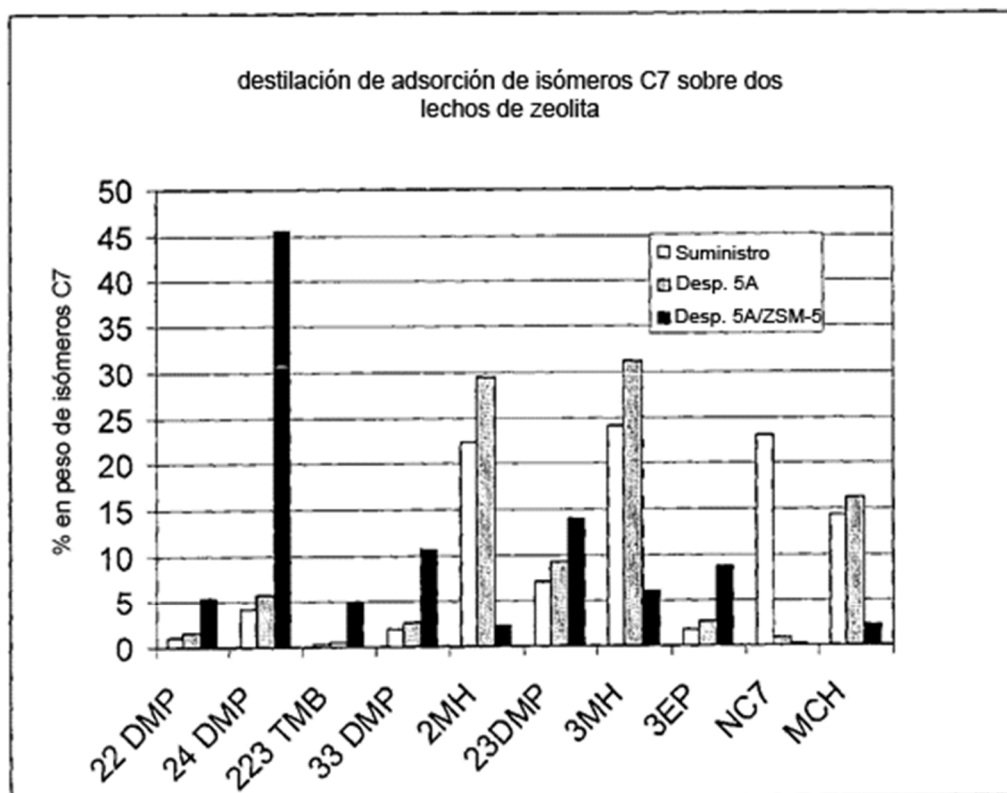


FIG. 5

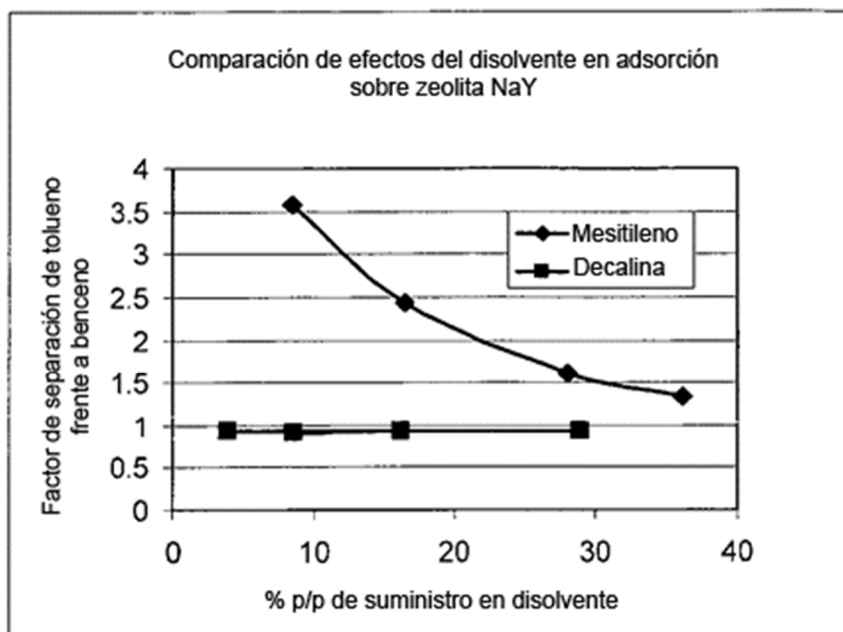


FIG. 6