

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 148**

51 Int. Cl.:

C07C 5/10 (2006.01)

C07C 5/29 (2006.01)

C07C 13/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2015 PCT/EP2015/058526**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162097**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2015 E 15716549 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 3134376**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ciclohexano a partir de benceno y metilciclopentano con hidrogenación de benceno conectada previamente**

30 Prioridad:

22.04.2014 EP 14165503

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

05.06.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HÜBNER, MICHAEL;
SCHULZ, LUKAS;
CZAJKA, PAWEL;
GOBIN, OLIVER CHRISTIAN;
HOLUB, NICOLE;
PFEIFFER, DANIEL;
WEICKGENANT, ANDREAS y
PORTA GARCIA, MARTA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 671 148 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

Procedimiento para la preparación de ciclohexano a partir de benceno y metilciclohexano con hidrogenación de benceno conectada previamente.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ciclohexano a partir de metilciclohexano (MCP) y benceno. En el contexto de la presente invención son MCP y benceno partes constituyentes de una mezcla de hidrocarburos (KG1), que contiene además dimetilpentano (DMP), eventualmente ciclohexano y eventualmente al menos un compuesto (compuesto de bajo punto de ebullición) seleccionado de alcanos C₅-C₆ no cíclicos y ciclohexano. En primer lugar se convierte benceno en una etapa de hidrogenación en ciclohexano (contenido en la mezcla de hidrocarburos (KG2)), mientras que MCP se isomeriza en presencia de un catalizador, preferentemente de un líquido iónico ácido, para dar ciclohexano. Tras la hidrogenación, sin embargo antes de la isomerización, se realiza una separación de los dimetilpentanos (DMP), separándose el ciclohexano contenido en la mezcla de hidrocarburos (KG2) en primer lugar junto con DMP. Este ciclohexano ya existente antes de la isomerización puede separarse de nuevo de DMP en una etapa de rectificación conectada posteriormente y aislarse y/o reconducirse en el procedimiento para la preparación de ciclohexano. Entre la separación de DMP y la isomerización de MCP se realiza – siempre que estén contenidos compuestos de bajo punto de ebullición en la mezcla de hidrocarburos (KG1) – eventualmente una separación de compuestos de bajo punto de ebullición. A continuación de la isomerización se realiza el aislamiento del ciclohexano eventualmente con reconducción de MCP no isomerizado y eventualmente de compuestos de bajo punto de ebullición. Preferentemente están contenidos en la mezcla de hidrocarburos (KG1) ciclohexano y/o compuestos de bajo punto de ebullición, de modo que preferentemente se realiza una separación de compuestos de bajo punto de ebullición entre la separación de DMP de la isomerización. Además es preferente que se realice adicionalmente una separación del ciclohexano de DMP, o sea de la proporción de ciclohexano que se produce durante la hidrogenación de benceno así como que está contenida eventualmente en la mezcla de partida (KG1), se aisle y por consiguiente se recupere.

25 Ciclohexano es un producto de valor importante de la industria química, que se prepara preferentemente mediante hidrogenación de benceno facilitado en forma en gran parte pura. A este respecto se plantea sin embargo el problema de que el benceno es un producto escaso y que por tanto concurren con la hidrogenación para dar ciclohexano otros usos tales como por ejemplo la preparación de estireno. Por tanto existe un incentivo para encontrar un procedimiento de preparación para ciclohexano que se base en otra materia prima distinta de benceno puro.

30 Además se sabe que ciclohexano puede prepararse no solo mediante hidrogenación de benceno, sino también mediante isomerización de MCP. Como catalizadores para una isomerización de este tipo se usan preferentemente catalizadores ácidos en el sentido de un ácido de Lewis o de Brønstedt tal como por ejemplo catalizadores de Friedel-Crafts o también líquidos iónicos ácidos.

35 Los productos de partida que pueden usarse para la preparación de ciclohexano benceno y MCP son en la práctica con frecuencia partes constituyentes de mezclas de hidrocarburos. La composición concreta de las mezclas de hidrocarburos puede variar fuertemente, con frecuencia contienen éstas también dimetilpentano (DMP). Además pueden contener estas mezclas de hidrocarburos también ya el verdadero producto objetivo ciclohexano.

40 Para obtener sin embargo un producto objetivo puro, o sea ciclohexano de acuerdo con las especificaciones, debe separarse el ciclohexano de todos los otros componentes contenidos en la mezcla de hidrocarburos usada, que están presentes aún tras la hidrogenación o bien isomerización, o sea también de DMP contenido en la mezcla de partida. La separación de DMP del verdadero producto del procedimiento ciclohexano es de manera considerable sin embargo técnicamente exigente y costosa, en particular cuando se trata del isómero de DMP 2,4-dimetilpentano (2,4-DMP). El punto de ebullición normal de 2,4-DMP es con 80,52 °C muy similar al punto de ebullición normal de ciclohexano (80,78 °C), por el contrario los puntos de ebullición normales de los otros isómeros de DMP presentan una distancia más grande con respecto a ciclohexano (2,3-DMP tiene por ejemplo un punto de ebullición normal de 89,88 °C).

50 El documento US-A 2003/0109767 divulga un procedimiento para la isomerización de hidrocarburos parafínicos C₅-C₈ (parafinas) en presencia de un líquido iónico como catalizador. El líquido iónico comprende como cationes heterocíclicos que contienen nitrógeno o compuestos alifáticos que contienen nitrógeno, derivándose los correspondientes aniones de haluros metálicos. En el caso de las parafinas que van a isomerizarse se trata de alcanos lineales tales como n-hexano o n-octano así como alcanos monosustituídos tal como 3-metilhexano o bien mezclas de los mismos. Mediante el procedimiento descrito en el documento US-A 2003/0109767 deben prepararse parafinas con un grado de ramificación más alto. A diferencia de esto tiene por ejemplo ciclohexano en comparación con MCP un grado de ramificación más bajo. Además, en el documento US-A 2003/0109767 no están contenidas indicaciones en el sentido de que se hidrogenen compuestos aromáticos posiblemente contenidos en la mezcla de partida antes de la isomerización. En el documento US-A 2003/0109767 tampoco se ha descrito que el material usado para la isomerización pueda contener también DMP. En consecuencia tampoco están contenidas en este documento indicaciones de en qué sitio se separa DMP de ciclohexano o bien que esta separación es problemática.

En el procedimiento de isomerización descrito en el documento EP-A 1 403 236 debe obtenerse igualmente un grado de ramificación más alto en las parafinas (hidrocarburos) que van a isomerizarse en presencia de un líquido iónico. El procedimiento de isomerización se realiza además en presencia de hidrocarburos cíclicos como aditivos y en un medio de reacción, conteniendo los hidrocarburos cíclicos un átomo de carbono terciario como unidad estructural o bien transformándose mediante el medio de reacción en un correspondiente compuesto con una unidad estructural de este tipo. Preferentemente se usan metilciclohexano o dimetilciclopentano como aditivos de hidrocarburo cíclicos de este tipo. Como parafinas que van a isomerizarse se usan alcanos lineales tal como n-butano o n-octano así como alcanos monosustituídos con metilo tal como 2-metilhexano. Los líquidos iónicos se basan preferentemente en heterociclos que contienen nitrógeno o compuestos alifáticos que contienen nitrógeno como cationes así como en aniones inorgánicos tal como haluros de aluminio. En el documento EP-A 1 403 236 no están contenidos tampoco indicaciones de que se hidrogenan compuestos aromáticos contenidos posiblemente en la mezcla de partida antes de la isomerización. De acuerdo con el sentido se aplica también a una posible presencia de DMP en la mezcla de partida.

El documento US-A 2005/0082201 divulga un procedimiento para la preparación de gasolina con un bajo contenido en benceno, en el que se alimenta en primer lugar en una primera etapa de procedimiento una mezcla de hidrocarburos que contiene benceno, olefinas y compuestos que contienen azufre tal como tiofeno, en una columna de rectificación, de la que se separan a través de la cabeza los compuestos de bajo punto de ebullición, a través de una salida lateral una fracción que contiene benceno y del fondo de la columna los compuestos de alto punto de ebullición. En una segunda etapa de procedimiento se hidrogena la fracción obtenida de la salida lateral en presencia de un catalizador de hidrogenación, transformándose benceno en ciclohexano y el tiofeno en ácido sulfhídrico. La mezcla que contiene ciclohexano que se produce en la segunda etapa de procedimiento es adecuada para la preparación de gasolina con un bajo contenido en benceno. Un aislamiento del ciclohexano contenido en la misma o una isomerización generalmente, por ejemplo de MCP para dar ciclohexano, no se han divulgado en el documento US-A 2005/0082201. De acuerdo con el sentido se aplica también a una posible presencia de DMP en la mezcla de partida.

El documento WO 2010/027987 se refiere a otro procedimiento para la reducción de la concentración de benceno en una mezcla que contiene hidrocarburos. En una primera etapa de separación se separa una fracción que contiene benceno, que comprende benceno y otros hidrocarburos C₆, de una fracción de compuestos de alto punto de ebullición, que comprende hidrocarburos con siete y más átomos de carbono. La fracción que contiene benceno se hidrogena posteriormente con obtención de una fracción de hidrocarburos con un contenido en benceno reducido. En la hidrogenación de benceno se forma ciclohexano. Tampoco en el documento WO 2010/027987 están contenidas indicaciones de que pueda aislarse ciclohexano de la mezcla obtenida en la hidrogenación, más bien debe usarse también este producto de procedimiento para la preparación de gasolina. Igualmente divulga poco este documento una isomerización de MCP para dar ciclohexano o la presencia de DMP en la mezcla de partida de hidrocarburos.

El documento US-A 3.311.667 se refiere a un procedimiento para la separación de benceno de una mezcla que se alimenta posteriormente a una isomerización de MCP para dar ciclohexano. Durante la hidrogenación se hidrogena benceno en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo un catalizador de metal sobre tierra de diatomeas, con hidrógeno para dar ciclohexano. La isomerización de MCP para dar ciclohexano se realiza en presencia de haluros metálicos tal como haluro de aluminio reforzado con ácido. En este documento no están contenidas sin embargo indicaciones de si está presente DMP y por consiguiente en qué sitio se separa DMP de ciclohexano o bien de que esta separación es problemática.

El documento EP-A 1 995 297 divulga un procedimiento así como un correspondiente dispositivo para la hidrogenación y desciclación de benceno y la isomerización de parafinas C₅-C₆, que están contenidas en una mezcla que contiene como máximo el 1 % en peso de benceno. Para la hidrogenación de benceno pueden usarse catalizadores que contienen metal, siendo adecuados como metal los elementos del grupo de platino, estaño o cobalto y molibdeno. Para la isomerización de la mezcla obtenida en la hidrogenación, que puede contener una cantidad residual de benceno, se usan en particular zeolitas como catalizador. En el procedimiento descrito en el documento EP-A 1 995 297 se ajustan durante la isomerización los parámetros de modo que se consigue una apertura de los anillos de ciclohexano obtenidos durante la hidrogenación de benceno para dar isoalcanos. En este procedimiento no se trata por tanto prioritariamente de la preparación de ciclohexano, sino de la preparación de alcanos con un alto grado de ramificación. Además tampoco están contenidas en el documento EP-A 1 995 297 indicaciones de que para la isomerización pueda usarse también un líquido iónico ácido o bien que la separación de compuestos aromáticos, en particular de benceno, sea ventajosa antes de la isomerización. Un procedimiento de acuerdo con el sentido con respecto a EP-A 1 995 297 se describe en el documento EP-A 1992 673.

El documento US-A 2.846.485 divulga un procedimiento para la preparación de ciclohexano altamente puro y benceno, usándose una mezcla que contiene n-hexano, benceno, MCP, ciclohexano y DMP. En una primera zona de rectificación extractiva se separa benceno de los demás componentes de producto de partida. El producto de partida liberado en gran parte de benceno se combina con una mezcla que contiene ciclohexano y MCP y procede del fondo de una segunda zona de rectificación de fraccionamiento. La mezcla así combinada se alimenta a una

primera zona de rectificación de fraccionamiento, separándose a través de la cabeza una fracción que contiene MCP y del fondo una fracción que contiene ciclohexano.

5 El producto a través de la cabeza de la primera zona de rectificación de fraccionamiento se conduce en primer lugar a una zona de isomerización, en la que se isomeriza la cantidad principal de MCP para dar ciclohexano usando catalizadores de Friedel-Crafts tal como cloruro de aluminio, que puede contener adicionalmente HCl. El producto de isomerización se introduce en la segunda zona de rectificación de fraccionamiento descrita anteriormente para separar allí n-hexano y compuestos de bajo punto de ebullición como producto de cabeza. El producto de fondo de la primera zona de rectificación de fraccionamiento se transfiere a una segunda zona de rectificación extractiva, en la que se separa del fondo una mezcla que contiene ciclohexano del DMP retirado a través de la cabeza.

10 El procedimiento descrito en el documento US-A 2.846.485 es desventajoso dado que (entre otras cosas) es muy costoso mecánicamente. La separación del verdadero producto del procedimiento ciclohexano de DMP se realiza solo al final del procedimiento, dado que el ciclohexano formado durante la isomerización de MCP se reconduce a una fracción que contiene DMP, es decir el DMP debe separarse de la cantidad total del ciclohexano producido. Además se separa en este procedimiento en primer lugar el benceno para obtener éste como producto independiente. La separación de benceno es sin embargo mecánicamente más costosa que la hidrogenación de benceno para dar ciclohexano de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

15 El documento US-A 3.406.217 se refiere a un procedimiento para la preparación de ciclohexano a partir de una fracción de petróleo-nafta, que contiene benceno, metilciclopentano, ciclohexano e hidrocarburos parafínicos con uno a ocho átomos de carbono. En la etapa a) se introduce la fracción de (petróleo-)nafta en una zona de destilación. De acuerdo con la etapa b) se separan entre sí en la zona de destilación i) una fracción intermedia que comprende benceno, metilciclopentano y ciclohexano, ii) una fracción a través de la cabeza que comprende pentanos e hidrocarburos parafínicos de punto de ebullición más bajo, así como iii) una fracción de fondo que comprende heptanos e hidrocarburos parafínicos de punto de ebullición más alto. De acuerdo con la etapa c) se conduce la fracción de fondo a una zona de craqueo, donde al menos una parte de la fracción de fondo se transforma en benceno, olefinas y diolefinas. En la etapa d) se separa un flujo que contiene benceno de esta zona de craqueo y se combina con la fracción intermedia de acuerdo con la etapa b). De este flujo combinado de acuerdo con la etapa d) se separan en la etapa e) los componentes parafínicos para generar un "flujo de alimentación de hidrogenación de benceno". Este flujo se conduce en la etapa f) por una zona de hidrogenación de benceno, convirtiéndose benceno en ciclohexano. El flujo de salida de la zona de hidrogenación de benceno se conduce en la etapa g) por una zona de isomerización, donde se convierte metilciclopentano en ciclohexano. De acuerdo con la etapa h) se separa ciclohexano de la zona de isomerización. En el procedimiento de acuerdo con el documento US-A 3.406.217 se usa durante la isomerización un catalizador de isomerización convencional tal como un catalizador de complejo de haluro de aluminio dotado de HCl. La separación del ciclohexano de DMP no desempeña en este procedimiento en absoluto ningún papel, dado que las mezclas de partida usadas en el documento US-A 3.406.217 no contienen en absoluto DMP.

20 El documento US-B 6.503.465 divulga un sistema para la isomerización de un material de partida de hidrocarburo que comprende hidrocarburos C6 saturados. El sistema comprende un primer reactor de isomerización que contiene un primer catalizador de isomerización así como en total 14 dispositivos de conducción distintos, que se encuentran entre sí en una relación muy compleja. En este sistema están conectados entre sí en total dos reactores de isomerización y tres separadores. La única figura del documento US-B 6.503.465 ilustra un sistema de este tipo. En el procedimiento desempeñan un papel también flujos que pueden comprender ciclohexano, isohexano, metilciclopentano y/o n-hexano. Sin embargo ciclohexano no es ningún producto objetivo deseado, más bien tiene prioridad la obtención de isohexano así como de n-hexano. Una hidrogenación de benceno para dar ciclohexano así como la problemática de la separación de una mezcla de ciclohexano/DMP sin embargo no desempeñan ningún papel en el procedimiento de acuerdo con el documento US-B 6.503.465.

25 Los líquidos iónicos son adecuados entre otras cosas como catalizadores para la isomerización de hidrocarburos. Un correspondiente uso de un líquido iónico se ha divulgado por ejemplo en el documento WO 2011/069929, donde se usa una elección especial de líquidos iónicos en presencia de una olefina para la isomerización de hidrocarburos saturados, en particular para la isomerización de metilciclopentano (MCP) para dar ciclohexano. Un procedimiento de acuerdo con el sentido se ha descrito en el documento WO 2011/069957, sin embargo se realiza allí la isomerización no en presencia de una olefina, sino con un compuesto de cobre (II).

30 El objetivo en el que se basa la presente invención consiste en la facilitación de un nuevo procedimiento para la preparación de ciclohexano a partir de una mezcla de hidrocarburos que contiene benceno, MCP, DMP y eventualmente al menos un compuesto de bajo punto de ebullición. Además debe existir la posibilidad de que pueda recuperarse ciclohexano contenido eventualmente en la mezcla de hidrocarburos así como el ciclohexano formado en la hidrogenación de benceno.

El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de ciclohexano que comprende las etapas siguientes

- 5 a) hidrogenar una mezcla de hidrocarburos (KG1), en el que (KG1) contiene i) benceno, ii) metilciclopentano (MCP), iii) dimetilpentano (DMP), iv) eventualmente ciclohexano y v) eventualmente al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos, con obtención de una mezcla de hidrocarburos (KG2), que presenta una cantidad de ciclohexano elevada en comparación con (KG1),
- b) alimentar la mezcla de hidrocarburos (KG2) en una columna de rectificación (D1),
- 10 c) separar un flujo (S1) que contiene DMP y ciclohexano de la mezcla de hidrocarburos (KG2) a través de una salida de la columna de rectificación (D1), encontrándose la salida por debajo de la alimentación, preferentemente en el fondo de (D1), con obtención de la mezcla de hidrocarburos (KG2a), que presenta una cantidad de DMP reducida en comparación con (KG2),
- 15 d) eventualmente separar al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos de la mezcla de hidrocarburos (KG2a) en una columna de rectificación (D3) con obtención de la mezcla de hidrocarburos (KG2b), que presenta una cantidad de al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos, reducida en comparación con (KG2a),
- e) isomerizar la mezcla de hidrocarburos (KG2a) o eventualmente la mezcla de hidrocarburos (KG2b) en presencia de un catalizador con obtención de una mezcla de hidrocarburos (KG3), que presenta una cantidad de ciclohexano elevada en comparación con (KG2a) o eventualmente en comparación con (KG2b),
- f) aislar ciclohexano de la mezcla de hidrocarburos (KG3).

20 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede prepararse de manera ventajosa ciclohexano puro, en particular altamente puro (de acuerdo con las especificaciones), proporcionándose las especificaciones por ejemplo mediante el uso del ciclohexano para la preparación de caprolactama conocida por el experto. El procedimiento de acuerdo con la invención es ventajoso en cuanto al gasto mecánico, además pueden obtenerse altos rendimientos de ciclohexano.

25 Debido a la separación (previa) de DMP de acuerdo con la etapa c) ("separación previa de DMP") antes de la segunda parte del proceso de preparación de ciclohexano como consecuencia de la isomerización de acuerdo con la etapa e) puede evitarse al menos parcialmente la separación sumamente costosa, en particular rectificación, de DMP del producto del procedimiento ciclohexano, en particular cuando en el caso del DMP se trata de 2,4-dimetilpentano (2,4-DMP) y éste se encuentra en la mezcla de partida en una concentración > 100 ppm. Debido a
30 ello se reduce claramente el gasto energético y mecánico en la preparación de ciclohexano puro o bien altamente puro.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede separarse de manera ventajosa el DMP contenido en la mezcla de partida completamente o casi completamente mediante la separación previa de la mezcla de partida. De manera especialmente preferente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que el DMP
35 contenido en la mezcla de partida se separe completamente o casi completamente (hasta el 2 % con respecto a la cantidad de todos los isómeros de DMP contenida en la mezcla de partida) por separación de DMP de la mezcla de partida. Como alternativa puede definirse una separación de DMP casi completa de la mezcla de partida también a través de la cantidad de DMP que queda en la mezcla (KG2a) con respecto a MCP. Con este punto de vista es especialmente preferente que la cantidad de DMP retirada en el dispositivo de rectificación (D1) como mezcla
40 (KG2a) preferentemente a través de la cabeza con respecto a la suma de las cantidades de MCP retiradas a través de la cabeza ascienda como máximo al 0,1 % en peso, preferentemente como máximo al 0,02 % en peso.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse independientemente de si está o no contenido ya ciclohexano en la mezcla de hidrocarburos (mezcla de partida) usada. Siempre que en las mezclas de hidrocarburos usadas esté contenido además de DMP también el propio ciclohexano, se separa este ciclohexano contenido en la
45 mezcla de partida así como el ciclohexano formado durante la hidrogenación de benceno de acuerdo con la etapa a) en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención junto con DMP preferentemente a través del fondo. El inconveniente unido con esta constelación de casos de una reducción de la cantidad de producto de ciclohexano se sobrecompensa sin embargo mediante la reducción descrita anteriormente del gasto energético y mecánico.

En una forma de realización de la presente invención puede recuperarse e nuevo sin embargo este ciclohexano contenido en la mezcla de partida de hidrocarburos. En esta forma de realización se separa de nuevo de manera
50 destilativa el ciclohexano descargado junto con el DMP del procedimiento, preferentemente mediante una rectificación extractiva o con agente arrastrador, de DMP. El ciclohexano obtenido a este respecto, que está esencialmente libre de DMP, puede aislarse y/o alimentarse de nuevo al producto de procedimiento (ciclohexano,

- que se prepara según el procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa e)) o puede alimentarse en otro sitio al procedimiento de acuerdo con la invención. La ventaja en esta variante de procedimiento en comparación con una separación desde un sitio más al fondo en el procedimiento (aguas abajo), o sea por ejemplo del flujo de producto de ciclohexano, puede observarse en que puede realizarse la separación de DMP de una cantidad de ciclohexano claramente más pequeña, dado que DMP se separa solo del ciclohexano contenido eventualmente en la mezcla de partida de hidrocarburos así como del ciclohexano formado durante la hidrogenación y no del ciclohexano formado durante la isomerización, que representa una parte esencial del verdadero producto del procedimiento. Como consecuencia de esto son necesarios aparatos más pequeños para esta separación de DMP/ciclohexano separada y una cantidad de energía más baja.
- Además puede realizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención debido a la hidrogenación de los compuestos aromáticos, en particular de benceno, conectada previamente de acuerdo con la etapa a), de manera ventajosa la isomerización de acuerdo con la etapa e). La ventaja ha de observarse en que los compuestos aromáticos contenidos en (KG1), en particular benceno, pueden convertirse mediante una hidrogenación conectada previamente completamente o al menos en gran parte de manera separada en los correspondientes hidrocarburos saturados. Como consecuencia de esto se reduce o se evita totalmente la desactivación que se produce de lo contrario de los catalizadores usados para la isomerización, en particular para la isomerización de MCP para dar ciclohexano, mediante compuestos aromáticos, en particular mediante benceno u otros compuestos insaturados que se llevan sobre todo en caso del uso preferente de líquidos iónicos ácidos como catalizadores.
- Además, la hidrogenación del benceno contenido en (KG1) tiene la ventaja de que la cantidad del producto que se produce se eleva por el ciclohexano que se produce durante la hidrogenación del benceno, siempre que el ciclohexano que se produce durante la hidrogenación, que se descarga de acuerdo con la invención completamente o al menos en gran parte junto con DMP de acuerdo con la etapa c) del procedimiento, se recupere de nuevo con la separación de DMP/ciclohexano descrita anteriormente.
- La separación de los compuestos aromáticos que quedan, en particular de benceno, por medio de hidrogenación tiene además la ventaja adicional de que se facilitan las etapas de procesamiento destilativas realizadas a continuación, en particular de acuerdo con la etapa óptima d), ya que se evita así la formación, que se produce de lo contrario, de azeótropos de compuestos aromáticos tal como por ejemplo benceno con alcanos C₆-C₇ saturados.
- En principio puede realizarse una separación opcional de compuestos de bajo punto de ebullición, o sea de una gran parte de los alcanos C₅-C₆ no cíclicos así como ciclopentano, en particular de isohexanos contenidos opcionalmente en la mezcla de hidrocarburos (KG1), en distintos sitios en el procedimiento. Sin embargo es especialmente ventajoso realizar, en el caso de mezclas de hidrocarburos (KG1) que contienen benceno, la separación de compuestos de bajo punto de ebullición tras la hidrogenación y antes de la isomerización. Una separación de compuestos de bajo punto de ebullición antes de la hidrogenación tendría en concreto el inconveniente de que el benceno contenido antes de la hidrogenación en la mezcla de hidrocarburos formara azeótropos con al menos una parte de los compuestos de bajo punto de ebullición que van a separarse y por tanto se separaría al menos parcialmente junto con los compuestos de bajo punto de ebullición. Debido a ello se reduciría la cantidad de producto por la cantidad de benceno separada junto con los compuestos de bajo punto de ebullición.
- Una separación de compuestos de bajo punto de ebullición tras la isomerización tendría a su vez el inconveniente de que los compuestos de bajo punto de ebullición diluirían los hidrocarburos que van a isomerizarse, en particular MCP, y así conducirían a una reducción del rendimiento espacio-tiempo en la isomerización. Además es ventajosa la separación de isohexanos antes de la isomerización ya que se eleva así la fuerza motriz para la isomerización de n-hexano para dar isohexanos en la etapa de isomerización posterior. La isomerización de n-hexano para dar isohexanos en la etapa de isomerización es a su vez importante, ya que debido a la posición de los puntos de ebullición ha de separarse n-hexano (punto de ebullición normal 68,7 °C) de manera claramente más difícil que los isohexanos (puntos de ebullición normales de 49,7 a 63,3 °C) de MCP (punto de ebullición normal 71,7 °C). Dado que sin embargo preferentemente a la etapa de isomerización le sigue una separación destilativa, en la que se separan MCP junto con hexanos de cadena abierta del ciclohexano formado y se reconducen antes de o bien en la isomerización, lo que a su vez hace necesaria la descarga de los hexanos de cadena abierta del procedimiento, es ventajoso debido a la posición mencionada de los puntos de ebullición descargar los hexanos de cadena abierta predominantemente en forma de isohexanos del procedimiento, mientras que puede aceptarse una acumulación limitada por la isomerización de n-hexano del mismo.
- También en comparación con el procedimiento, en el que se realiza en primer lugar una separación previa de compuestos de alto punto de ebullición y solo entonces una hidrogenación de benceno, el procedimiento de acuerdo con la invención proporciona ventajas. En particular, mediante la hidrogenación de benceno de acuerdo con la etapa a) conectada previamente de acuerdo con la invención a la separación de DMP/compuestos de alto punto de ebullición de acuerdo con la etapa c) se evita la formación de azeótropos de compuestos aromáticos, en particular benceno con alcanos C₆-C₇ saturados en las etapas de procedimiento posteriores. En particular no se encuentran en la etapa c) de acuerdo con la invención ninguno o solo aún cuantitativamente muy pocos azeótropos de benceno. Todas las etapas posteriores del procedimiento trabajan por consiguiente de manera completamente o al menos en

gran parte libre de compuestos aromáticos, lo que ofrece ventajas de seguridad técnica, dado que los compuestos aromáticos están clasificados por regla general como muy tóxicos (sustancia CMR).

5 En este contexto se eleva en cuanto al flujo (D1) de acuerdo con la etapa c) la cantidad de salida, preferentemente a través del fondo, de (D1) concretamente por la proporción de benceno contenida en la mezcla de hidrocarburos usada, que se hidrogenó previamente para dar ciclohexano. Debido a ello se eleva además el caudal en el posterior procesamiento de este flujo, lo que conduce a un gasto de energía más alto y aparatos más grandes en la destilación extractiva (D2). Esto se compensa sin embargo mediante una reducción del caudal de la separación opcional de compuestos de bajo punto de ebullición y sobre todo en la isomerización.

10 El flujo, que se alimenta a la separación opcional de compuestos de bajo punto de ebullición, se reduce por la cantidad de ciclohexano formada a partir de benceno. Éste contiene por regla general esencialmente MCP, componentes de punto de ebullición más bajo y por ejemplo ciclohexano, que se reconduce eventualmente desde la destilación de producto. La cantidad más baja conduce a una reducción del gasto de energía y dimensiones de aparatos más pequeñas en la etapa d) opcional. Con ello se reducen igualmente el caudal y con ello las dimensiones de aparatos de la isomerización de acuerdo con la etapa e). Mediante el contenido más bajo en ciclohexano del flujo alimentado en la isomerización se ve influido ventajosamente el rendimiento de reacción, dado que en caso de una isomerización de MCP para dar ciclohexano catalizada mediante un líquido iónico se trata de una reacción de equilibrio. Como consecuencia de esto pueden dimensionarse más pequeños los dispositivos/reactores también en la etapa e).

20 La separación destilativa del ciclohexano de componentes de punto de ebullición más bajo de acuerdo con la etapa f) es mediante la modificación del procedimiento igualmente menos costosa, de manera que puede ahorrarse energía. Además, el flujo de material destilado que se reconduce eventualmente a la separación de compuestos de bajo punto de ebullición, se vuelve más pequeño.

En total, mediante la modificación del procedimiento (hidrogenación antes de la separación de DMP) puede ahorrarse la demanda de energía así como pueden reducirse los costes de inversión.

25 En el contexto de la presente invención puede realizarse una rectificación en las formas de realización conocidas por el experto (véase por ejemplo Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, publicado online: 17 de agosto de 2001, vol. 8, pág. 739 y siguientes). Las respectivas técnicas de rectificación se realizan en los correspondientes dispositivos conocidos por el experto. La realización de una rectificación extractiva para la separación de sustancias de punto de ebullición estrecho se ha descrito por ejemplo en los documentos US A 4.053.369, US-A 4.955.468 o
30 WO 02/22528. La rectificación usando columnas de pared separadora se ha descrito por ejemplo en el documento EP1127601 B1.

35 Por "rectificación", que se realiza en una correspondiente columna rectificadora (dispositivo rectificador), denominada también columna de rectificación o dispositivo de rectificación, se entiende lo siguiente: durante la rectificación se conduce el vapor generado mediante rectificación en una columna rectificadora en contracorriente a una parte del condensado. De esta manera se acumulan componentes muy volátiles en el producto de cabeza y poco volátiles en el producto de fondo de la columna rectificadora.

40 En el presente contexto incluye conjuntamente el término "columna de rectificación" en cada caso aparatos secundarios conocidos por el experto tal como por ejemplo uno o varios evaporadores de fondo, al menos un condensador así como eventualmente recipientes y bombas. De manera correspondiente a esto ha de entenderse la extracción de flujos de la columna de rectificación de modo que el respectivo flujo se conduce eventualmente a través de uno o varios de estos aparatos secundarios, eventualmente también con modificación del estado de la unidad y/o reconducción de una parte del flujo extraído. Así ha de entenderse por ejemplo la extracción de un flujo a través de la cabeza de la columna de rectificación de modo que el flujo de vapores que se produce en la cabeza de la columna se condensa al menos parcialmente y a continuación se divide en un flujo de retorno y un flujo de
45 producto de cabeza. El flujo de producto de cabeza es entonces sinónimo del flujo designado en el siguiente texto de manera simplificada como flujo extraído a través de la cabeza. De manera análoga, también la mención de la alimentación de un flujo a una columna de rectificación incluye la opción de que el respectivo flujo antes de la entrada a la propia columna recorre uno o varios aparatos secundarios, tal como por ejemplo un calentador previo o evaporador previo.

50 En el contexto de la presente invención se entiende por el término "dimetilpentano" (DMP) todos los isómeros conocidos de dimetilpentano, en particular 2,2-dimetilpentano (2,2-DMP; punto de ebullición normal: 79,17 °C), 2,3-dimetilpentano (2,3-DMP; punto de ebullición normal: 89,88 °C), 3,3-dimetilpentano (3,3-DMP; punto de ebullición normal: 86,09 °C) y 2,4-dimetilpentano (2,4-DMP; punto de ebullición normal: 80,52 °C). Esto significa que en las correspondientes mezclas o bien flujos del procedimiento de acuerdo con la invención está contenido al menos un
55 isómero de dimetilpentano, preferentemente se trata de mezclas de dos o más isómeros de dimetilpentano, siendo uno de estos isómeros preferentemente 2,4-dimetilpentano.

En el contexto de la presente invención se entiende por el término "compuestos con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C" todos los hidrocarburos que ebulen con presión normal en el intervalo de 79 a 84 °C y que pueden estar contenidos de manera individual o como mezcla en el procedimiento de acuerdo con la invención en primer lugar en la mezcla de hidrocarburos (KG1). En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención pueden separarse entre sí alguno o varios de estos compuestos. Eventualmente pueden estar mencionados también alguno o varios de estos compuestos en el siguiente texto de manera separada como parte constituyente de mezclas o flujos. Siempre que esto sea el caso, solo los compuestos mencionados en cada caso de manera concreta son parte constituyente concluyente de la correspondiente mezcla o flujo; los demás compuestos con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C, que no se mencionan de manera particular en el correspondiente flujo o mezcla, pueden estar presentes (siempre que no se mencione lo contrario o ya no sea posible por ejemplo como consecuencia de una separación precedente) igualmente en el correspondiente flujo o mezcla. Eventualmente pueden encontrarse alguno o varios de estos compuestos también bajo la definición de otra selección de compuestos, tal como por ejemplo bajo la definición del término "alcanos C₅-C₆".

Ejemplos de compuestos con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C son ciclohexano (80,78 °C), 2,2-DMP (79,17 °C), 2,4-DMP (80,52 °C), 2,2,3-trimetilbutano (80,87 °C) y benceno (80,08 °C).

De acuerdo con el sentido tal como se ha mencionado anteriormente para los compuestos con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C se aplica en el contexto de la presente invención también para compuestos que se encuentran bajo el término "compuesto de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 84 °C". Ejemplos de compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal >84 °C son 3,3-DMP (86,09 °C), 2,3-DMP (89,88 °C), 2-metilhexano (2-MH; 90,06 °C), 3-metilhexano (3-MH; 91,87 °C) y 3-etilpentano (3-EP; 93,45 °C).

En el contexto de la presente invención pueden estar resumidos los dos grupos de compuestos mencionados anteriormente (compuestos con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C así como compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 84 °C) eventualmente también en un grupo de compuestos. En esta constelación de casos se designan los compuestos de manera correspondiente como "compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 78 °C". Las realizaciones anteriores con respecto a los dos grupos individuales se aplican de acuerdo con el sentido también para este grupo de compuestos.

Además puede estar contenido en el contexto de la presente invención el grupo de los compuestos con un punto de ebullición normal > 84 °C también como subgrupo en el grupo que se designa como "componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano". El grupo mencionado en último lugar comprende por tanto adicionalmente también compuestos con un punto de ebullición normal > 80,78 °C a inclusive 84 °C.

En el contexto de la presente invención significa el término "mayor parte" en relación con un flujo (flujo de alimentación) -en tanto que no se mencione lo contrario- al menos el 50 %, preferentemente al menos el 80 %, más preferentemente al menos el 95 %, en particular al menos el 99 % en peso.

A continuación se define en más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de ciclohexano a partir de metilciclopentano (MCP) y benceno. En este contexto se remite también a las figuras 1 a 4. La figura 1 muestra el procedimiento de acuerdo con la invención en su forma básica, en el que durante el aislamiento de ciclohexano de acuerdo con la etapa f) se separan de ciclohexano compuestos de bajo punto de ebullición y/o compuestos de punto de ebullición alto eventualmente existentes en un dispositivo (D4). La separación de ciclohexano de (D4) está representada en la figura 1 solo de manera esquemática (por ejemplo se realiza esto de acuerdo con la figura 4). La figura 2 muestra una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención con separación de compuestos de bajo punto de ebullición conectada de manera intermedia de acuerdo con la etapa d) así como con consideración de dos variantes de la reconducción de MCP no isomerizado de acuerdo con la etapa f). La figura 3 muestra una configuración especial para la recuperación de ciclohexano, que se forma durante la hidrogenación de benceno así como está contenido eventualmente de manera adicional junto con DMP ya en la mezcla de hidrocarburos (KG1). La figura 4 se refiere a una configuración especial del aislamiento de ciclohexano de acuerdo con la etapa f). Todas las figuras se explican en más detalle en el siguiente texto en el sitio correspondiente.

En el contexto de la presente invención se realiza en la etapa a) la hidrogenación de una mezcla de hidrocarburos (KG1), conteniendo (KG1) i) benceno, ii) metilciclopentano (MCP), iii) dimetilpentano (DMP), iv) eventualmente ciclohexano y v) eventualmente al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos, con obtención de una mezcla de hidrocarburos (KG2), que presenta una cantidad de ciclohexano elevada en comparación con (KG1).

Los componentes individuales de la mezcla de hidrocarburos (KG1) pueden encontrarse en concentraciones/relaciones discrecionales entre sí. Preferentemente contiene la mezcla de hidrocarburos (KG1) en al menos el 90 % en peso, preferentemente al menos el 95 % en peso, hidrocarburos con 5 a 8 átomos de carbono, con la condición previa de que los hidrocarburos con 5 a 8 átomos de carbono comprenden MCP, benceno, DMP,

eventualmente ciclohexano y eventualmente al menos un compuesto de bajo punto de ebullición de acuerdo con el componente v) mencionado anteriormente. Además se prefiere que la mezcla de hidrocarburos (KG1) contenga ciclohexano, preferentemente en como máximo el 15 % en peso. Los hidrocarburos pueden ser por lo demás saturados o insaturados y/o cíclicos, lineales o ramificados. En particular contiene la mezcla de hidrocarburos (KG1) entre el 10 % en peso y el 60 % en peso, más preferentemente entre el 20 % en peso y el 50 % en peso, de MCP y/o entre el 1 % en peso y el 30 % en peso, más preferentemente entre el 4 % en peso y el 20 % en peso de benceno.

En una forma de realización preferente de la presente invención contiene la mezcla de hidrocarburos (KG1) benceno, metilciclopentano (MCP), DMP, ciclohexano y al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos. Eventualmente puede estar contenido en (KG1) al menos otro compuesto seleccionado de olefinas o alcanos C₇-C₈. El término "olefina" comprende además de olefinas lineales, monoinsaturadas tal como penteno o hexeno también olefinas cíclicas, en particular ciclohexeno, así como dienos y dienos cíclicos. En el grupo de los alcanos C₇-C₈ están contenidos preferentemente compuestos con un punto de ebullición normal > 78 °C, denominados a continuación también "compuestos de punto de ebullición alto". Eventualmente pueden estar contenidos en la mezcla de hidrocarburos (KG1) también hidrocarburos que presentan más de ocho átomos de carbono y/o hidrocarburos con un punto de ebullición relativamente bajo, por ejemplo aquéllos que presentan menos de cinco átomos de carbono. De acuerdo con el sentido se aplica también para la presencia de otros compuestos aromáticos además de benceno.

De manera especialmente preferente contiene la mezcla de hidrocarburos (KG1) benceno, metilciclopentano (MCP), DMP, ciclohexano, al menos otro hidrocarburo seleccionado de n-hexano e iso-hexanos y eventualmente al menos otro hidrocarburo seleccionado de n-heptano, iso-heptanos, metilciclohexano o dimetilciclopentanos.

Debido a la etapa a) se hidrogena en el procedimiento de acuerdo con la invención por tanto benceno para dar ciclohexano. Expresado en otras palabras esto significa que en la etapa a) se hidrogenan los compuestos aromáticos contenidos en la mezcla de hidrocarburos (KG1), o sea benceno así como otros compuestos aromáticos eventualmente contenidos, con obtención de los correspondientes hidrocarburos no aromáticos, preferentemente de los hidrocarburos completamente saturados que resultan con la obtención de todos los enlaces carbono-carbono. Siempre que en la mezcla de hidrocarburos (KG1) estén contenidos otros compuestos insaturados, por ejemplo olefinas tal como ciclohexeno, se hidrogenan igualmente éstos en la etapa a) de la presente invención.

La hidrogenación de la mezcla de hidrocarburos (KG1) de acuerdo con la etapa a) se realiza en el contexto de la presente invención en un dispositivo (V) adecuado para ello, que comprende preferentemente al menos un reactor de hidrogenación (HR). En el dispositivo (V) se hidrogena benceno para dar ciclohexano, realizándose la hidrogenación preferentemente con el uso de hidrógeno elemental. Además se prefiere que la hidrogenación se realice en fase líquida.

La hidrogenación de benceno para dar ciclohexano de acuerdo con la etapa a) se realiza por regla general en presencia de un catalizador adecuado. Como catalizadores son adecuados en principio todos los catalizadores conocidos para ello por el experto, por ejemplo un catalizador metálico sobre tierra de diatomeas de acuerdo con el documento US-A 3.311.667 o catalizadores que contienen metal de acuerdo con el documento EP A 1 995 297, usándose preferentemente allí como metal los elementos del grupo de platino, estaño o cobalto y molibdeno.

Preferentemente se realiza la hidrogenación en presencia de un catalizador que contiene como metal activo (también designado como componente metálico o bien componente activo) al menos un elemento del 8º al 10º grupo del sistema periódico de los elementos (PSE), por ejemplo hierro, cobalto, níquel o rutenio (corresponde al grupo secundario VIIIB de la versión CAS del PSE), en particular níquel o rutenio. Además es preferente que el metal activo esté aplicado sobre un material de soporte (soporte). Como soportes son adecuados en principio todos los soportes conocidos por el experto, por ejemplo soportes que contienen SiO₂, que contienen óxido de zirconio o que contienen óxido de aluminio. De manera especialmente preferente se usa un catalizador que contiene níquel como metal activo sobre un soporte que contiene óxido de aluminio.

La hidrogenación como tal se realiza y se hace funcionar del modo en sí conocido por el experto, preferentemente es una combinación de un reactor principal accionado en el circuito eventualmente enfriado (reconducción de una parte de la mezcla que fluye fuera del reactor en la mezcla que fluye hacia el reactor, estando colocada eventualmente la refrigeración antes de o tras la mencionada alimentación) y un reactor secundario posterior en el paso directo, es decir accionado sin reconducción. En este caso comprende el dispositivo (V) por tanto dos reactores de hidrogenación (HR).

Los reactores de hidrogenación (HR) están diseñados preferentemente como reactores de lecho sólido sin refrigeración interna. En este caso se acciona la hidrogenación preferentemente de modo que la diferencia de temperatura entre la mezcla que entra y la que sale se controla de manera continua y en caso de reducción de este valor por debajo de un determinado valor teórico se eleva la temperatura de entrada. Además es preferente que se accionen los reactores de hidrogenación en modo de conducción de deslizamiento.

Además preferentemente se conecta posteriormente a la hidrogenación un aparato en el que se distensiona con una presión por debajo de la presión ajustada en el reactor secundario. A este respecto se produce un flujo de gas, que contiene hidrógeno disuelto previamente en la mezcla de hidrocarburos y en cualquier caso se compacta y se reconduce a al menos uno de los reactores de hidrogenación (HR).

- 5 La hidrogenación se realiza preferentemente a una temperatura entre 50 y 200 °C, de manera especialmente preferente entre 100 y 180 °C y/o una presión entre 10 y 300 bar abs., de manera especialmente preferente entre 30 y 200 bar abs.

Además es preferente en el procedimiento de acuerdo con la invención durante la hidrogenación que la conversión total del benceno (y eventualmente otros compuestos insaturados contenidos en la mezcla de hidrocarburos (KG1)) ascienda a al menos el 90 %, de manera especialmente preferente al 99 % y/o el contenido residual del benceno (y eventualmente otros compuestos insaturados contenidos en la mezcla de hidrocarburos (KG1)) ascienda en la mezcla de hidrocarburos (KG2) al 1 % en peso, preferentemente a como máximo el 0,1 % en peso, de manera especialmente preferente a como máximo el 0,01 % en peso.

10 Como consecuencia de la hidrogenación se obtiene en la etapa a) de acuerdo con la invención la mezcla de hidrocarburos (KG2) que se diferencia en su composición de la mezcla de hidrocarburos (KG1) prioritariamente en cuanto a los compuestos hidrogenados. La mezcla de hidrocarburos (KG2) contiene por tanto DMP, ciclohexano, MCP y al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos (compuestos de bajo punto de ebullición). En la mezcla de hidrocarburos (KG2) están presentes por consiguiente también los componentes ii), iii) y v), que estaban contenidos ya en (KG1). Además contiene la mezcla de hidrocarburos (KG2) todos los otros componentes de acuerdo con la mezcla de hidrocarburos (KG1), que no se han modificado químicamente durante la hidrogenación, así como eventualmente hidrocarburos formados mediante hidrogenación de olefinas, dienos así como de otros compuestos aromáticos.

15 La mezcla de hidrocarburos (KG2) contiene preferentemente ciclohexano, MCP, DMP, como máximo el 0,1 % en peso de compuestos aromáticos y al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos. De manera especialmente preferente contiene la mezcla de hidrocarburos (KG2) ciclohexano, metilciclopentano (MCP), DMP, como máximo el 0,1 % en peso de compuesto aromáticos y al menos otro hidrocarburo seleccionado de n-hexano e iso-hexanos.

20 En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la alimentación de la mezcla de hidrocarburos (KG2) obtenida (durante la hidrogenación de acuerdo con la etapa a)) en la columna de rectificación (D1), que a continuación se especifica adicionalmente en relación con la etapa c).

25 En la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la separación de un flujo (S1) que contiene DMP y ciclohexano de la mezcla de hidrocarburos (KG2) a través de una salida de la columna de rectificación (D1), encontrándose la salida por debajo de la alimentación, preferentemente en el fondo de (D1), con obtención de la mezcla de hidrocarburos (KG2a), que presenta una cantidad de DMP reducida en comparación con (KG2). La mezcla de hidrocarburos (KG2a) a su vez se retira a través de una salida de la columna de rectificación (D1) por encima de la alimentación, preferentemente a través de la cabeza de (D1).

30 Preferentemente se separa en la columna de rectificación (D1) el DMP contenido en la mezcla de hidrocarburos (KG2) y ciclohexano así como eventualmente otros alcanos con 7 o más átomos de carbono (compuestos de punto de ebullición alto) de manera completa o de manera casi completa (hasta el 2 % con respecto a la cantidad de DMP y ciclohexano o compuestos de punto de ebullición alto contenida en (KG2)) de (KG2), en particular de MCP y eventualmente los compuestos de bajo punto de ebullición de acuerdo con el componente v) (o sea los componentes principales de la mezclas (KG2a)). El DMP y ciclohexano así como eventualmente otros alcanos con 7 o más átomos de carbono se retiran de la columna de rectificación (D1) con flujo (S1), que se encuentra preferentemente en el fondo de (D1). El ciclohexano contenido igualmente en el flujo (S1) comprende el ciclohexano que se formó en la etapa de hidrogenación a) precedente a partir de benceno así como el ciclohexano que estaba contenido eventualmente ya en la mezcla de hidrocarburos (KG1). En la mezcla de hidrocarburos (KG2a) no está contenido por el contrario preferentemente ningún ciclohexano o solo una proporción relativamente baja (como máximo del 2 % en peso con respecto a (KG2)).

35 Como alternativa puede definirse una separación de compuestos de punto de ebullición alto casi completa, preferentemente una separación de DMP casi completa, de la mezcla de hidrocarburos (KG2) también a través de la cantidad de compuestos de punto de ebullición alto que queda en la mezcla (KG2a), preferentemente cantidad de DMP, con respecto a MCP. Con este punto de vista se prefiere especialmente que la cantidad de compuestos de punto de ebullición alto contenida en la mezcla (KG2a), preferentemente la cantidad de DMP, con respecto a la suma de las cantidades de MCP contenidas en (KG2a) ascienda como máximo al 0,1 % en peso, preferentemente como máximo al 0,02 % en peso.

Además se prefiere que la mezcla de hidrocarburos (KG2a) contenga al menos el 95 %, preferentemente al menos el 98 % de la cantidad parcial de MCP contenida en la mezcla de hidrocarburos (KG2) y/o que la mezcla de hidrocarburos (KG2a) contenga como máximo el 0,1 % en peso, preferentemente como máximo el 0,02 % en peso (con respecto a la cantidad total de MCP en (KG2a)) de DMP. De manera especialmente preferente contiene la mezcla de hidrocarburos (KG2a) como máximo el 0,015 % en peso (con respecto a la cantidad total de MCP en (KG2a)) de 2,4-DMP.

Como columna de rectificación (D1) -de acuerdo con las etapas b) y c) de acuerdo con la invención- pueden usarse en principio todas las columnas de rectificación conocidas por el experto. Además es preferente que se encuentre la salida de la columna de rectificación (D1), de la que se separa la mezcla (KG2a), por encima de la alimentación, con la que se alimenta la mezcla de hidrocarburos (KG2) en (D1), preferentemente se encuentra la salida en la cabeza de (D1).

El flujo (S1) separado del fondo de la columna de rectificación (D1) contiene preferentemente DMP, ciclohexano así como eventualmente otros componentes. Los otros componentes son preferentemente compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 78 °C.

En la etapa d) opcional del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la separación de al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos de la mezcla de hidrocarburos (KG2a) en una columna de rectificación (D3) con obtención de la mezcla de hidrocarburos (KG2b), que presenta una cantidad de al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos reducida en comparación con (KG2a). La etapa d) opcional se realiza en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente cuando en la mezcla de hidrocarburos (KG1) usada durante la hidrogenación de acuerdo con la etapa a) está contenido el componente v).

Esta separación de acuerdo con la etapa d) se designa a continuación también como "separación de compuestos de bajo punto de ebullición". Por "compuesto de bajo punto de ebullición" se entiende en particular ciclopentano así como alcanos C₅-C₆ no cíclicos tal como iso-hexanos.

La mezcla de hidrocarburos (KG2b) con baja cantidad de compuestos de bajo punto de ebullición se alimenta a continuación a la isomerización de acuerdo con la etapa e) de la presente invención. Siempre que no se realice ninguna separación de compuestos de bajo punto de ebullición de acuerdo con la etapa d) opcional, se alimenta en lugar de (KG2b) la mezcla de hidrocarburos (KG2a) a la isomerización de acuerdo con la etapa e). La mezcla de hidrocarburos (KG2b) con baja cantidad de compuestos de bajo punto de ebullición se separa a través de un sitio de extracción por debajo de la alimentación, preferentemente del fondo de la correspondiente columna de rectificación.

Preferentemente se realiza la separación de compuestos de bajo punto de ebullición de modo que se separe de manera destilativa de la mezcla de hidrocarburos (KG2a) un flujo (LS1) que contiene al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ lineales o ramificados, ciclopentano o alcanos C₆ lineales o ramificados, de manera especialmente preferente iso-hexanos. Preferentemente se retira el flujo (LS1) a través de un sitio de extracción por encima de la alimentación, de manera especialmente preferente a través de la cabeza de la columna de rectificación.

En la columna de rectificación (D3) se separan los compuestos de bajo punto de ebullición de la mezcla de hidrocarburos (KG2a) como flujo (LS1), teniendo el flujo (LS1) un punto de ebullición más bajo que (KG2a). El flujo (LS1) en comparación con (KG2a) está enriquecido preferentemente en isohexanos y/o ciclopentano y tiene baja cantidad de MCP y ciclohexano eventualmente existente. La mezcla de hidrocarburos (KG2b) con baja cantidad/contenido reducido del flujo (LS1) tiene un punto de ebullición más alto que (KG2a). La mezcla de hidrocarburos (KG2b) en comparación con (KG2a) tiene baja cantidad preferentemente de isohexanos y/o ciclopentano y está enriquecida en MCP y ciclohexano eventualmente existente.

Preferentemente se realiza y se acciona la separación de compuestos de bajo punto de ebullición de modo que el flujo (LS1) contenga menos del 5 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 2,5 % en peso de MCP y la mezcla de hidrocarburos (KG2b) contenga menos del 10 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 5 % en peso de isohexanos.

El flujo (LS1) puede introducirse por ejemplo en un craqueador al vapor como el denominado Cocrackfeed. Eventualmente, en el contexto de la separación de compuestos de bajo punto de ebullición puede retirarse otro flujo que en comparación con el flujo (LS1) tiene baja cantidad de isohexanos y está enriquecido de componentes que tienen un punto de ebullición más bajo que los isohexanos, tal como por ejemplo parafinas cloradas con < 4 átomos de carbono por molécula.

Se prefiere también una forma de realización, en la que se reconduce preferentemente un flujo (LS2) que procede de la etapa f) de acuerdo con la siguiente descripción completamente o parcialmente en o antes de (D3).

En la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la isomerización de la mezcla de hidrocarburos (KG2a) en presencia de un catalizador, preferentemente de un líquido iónico ácido con obtención de una mezcla de hidrocarburos (KG3), que presenta una cantidad de ciclohexano elevada en comparación con (KG2a). Debido a la etapa e) se isomeriza en el procedimiento de acuerdo con la invención por tanto MCP para dar ciclohexano. Siempre que se realice la etapa d) opcional de acuerdo con la invención, se realiza la isomerización de acuerdo con el sentido con la mezcla de hidrocarburos (KG2b) en lugar de con (KG2a).

La isomerización de MCP para dar ciclohexano de acuerdo con la etapa e) se realiza en presencia de un catalizador. Como catalizadores son adecuados en principio todos los catalizadores conocidos por el experto para ello, por ejemplo catalizadores de Friedel-Crafts de acuerdo con el documento US-A 2.846.485 tal como cloruro de aluminio, que puede contener adicionalmente HCl, o haluros de metal de acuerdo con el documento US-A 3.311.667 tal como cloruro de aluminio, cloruro de zirconio o trifluoruro de boro. Además son adecuados como catalizadores también las zeolitas usadas en el documento EP-A 1 995 297 o líquidos iónicos tal como se usan éstos por ejemplo en el documento WO 2011/069929.

En el contexto de la presente invención se realiza la isomerización preferentemente en presencia de un líquido iónico ácido con la composición $K1Al_nX_{(3n+1)}$, en la que K1 es un catión monovalente, X es igual a halógeno y $1 < n < 2,5$. Por ejemplo pueden usarse mezclas de dos o más líquidos iónicos ácidos, preferentemente se usa un líquido iónico ácido.

K1 es preferentemente un ion amonio no sustituido o al menos parcialmente alquilado o un catión heterocíclico (monovalente), en particular un ion piridinio, un ion imidazolio, un ion piridazinio, un ion pirazolio, un ion imidazolinio, un ion tiazolio, un ion triazolio, un pirrolidinio, un ion imidazolidinio o un ion fosfonio. X es preferentemente cloro o bromo.

Más preferentemente contiene el líquido iónico ácido como catión un ion amonio alquilado al menos parcialmente o un catión heterocíclico y/o como anión un ion cloroaluminato con la composición $Al_nCl_{(3n+1)}$ con $1 < n < 2,5$. Preferentemente contiene el ion amonio al menos parcialmente alquilado uno, dos o tres restos alquilo con (en cada caso) de uno a diez átomos de carbono. Siempre que estén presentes dos o tres sustituyentes alquilo con los correspondientes iones amonio, pueden seleccionarse independientemente entre sí las respectivas longitudes de cadena, preferentemente presentan todos los sustituyentes alquilo la misma longitud de cadena. Se prefieren especialmente iones amonio trialquilados con una longitud de cadena de uno a tres átomos de carbono. El catión heterocíclico es preferentemente un ion imidazolio o un ion piridinio.

De manera especialmente preferente contiene el líquido iónico ácido como catión un ion amonio alquilado al menos parcialmente y como anión un ion cloroaluminato con la composición $Al_nCl_{(3n+1)}$ con $1 < n < 2,5$. Ejemplos de tales líquidos iónicos ácidos especialmente preferentes son cloroaluminato de trimetilamonio y cloroaluminato de trietilamonio.

Además puede usarse en la isomerización de manera adicional al líquido iónico ácido también un haluro de hidrógeno (HX) como cocatalizador. Como haluro de hidrógeno (HX) pueden usarse en principio todos los haluros de hidrógeno concebibles, por ejemplo fluoruro de hidrógeno (HF), cloruro de hidrógeno (HCl), bromuro de hidrógeno (HBr) o yoduro de hidrógeno (HI). Eventualmente pueden usarse los haluros de hidrógeno también como mezcla, preferentemente se usa en el contexto de la presente invención sin embargo solo un haluro de hidrógeno. Preferentemente se usa el haluro de hidrógeno, cuya parte de haluro esté presente también en el líquido iónico ácido descrito anteriormente (al menos parcialmente) en el correspondiente anión. Preferentemente es el haluro de hidrógeno (HX) cloruro de hidrógeno (HCl) o bromuro de hidrógeno (HBr). De manera especialmente preferente es el haluro de hidrógeno (HX) cloruro de hidrógeno (HCl).

Como dispositivo (IV) para la realización de la isomerización pueden usarse en principio todos los dispositivos conocidos por el experto para un fin de este tipo. Preferentemente, el dispositivo (IV) es un recipiente agitador o una cascada de recipientes agitadores. La cascada de recipientes agitadores significa que están conectadas dos o más, por ejemplo tres o cuatro, recipientes agitadores uno detrás de otro (en serie).

La isomerización se realiza preferentemente a una temperatura entre 0 °C y 100 °C, de manera especialmente preferente a una temperatura entre 30 °C y 60 °C. Además es preferente que la presión durante la isomerización ascienda a entre 1 y 20 bar abs. (absoluto), preferentemente a entre 2 y 10 bar abs.

La realización de la isomerización de MCP de acuerdo con la etapa e) en presencia de un líquido iónico ácido como catalizador así como eventualmente un haluro de hidrógeno como cocatalizador la conoce el experto. Preferentemente forman los hidrocarburos (o sea MCP, ciclohexano y eventualmente otros hidrocarburos contenidos en (KG2a)) y el líquido iónico durante la isomerización en cada caso una fase separada, pudiendo estar contenidas cantidades parciales del líquido iónico en la fase de hidrocarburos y cantidades parciales de los hidrocarburos en la fase de líquido iónico. Siempre que esté presente, se introduce el haluro de hidrógeno, en particular cloruro de

hidrógeno, preferentemente en forma de gas en el dispositivo (IV) para la realización de la isomerización. El haluro de hidrógeno puede estar contenido, al menos en cantidades parciales, en las dos fases líquidas mencionadas anteriormente así como en una fase en forma de gas, preferentemente existente de manera adicional.

5 Preferentemente se realiza la isomerización en el dispositivo (IV) de modo que en un recipiente agitador o una cascada de recipientes agitadores se encuentren dos fases líquidas y una fase gaseosa. La primera fase líquida contiene en al menos el 90 % en peso el líquido iónico ácido y la segunda fase líquida contiene en al menos el 90 % en peso los hidrocarburos. La fase gaseosa contienen en al menos el 90 % en peso al menos un haluro de hidrógeno, preferentemente cloruro de hidrógeno. Eventualmente puede estar presente también aún una fase sólida, que contiene componentes en forma sólida, de los cuales se forma el líquido iónico, tal como por ejemplo AlCl_3 . A este respecto se ajustan la presión y composición de la fase gaseosa de modo que la presión parcial del haluro de hidrógeno en forma de gas, en particular de gas HCl , ascienda en la fase gaseosa a entre 0,5 y 20 bar abs. (absoluto), preferentemente a entre 1 y 10 bar abs.

15 Además se prefiere en el contexto de la presente invención que se realice la isomerización en una dispersión (D1), estando dispersada en la dispersión (D1) la fase (B) en la fase (A), encontrándose la relación en volumen de la fase (A) con respecto a la fase (B) en el intervalo de 2,5 a 4 con respecto a 1 [vol/vol], conteniendo la fase (A) en > 50 % en peso al menos un líquido iónico ácido y conteniendo la fase (B) en > 50 % en peso al menos un hidrocarburo no aromático. Además es preferente que la dispersión (D1) contenga adicionalmente HCl y/o se introduzca HCl en forma de gas en la dispersión (D1).

20 Tal como se ha mencionado ya anteriormente, en la isomerización en presencia de un líquido iónico ácido y eventualmente de un haluro de hidrógeno (HX) se isomeriza o bien se convierte químicamente (al menos parcialmente) MCP para dar ciclohexano. Eventualmente pueden isomerizarse aún otros hidrocarburos contenidos en (KG2a) o eventualmente en (KG2b) excepto MCP. Los hidrocarburos obtenidos en la isomerización están contenidos en la mezcla de hidrocarburos (KG3). La mezcla (KG3) se diferencia por tanto en cuanto a la composición y/o cantidad de los hidrocarburos contenidos en la misma de las correspondientes mezclas de hidrocarburos (KG2a) o eventualmente (KG2b), que está presente antes de la isomerización. Las mezclas de hidrocarburos (KG2a) y (KG2b) se definieron ya anteriormente. Sin embargo todos los componentes de las mezclas de hidrocarburos (KG2a) y (KG2b), que no se isomerizan en la etapa e), están contenidos igualmente en la mezcla de hidrocarburos (KG3).

30 Dado que en tales procesos de isomerización no transcurre la isomerización que va a realizarse en la mayoría de los casos en el 100 % (o sea completamente), está contenido aún en el producto por regla general también el hidrocarburo con el que se realizó la isomerización (en cantidad más baja que antes de la isomerización). Dado que en el presente caso se isomeriza MCP para dar ciclohexano, está contenido en el producto de isomerización por regla general una mezcla de ciclohexano y MCP (en cantidad más baja antes de la isomerización).

35 La mezcla de hidrocarburos (KG3) contiene preferentemente ciclohexano, MCP y eventualmente alcanos C_5 - C_6 no cíclicos (compuestos de bajo punto de ebullición) y/o eventualmente componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano. En el caso de los compuestos de bajo punto de ebullición y/o compuestos de punto de ebullición alto aún contenidos opcionalmente en la mezcla de hidrocarburos (KG3) puede tratarse de compuestos que estaban contenidos en la mezcla de hidrocarburos (KG1) usada originariamente y que no se han separado en las etapas de procedimiento precedentes, en particular en las etapas c) y d), completamente de las correspondientes mezclas de hidrocarburos. Además puede tratarse a este respecto también de compuestos que se han producido durante la hidrogenación de acuerdo con la etapa a) y/o durante la isomerización de acuerdo con la etapa e) preferentemente como productos secundarios. Los componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano contenidos opcionalmente en (KG3) pueden contener también partes constituyentes de la cantidad residual de compuestos aromáticos u olefinas aún existente eventualmente a continuación de la hidrogenación de acuerdo con la etapa a).
45 De manera especialmente preferente contiene la mezcla de hidrocarburos (KG3) ciclohexano, metilciclopentano (MCP), como máximo el 0,1 % en peso de compuestos aromáticos y al menos otro hidrocarburo seleccionado de n-hexano e iso-hexanos.

50 En la etapa f) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza el aislamiento de ciclohexano de la mezcla de hidrocarburos (KG3). Preferentemente se realiza la etapa f) en una columna de rectificación (D4), separándose en (D4) de la mezcla de hidrocarburos (KG3) un flujo (LS2) que contiene MCP y eventualmente alcanos C_5 - C_6 no cíclicos y reconduciéndose el flujo (LS2) total o parcialmente tras la etapa d) o tras la etapa e).

55 El aislamiento del ciclohexano puede realizarse según procedimientos conocidos por el experto por ejemplo usando una o varias columnas de rectificación, en las que se introduce la descarga del dispositivo en el que se realizó la isomerización de acuerdo con la etapa e). Por regla general, en el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la etapa f) -a continuación de la isomerización de acuerdo con la etapa e)- se aísla ciclohexano en una pureza de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99,9 % en peso.

5 Preferentemente se realiza la etapa f) del procedimiento de acuerdo con la invención de modo que la mezcla de hidrocarburos (KG3) que contiene ciclohexano, MCP, eventualmente alcanos C₅-C₆ no cíclicos y eventualmente componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano se alimenta en una columna de rectificación (D4), separándose de (D4) en un sitio de extracción por encima de la alimentación, preferentemente a través de la cabeza, la mayor parte del MCP contenido en la alimentación a (D4) y eventualmente de alcanos C₅-C₆ no cíclicos. Siempre que en (KG3) no estén presentes alcanos C₅-C₆ no cíclicos, a este respecto se trata preferentemente de n-hexano e iso-hexanos. Este flujo que contiene la mayor parte de MCP (y eventualmente de alcanos C₅-C₆ no cíclicos) se designa a continuación también como flujo (LS2).

10 El flujo (LS2) está caracterizado además por que éste está enriquecido (con respecto a (KG3)) en MCP y tiene baja cantidad de ciclohexano, conteniendo este flujo (LS2) preferentemente menos del 20 % en peso, preferentemente menos del 10 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 7 % en peso de ciclohexano.

15 El flujo (LS2) se reconduce además preferentemente total o parcialmente tras la etapa d) o tras la etapa e), preferentemente se reconduce el flujo (LS2) completamente. La reconducción del flujo (LS2) tras la etapa d) opcional o tras la etapa e) se realiza por regla general de modo que el flujo (LS2) se reconduzca en o antes de los correspondientes dispositivos para la realización de estas etapas de procedimiento. El flujo (LS2) puede reconducirse por tanto en o antes del dispositivo para la realización de la separación de compuestos de bajo punto de ebullición tras la etapa d) y/o el flujo (LS2) puede reconducirse en o antes del dispositivo para la realización de la isomerización tras la etapa e). Siempre que el flujo (LS2) se reconduzca antes del dispositivo para la realización de la separación de compuestos de bajo punto de ebullición, esto significa que el flujo (LS2) se introduce en la mezcla de hidrocarburos (KG2a) fuera del dispositivo de rectificación (D3), en el que se realiza la etapa d) opcional. Siempre que el flujo (LS2) se reconduzca antes del dispositivo para la realización de la isomerización, esto significa que el flujo (LS2) se introduce en la mezcla de hidrocarburos (KG2a) o eventualmente (KG2b), siempre que se realice la etapa d) opcional, fuera del dispositivo (V) en el que se realiza la isomerización de acuerdo con la etapa e).

25 En particular se reconduce el flujo (LS2) tras la etapa d), preferentemente se introduce el flujo (LS2) en la mezcla de hidrocarburos (KG2a) antes del dispositivo de rectificación (D3), en el que se realiza la etapa d).

30 El ciclohexano puede retirarse de la columna de rectificación (D4), preferentemente siempre que no estén presentes componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano en concentración que perjudica la respectiva especificación, en una pureza de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99,9 % en peso, a través del fondo de (D4) o una salida lateral de (D4) colocada por debajo de la alimentación, preferentemente salida lateral de (D4) en forma de vapor (opción f0)). Siempre que el ciclohexano se retire a través de una salida lateral preferentemente en forma de vapor colocada por debajo de la alimentación, puede retirarse a través del fondo de (D4) un flujo de compuestos de punto de ebullición alto (S5).

35 Como alternativa puede realizarse también la opción f1), en la que el flujo retirado a través del fondo de (D4) enriquecido en ciclohexano se introduce en una columna de rectificación (D5), separándose a través del fondo de (D5) un flujo (S5) que contiene componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano y retirándose a través de un sitio de extracción por encima de la alimentación a (D5), preferentemente a través de la cabeza, ciclohexano con una pureza de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99,9% en peso.

40 Como alternativa puede realizarse también la opción f2), en la que se separa un flujo enriquecido en ciclohexano, que está preferentemente en forma de vapor, a través de la salida lateral de la columna de rectificación (D4), encontrándose la salida lateral preferentemente en la parte de separación de (D4) y/o conduciéndose el flujo enriquecido en ciclohexano desde la salida lateral de (D4) hacia un dispositivo (D6) realizado preferentemente como columna de rectificación para la purificación adicional y obteniéndose allí a través de un sitio de extracción por encima de la alimentación a (D6), preferentemente a través de la cabeza, ciclohexano con una pureza de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99,9% en peso.

50 A este respecto es preferente en la opción f2) además que la alimentación del flujo preferentemente en forma de vapor desde (D4) hacia (D6) se realice por debajo del plato más bajo, de la empacaturada más baja o del apilamiento de cuerpos llenadores más bajo de (D6) y se accione (D6) con un condensador de cabeza y retorno parcial del condensado retirado de ésta, sin embargo no con un evaporador de fondo propio y que el líquido que se produce por debajo de (D6) se reconduzca aproximadamente a la altura de la salida lateral en la columna de rectificación (D4). En esta forma de realización se retira un flujo (S5) que contiene componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano a través del fondo de (D4).

55 Como alternativa puede realizarse también la opción f3), en la que la columna de rectificación (D4) está realizada como columna de pared separadora, la pared separadora se encuentra parcialmente por debajo del sitio de alimentación, un sitio de salida se encuentra en la zona de la pared separadora y a través de este sitio de salida se

extrae un flujo de ciclohexano preferentemente líquido con una pureza de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99,9 % en peso. En esta forma de realización se retira igualmente un flujo (S5) que contiene componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano a través del fondo de (D4).

5 En la figura 4 se ilustra otra vez la etapa f) del procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la opción f1) descrita anteriormente. CH significa ciclohexano, C₆ significa alcanos C₅-C₆ no cíclicos, en particular iso-hexanos y las expresiones colocadas entre paréntesis indican los componentes más relevantes para el procedimiento y/o los componentes principales del respectivo flujo. En la forma de realización de acuerdo con la figura 4 se usa una
10 mezcla de hidrocarburos (KG3), en la están contenidos ciclohexano, MCP, alcanos C₅-C₆ no cíclicos, en particular iso-hexanos, y compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 84 °C. Desde el fondo de D4 se introduce un flujo (S4) enriquecido en ciclohexano en la columna de rectificación (D5), de la que se aísla a través de la cabeza ciclohexano de acuerdo con las especificaciones. El flujo de fondo (S5) comprende componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano.

15 Eventualmente, en el contexto de la presente invención a continuación de la isomerización de acuerdo con la etapa e) y antes de una separación destilativa/aislamiento del ciclohexano de acuerdo con la etapa f) se realizan etapas de purificación adicionales con la descarga de la isomerización. En estas etapas de purificación puede tratarse por ejemplo de un lavado neutro y/o alcalino, que puede realizarse en una etapa o varias etapas. Adicionalmente o como alternativa al lavado pueden usarse también dispositivos especiales, por ejemplo dispositivos de destilación o dispositivos de rectificación, para separar por ejemplo haluro de hidrógeno existente de los hidrocarburos. Tales
20 dispositivos comprenden también dispositivos para la evaporación en una sola etapa, en particular para la evaporación ultra-rápida. Adicionalmente o como alternativa, en el caso del uso de líquido iónico ácido pueden conectarse previamente también unidades de separación de fases, preferentemente separadores de fases, a los dispositivos especiales mencionados anteriormente, en particular para separar el líquido iónico ácido de los hidrocarburos.

25 En una forma de realización especialmente preferente se conduce la descarga procedente de la isomerización a un dispositivo de separación de fases tal como por ejemplo un separador de fases, donde se realiza una separación en una fase que está constituida en al menos el 90 % en peso por líquido iónico ácido y una fase que está constituida en al menos el 90 % en peso por hidrocarburos. La fase que está constituida en al menos el 90 % en peso por líquido iónico ácido se reconduce al menos parcialmente a la isomerización y la fase que está constituida en al
30 menos el 90 % en peso por hidrocarburos se conduce, después de que se hayan extraído de ésta eventualmente en un dispositivo de destilación o dispositivo de rectificación las partes constituyentes volátiles tal como por ejemplo HCl, a un lavado neutro y/o alcalino, donde se separan restos del líquido iónico o partes constituyentes del mismo tal como por ejemplo HCl o AlCl₃.

35 En la figura 1 se ilustra otra vez el procedimiento de acuerdo con la invención en su forma básica con consideración de las etapas a) a f), no realizándose sin embargo ninguna separación de compuestos de bajo punto de ebullición de acuerdo con la etapa d) opcional. Un procedimiento de acuerdo con el sentido con consideración de la etapa d) opcional se representa como forma de realización preferente en la figura 2. En las dos figuras se aplica lo siguiente: CH significa ciclohexano, B significa benceno, HR significa reactor de hidrogenación y IV significa dispositivo de isomerización. La isomerización se realiza preferentemente en un recipiente agitador o una cascada de recipientes
40 agitadores. La mezcla de hidrocarburos (KG1) contiene benceno, MCP, DMP y al menos un compuesto de bajo punto de ebullición. Siempre que (KG1) contenga adicionalmente ciclohexano, se retira éste junto con DMP a través del flujo (S1) del procedimiento. En este caso puede recuperarse de nuevo el ciclohexano y/o el ciclohexano que se produce durante la hidrogenación de acuerdo con la etapa a), tal como se aclara esto a continuación por medio de la forma de realización preferente en unión con la figura 3. De acuerdo con el sentido -tal como se ha expuesto
45 anteriormente en la figura 4- están expuestas también en las figuras 1 a 3 entre paréntesis solo las partes constituyentes más importantes en cada caso de los correspondientes flujos o mezclas.

Del producto de isomerización de acuerdo con la etapa e) se aísla a continuación de acuerdo con la etapa f) ciclohexano, por ejemplo usando una o varias columnas de rectificación, en las que se introduce la descarga del dispositivo de isomerización (IV); allí se separa ciclohexano de MCP que no ha reaccionado y eventualmente otros
50 componentes, reconduciéndose preferentemente - tal como se ha representado en la figura 2 - el flujo parcial (LS2) enriquecido en MCP y con baja cantidad de ciclohexano tras la etapa d) y/o tras la etapa e). Preferentemente se reconduce (LS2) - tal como se ha representado en la figura 2 - tras la etapa d), en particular mediante introducción en la mezcla de hidrocarburos (KG2a) antes del dispositivo de rectificación (D3). La opción de la reconducción de (LS2) tras la etapa e) está indicada en la figura 2 mediante la línea discontinua (reconducción al dispositivo de isomerización (IV)). La etapa f) está simplificada en la figura 1 mediante el dispositivo de rectificación (D4). Preferentemente se realiza la etapa f) tal como se ha representado anteriormente en relación con la figura 4. Como consecuencia de ello está indicada en la figura 1 la separación opcional de componentes de punto de ebullición más
55 alto que ciclohexano a través del flujo (S5) como posible variante mediante la flecha discontinua.

La mezcla de hidrocarburos (KG1) usada en el procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa a) puede proceder de fuentes discretivas. Así es concebible que (KG1) se mezcle conjuntamente antes de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención a partir de los componentes individuales o que se prepare una mezcla de hidrocarburos (KG1) mediante combinación de varias mezclas individuales. Preferentemente, en el contexto de la presente invención, la mezcla de hidrocarburos (KG1) procede total o parcialmente de un procedimiento de craqueo al vapor.

Además es preferente que (KG1) se obtenga en un dispositivo para la separación de compuestos aromáticos, que está conectado posteriormente a un procedimiento de craqueo al vapor, a partir de un flujo (S6) que procede del procedimiento de craqueo al vapor. Esto significa que en el contexto de la presente invención se obtiene la mezcla de hidrocarburos (KG1) preferentemente de un dispositivo para la separación de compuestos aromáticos.

Los dispositivos para la separación de compuestos aromáticos como tales los conoce el experto, éstos pueden comprender por ejemplo uno, dos o aún más dispositivos de rectificación conectados entre sí. Preferentemente se realiza la separación de compuestos aromáticos como una rectificación extractiva de compuestos aromáticos, en particular como una rectificación extractiva de benceno. Tal como se ha mencionado ya anteriormente, pueden proceder sin embargo eventualmente una cantidad parcial de la mezcla de hidrocarburos (KG1) y/o componentes individuales contenidos en la misma de otra fuente distinta al dispositivo para la separación de compuestos aromáticos. Por ejemplo pueden añadirse estas cantidades parciales y/o componentes individuales a continuación a la mezcla de hidrocarburos (KG1) obtenida en el dispositivo para la separación de compuestos aromáticos.

El dispositivo para la separación de compuestos aromáticos a su vez está conectado posteriormente de manera preferente a un procedimiento de craqueo al vapor. Un flujo (S6) que procede del procedimiento de craqueo al vapor se alimenta al dispositivo para la separación de compuestos aromáticos. En el dispositivo para la separación de compuestos aromáticos se separa el flujo (S6) en un flujo (S7) rico en compuestos aromáticos así como en la mezcla de hidrocarburos (KG1).

La realización de un procedimiento de craqueo al vapor como tal la conoce el experto. Preferentemente se trata en el contexto de la presente invención en el caso del procedimiento de craqueo al vapor de un craqueador de nafta (procedimiento de craqueo al vapor de nafta). El flujo (S6) procede por tanto preferentemente de un craqueador de nafta y/o el flujo (S6) comprende gasolina de pirólisis o un flujo parcial separado de la gasolina de pirólisis.

El flujo (S6) se designa también como flujo de entrada (S6) al dispositivo para la separación de compuestos aromáticos. El flujo (S6) comprende la mezcla de hidrocarburos (KG1) y adicionalmente una proporción de compuestos aromáticos. Por tanto, estos compuestos aromáticos adicionales se separan en el dispositivo para la separación de compuestos aromáticos de la mezcla de hidrocarburos (KG1). Esto significa además que la mezcla de hidrocarburos (KG1) presenta una concentración de compuestos aromáticos más baja que el flujo de entrada (S6) al dispositivo para la separación de compuestos aromáticos, por ejemplo puede presentar la mezcla de hidrocarburos (KG1) una concentración de compuestos aromáticos más baja en al menos el 50 % que el flujo de entrada (S6) al dispositivo para la separación de compuestos aromáticos.

En particular cuando el flujo (S6) comprende gasolina de pirólisis o un flujo parcial separado de la gasolina de pirólisis, puede estar conectada previamente en el contexto de la presente invención a la separación de compuestos aromáticos también una separación en fracciones enriquecidas en cada caso en benceno, tolueno y xilenos, eventualmente de manera complementada por otras etapas de procedimiento. En este caso ha de entenderse la fracción enriquecida en benceno como flujo (S6).

La fracción enriquecida en benceno se separa entonces preferentemente por medio de rectificación extractiva, por ejemplo usando N-formil-morfolina como medio auxiliar, en un flujo que contiene benceno en alta pureza y un flujo con baja cantidad de benceno, que se designa también como flujo de compuestos no aromáticos C6 (C6-NA). En este caso se equipara la mezcla de hidrocarburos (KG1) de acuerdo con la presente invención con el flujo de compuestos no aromáticos C6 (C6-NA).

C6-NA puede contener:

- hidrocarburos C5 lineales de cadena abierta y/o ramificados así como cíclicos (nafténicos) tal como por ejemplo n-pentano, isopentanos, ciclopentano,
- hidrocarburos C6 lineales de cadena abierta y/o ramificados así como cíclicos (nafténicos) tal como por ejemplo n-hexano, isohexanos, metilciclopentano (MCP),
- hidrocarburos C7 lineales de cadena abierta y/o ramificados así como cíclicos (nafténicos) tal como por ejemplo n-heptano, isoheptanos tal como por ejemplo dimetilpentano (DMP), metilciclohexano (MCP),

- olefinas y/o compuestos aromáticos, cuya estructura se deriva de uno o varios de los hidrocarburos mencionados anteriormente por medio de eliminación de hidrógeno, tal como por ejemplo benceno o ciclohexeno.

5 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se introduce el flujo (S1) obtenido de acuerdo con la etapa c) en un dispositivo de rectificación (D2), separándose en (D2) ciclohexano de DMP. La forma de realización puede realizarse también cuando en la mezcla de hidrocarburos (KG1) usada en la etapa a) (no) está contenido ciclohexano, siempre que se obtenga el ciclohexano solo mediante hidrogenación de benceno de acuerdo con la etapa a).

10 En esta forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se separa el ciclohexano contenido en el flujo (S1) de DMP así como de los otros componentes contenidos eventualmente en el flujo (S1), por ejemplo de los compuestos de punto de ebullición alto. La composición concreta del flujo (S1) se ha descrito ya anteriormente en relación con la etapa c) de acuerdo con la invención.

15 La rectificación o bien el dispositivo de rectificación (D2) puede ser de una sola etapa o de múltiples etapas, por ejemplo de dos etapas o de tres etapas, preferentemente ésta es de tres etapas. Por el número de las etapas (estratificación) se entiende en este contexto el número de columnas, en cada caso incluyendo aparatos secundarios tales como por ejemplo evaporadores de fondo y condensadores, que forman de manera agrupada el dispositivo de rectificación (D2). Un dispositivo de rectificación (D2) de tres etapas significa por tanto que en total tres columnas, en cada caso incluyendo aparatos secundarios tales como por ejemplo evaporadores de fondo y condensadores, en las que puede realizarse en cada caso un proceso de rectificación, forman de manera conjunta el dispositivo de rectificación (D2). Preferentemente comprende (D2) una columna de rectificación extractiva. Además es preferente
20 que el flujo retirado de (D2) enriquecido en ciclohexano contenga como máximo el 0,1 % en peso, preferentemente como máximo el 0,02 % en peso de DMP, de manera especialmente preferente como máximo el 0,015 % en peso de 2,4-DMP.

25 Siempre que el dispositivo de rectificación (D2) comprenda una columna de rectificación extractiva, se realiza la rectificación extractiva preferentemente usando un medio auxiliar extractivo (sustancia auxiliar extractiva). Como medio auxiliar extractivo se usan por regla general compuestos para los que se aplica la siguiente fórmula (1):

$$\frac{\gamma_{DMP,E}^{\infty}}{\gamma_{CH,E}^{\infty}} > n \quad (1)$$

con

$\gamma_{DMP,E}^{\infty}$ = coeficiente de actividad de 2,4-dimetilpentano en el medio auxiliar extractivo con dilución infinita,

$\gamma_{CH,E}^{\infty}$ = coeficiente de actividad de ciclohexano en el medio auxiliar extractivo con dilución infinita,

30 n = preferentemente 1,1, de manera especialmente preferente 1,3.

35 Como medio auxiliar extractivo se usan preferentemente compuestos que contiene ácido de cadena abierta o cíclicos orgánicos con un punto de ebullición al menos 5 K por encima de aquel del ciclohexano (81 °C), en particular aquéllos que contienen una función amida R-CONR'R" como elemento estructural, en la que R, R' y R" (independientemente entre sí) se seleccionan preferentemente de alquilo C₁-C₃₀ o H. Son especialmente adecuados como medio auxiliar extractivo N-metilpirrolidona, N-formilmorfolina. Sin embargo son adecuados también compuestos tal como sulfolano, dimetilsulfóxido u otros compuestos conocidos por el experto como disolventes polares no próticos. Son adecuadas también mezclas de varios de los compuestos mencionados entre sí o con agua.

40 Preferentemente comprende la separación de ciclohexano/DMP las siguientes etapas i) a iii), configurándose el dispositivo de rectificación (D2) por los tres componentes (D2-1) a (D2-3):

- 45 i) una columna de rectificación (D2-1), en la que se separan la mayor parte de los compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 84 °C (con respecto a la cantidad en la alimentación a (D2-1)) a través del fondo y la mayor parte del ciclohexano y otros compuestos con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C (con respecto a la cantidad en la alimentación a D2-1) a través de la cabeza,
- ii) una columna de rectificación extractiva (D2-2), en la que se conduce conjuntamente el producto de cabeza de (D2-1) con un medio auxiliar extractivo y se destila de manera que se retiran la mayor parte del medio auxiliar

extractivo y del ciclohexano a través del fondo y la mayor parte de los otros compuestos contenidos en el producto de cabeza de (D2-1) con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C a través de la cabeza de (D2-2), y

- 5 iii) una columna de regeneración (D2-3), en la que se retiran la mayor parte del ciclohexano contenido en el flujo de fondo de (D2-2) a través de la cabeza y la mayor parte del medio auxiliar extractivo contenido en el flujo de fondo de (D2-2) a través del fondo.

En el contexto de las etapas i) a iii) mencionadas anteriormente significa la indicación “a través del fondo” un sitio de extracción por debajo de la alimentación, preferentemente el fondo y la indicación “a través de la cabeza” un sitio de extracción por encima de la alimentación, preferentemente la cabeza de la respectiva columna.

- 10 Eventualmente puede realizarse en esta forma de realización en relación con las etapas i) a iii) una etapa iv) opcional, que se define tal como sigue:

iv) eventualmente un dispositivo de hidrogenación, en el que se conduce o bien el flujo (S1) o el producto de cabeza de (D2-3).

Preferentemente se realiza esta forma de realización sin embargo sin la etapa de hidrogenación iv) opcional.

- 15 La etapa iv) opcional contenida en la forma de realización mencionada anteriormente se realiza por regla general solo cuando en flujo (S1) están contenidos compuestos insaturados, que por consiguiente se alimentan también en el dispositivo de rectificación (D2) y que además no se descargan a través del fondo de la columna de rectificación (D2-1) del procedimiento. La hidrogenación de acuerdo con la etapa iv) opcional puede realizarse de acuerdo con el sentido con respecto a la hidrogenación de acuerdo con la etapa a) descrita anteriormente, preferentemente se realiza ésta en una sola etapa. El dispositivo de hidrogenación puede estar conectado previamente eventualmente también al dispositivo de rectificación (D2). En este caso se conduce el flujo (S1) en primer lugar al dispositivo de rectificación, a continuación se introduce el flujo (S1) hidrogenado en el dispositivo de rectificación (D2), en particular en la columna de rectificación (D2-1). Esta es una variante ventajosa cuando en el flujo (S1) están contenidos componentes tal como por ejemplo hidrocarburos insaturados, que forman azeótropos con los componentes que van a extraerse a través del fondo de (D2-1).

- 25 Eventualmente puede realizarse la forma de realización preferente descrita anteriormente de la separación de ciclohexano/DMP también sin columna de rectificación (D2-1) como parte constituyente forzosa. En esta variante se realiza la separación de ciclohexano/DMP usando las dos columnas (D2-2) y (D2-3) de acuerdo con el sentido, pudiendo estar conectado posteriormente eventualmente también un dispositivo de hidrogenación. Esta variante se realiza preferentemente cuando en el flujo (S1) no está contenido o solo una proporción baja de compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 84 °C.

- 30 La forma de realización preferente descrita anteriormente usando la columna de rectificación extractiva (D2-2) se realiza y se acciona preferentemente de modo que el flujo retirado a través de la cabeza de (D2-2) que contiene DMP contenga menos del 50 % en peso, preferentemente menos del 10 % en peso de ciclohexano. Además, el flujo que contiene ciclohexano retirado a través de la cabeza de la columna de regeneración (D2-3) contiene preferentemente menos del 1 % en peso, más preferentemente menos de 10 ppm en peso de medio auxiliar extractivo y/o menos del 1 % en peso, preferentemente menos de 300 ppm en peso de dimetilpentano, de manera especialmente preferente menos de 150 ppm en peso de 2,4-dimetilpentano.

- 35 Además es preferente que se aisle ciclohexano en una pureza del 98 % en peso, en particular al menos del 99,5 % en peso, de (D2). Con respecto a la realización del aislamiento del ciclohexano se aplican las mismas consideraciones tal como se ha mencionado anteriormente en relación con el aislamiento del ciclohexano de acuerdo con la etapa f), en particular en relación con el dispositivo de rectificación (D4). Como alternativa puede conducirse conjuntamente el ciclohexano, que procede del dispositivo de rectificación (D2) de acuerdo con la presente forma de realización preferente, con el ciclohexano que se ha preparado durante la isomerización de acuerdo con la etapa e).

- 45 La forma de realización preferente descrita anteriormente de la presente invención se aclara adicionalmente en una configuración preferente en unión con la figura 3. En la figura 3 tienen las abreviaturas, flechas y otros símbolos un significado de acuerdo con el sentido, que se ha mencionado anteriormente para la figura 1 o bien en la descripción de esta forma de realización preferente. En la forma de realización de acuerdo con la figura 3 se usa un dispositivo de rectificación (D2), que está constituido esencialmente por tres columnas ((D2-1) a D2-3)). Eventualmente puede estar conectada posteriormente a esta forma de realización también adicionalmente un dispositivo de hidrogenación (no representado en la figura 3). Las columnas individuales pueden comprender además también aparatos secundarios tales como evaporadores de fondo o condensadores, que no se han reproducido por motivos de claridad en la figura 3. EHM significa medio auxiliar extractivo, S > 84 significa compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 84 °C, 24DMP significa 2,4-dimetilpentano y las expresiones colocadas

entre paréntesis indican los componentes más relevantes para el procedimiento y/o los componentes principales del respectivo flujo. 24DMP se ha mencionado a modo de ejemplo como componente preferente de los (otros) compuestos con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C. Como medio auxiliar extractivo se usa preferentemente N-metil-2-pirrolidona (NMP).

5 El flujo (S1) que procede preferentemente del fondo del dispositivo de rectificación (D1), que contiene DMP, ciclohexano y eventualmente compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 78 °C, se
10 alimenta en la columna de rectificación (D2-1). En (D2-1) se realiza la concentración del ciclohexano contenido en el flujo (S1), separándose el flujo (S3) en primer lugar por medio de rectificación en un flujo 15 enriquecido en
15 componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano (o sea por ejemplo 3,3-DMP así como otros compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal >84 °C) y un flujo 16 con baja cantidad de componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano (el flujo 16 contiene por tanto ciclohexano así como una mayor parte de los otros compuestos con un punto de ebullición de 79 a 84 °C y una cantidad residual de compuestos de punto de ebullición alto con un punto de ebullición normal > 84 °C). El flujo 15 puede conducirse por ejemplo como co-alimentación a un proceso de craqueo al vapor o puede usarse como parte constituyente de mezclas de combustible.

El flujo 16 se conduce a una columna de rectificación extractiva (D2-2). En la columna de rectificación extractiva (D2-2) se conduce en un sitio por encima de la alimentación del flujo 16 un flujo 17 que contiene al menos un medio auxiliar extractivo (EHM). En un sitio igualmente por encima de la alimentación del flujo 16, preferentemente por encima de la alimentación del flujo 17, por ejemplo en la cabeza de la columna o bien tras el condensador de cabeza
20 de la columna, se extrae un flujo 18 que está enriquecido en comparación con el flujo 16 en DMP, en particular en 2,4-DMP. Preferentemente contiene el flujo 18 una mayor parte de los otros compuestos contenidos en el flujo 16 con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C, en particular de 2,4-DMP. A través de un sitio por debajo de la alimentación del flujo 16, preferentemente a través del fondo de la columna, se extrae un flujo 19 que contiene el medio auxiliar extractivo y ciclohexano, siendo en el flujo 19 la relación de concentración ciclohexano/DMP, en particular de ciclohexano/2,4-DMP más alta que en el flujo 16.
25

La columna de rectificación extractiva (D2-2) se realiza y se acciona preferentemente de modo que el flujo 18 contenga como máximo 100 ppm en peso, preferentemente como máximo 10 ppm en peso, de manera especialmente preferente como máximo 1 ppm en peso de medio auxiliar extractivo. Esto puede conseguirse realizándose la afluencia máxima de un flujo que contiene EHM al menos 5, preferentemente al menos 10 etapas de separación teóricas (de acuerdo con la definición conocida por el experto) por debajo del sitio de extracción del flujo 18 y/o accionándose (D2-2) con una relación de retorno de al menos 5, preferentemente al menos 10.
30

El flujo 19 se conduce, eventualmente tras un calentamiento previo, a la columna de regeneración (D2-3). De la columna de regeneración (D2-3) se retira un flujo 20 enriquecido en ciclohexano en comparación con el flujo 19 y un flujo 21 con baja cantidad de ciclohexano en comparación con el flujo 19 (el flujo 21 contiene prioritariamente el medio auxiliar extractivo, una cantidad parcial de ciclohexano y (eventualmente) una cantidad residual de otros compuestos con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C, en particular de 2,4-DMP). Del flujo 21 se ramifica un flujo de descarga (flujo de purga) 21a, que constituye preferentemente como máximo el 5 %, de manera especialmente preferente como máximo el 1 % de la cantidad del flujo 21. El flujo que queda se alimenta, eventualmente tras un enfriamiento (que puede realizarse también en el conjunto térmico con un calentamiento previo del flujo 19), al menos parcialmente al flujo 17 y/o se reconduce en la proximidad del flujo 16 en la columna de rectificación extractiva (D2-2).
35
40

El flujo 20 contiene como parte constituyente principal ciclohexano y puede procesarse eventualmente de manera posterior. Por ejemplo puede aislarse ciclohexano (altamente puro) de acuerdo con las especificaciones del flujo 20. Eventualmente puede combinarse el flujo 20 también con el ciclohexano o un flujo que contiene ciclohexano, que se prepara en el procedimiento de acuerdo con la invención en el dispositivo (IV) (de acuerdo con la etapa e)).
45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ciclohexano que comprende las etapas siguientes
- 5 a) hidrogenar una mezcla de hidrocarburos (KG1), en el que (KG1) contiene i) benceno, ii) metilciclopentano (MCP), iii) dimetilpentano (DMP), iv) eventualmente ciclohexano y v) eventualmente al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos, con obtención de una mezcla de hidrocarburos (KG2), que presenta una cantidad de ciclohexano elevada en comparación con (KG1),
- b) alimentar la mezcla de hidrocarburos (KG2) en una columna de rectificación (D1),
- 10 c) separar un flujo (S1) que contiene DMP y ciclohexano de la mezcla de hidrocarburos (KG2) a través de una salida de la columna de rectificación (D1), encontrándose la salida por debajo de la alimentación, preferentemente en el fondo de (D1), con obtención de la mezcla de hidrocarburos (KG2a), que presenta una cantidad de DMP reducida en comparación con (KG2),
- 15 d) eventualmente separar al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos de la mezcla de hidrocarburos (KG2a) en una columna de rectificación (D3) con obtención de la mezcla de hidrocarburos (KG2b), que presenta una cantidad reducida en comparación con (KG2a) de al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos,
- e) isomerizar la mezcla de hidrocarburos (KG2a) o eventualmente la mezcla de hidrocarburos (KG2b) en presencia de un catalizador con obtención de una mezcla de hidrocarburos (KG3), que presenta una cantidad de ciclohexano elevada en comparación con (KG2a) o eventualmente en comparación con (KG2b),
- f) aislar ciclohexano de la mezcla de hidrocarburos (KG3).
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la etapa a) se realiza la hidrogenación de la mezcla de hidrocarburos (KG1) en presencia de un catalizador, que contiene como metal activo al menos un elemento del 8º al 10º grupo del sistema periódico de los elementos, en particular níquel o rutenio.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la mezcla de hidrocarburos (KG2a) contiene al menos el 95 %, preferentemente al menos el 98 % de la cantidad parcial de MCP contenida en la mezcla de hidrocarburos (KG2) y/o por que la mezcla de hidrocarburos (KG2a) contiene como máximo el 0,1 % en peso, preferentemente como máximo el 0,02 % en peso (con respecto a la cantidad total de MCP en (KG2a)) de DMP, de manera especialmente preferente contiene la mezcla de hidrocarburos (KG2a) como máximo el 0,015 % en peso (con respecto a la cantidad total de MCP en (KG2a)) de 2,4-DMP.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** en la etapa a) la mezcla de hidrocarburos (KG1) contiene como componente iv) ciclohexano y/o como componente v) al menos un compuesto seleccionado de alcanos C₅ no cíclicos, ciclopentano o alcanos C₆ no cíclicos, realizándose forzosamente la etapa d) en el caso de presencia de componente v) en (KG1), con lo que se usa en la etapa e) la mezcla de hidrocarburos (KG2b) en lugar de la mezcla de hidrocarburos (KG2a).
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en la etapa e) como catalizador se usa un líquido iónico ácido, que contiene como catión un ion amonio alquilado al menos parcialmente o un catión heterocíclico y/o como anión un ion cloroaluminato con la composición Al_nCl_(3n+1) con 1 < n < 2,5.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que**
- i) en la etapa f) se aísla ciclohexano en una pureza de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99,9 % en peso, y/o ii) la etapa f) se realiza en una columna de rectificación (D4), separándose en (D4) de la mezcla de hidrocarburos (KG3) un flujo (LS2) que contiene MCP y eventualmente alcanos C₅-C₆ no cíclicos y reconduciéndose el flujo (LS2) total o parcialmente tras la etapa d) o tras la etapa e).
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la mezcla de hidrocarburos (KG3) que contiene ciclohexano, MCP, eventualmente alcanos C₅-C₆ no cíclicos y eventualmente componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano se alimenta en una columna de rectificación (D4), en el que se separa de (D4) en un sitio de extracción por encima de la alimentación, preferentemente a través de la cabeza, la mayor parte del MCP contenido en la alimentación a (D4) y eventualmente de alcanos C₅-C₆ no cíclicos.
- 45

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, **caracterizado por que** de la columna de rectificación (D4) se retira ciclohexano en una pureza de al menos el 98 % en peso a través del fondo de (D4) o a través de una salida lateral de (D4) colocada por debajo de la alimentación, preferentemente a través de una salida lateral de (D4) en forma de vapor.
- 5 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el flujo enriquecido en ciclohexano retirado a través del fondo de (D4) se introduce en una columna de rectificación (D5), en el que se separa a través del fondo de (D5) un flujo (S5), que contiene componentes de punto de ebullición más alto que ciclohexano y a través de un sitio de extracción por encima de la alimentación a (D5), preferentemente a través de la cabeza, se retira ciclohexano con una pureza de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99,9 % en peso.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** un flujo enriquecido en ciclohexano se separa a través de la salida lateral de la columna de rectificación (D4), en el que se encuentra la salida lateral preferentemente en la parte de separación de (D4) y/o el flujo enriquecido en ciclohexano se conduce desde la salida lateral de (D4) hacia un dispositivo (D6) realizado preferentemente como columna de rectificación para la purificación adicional y allí se obtiene a través de un sitio de extracción por encima de la alimentación de (D6), preferentemente a través de la cabeza, ciclohexano con una pureza de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99,9 % en peso.
- 15 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado por que** la columna de rectificación (D4) está realizada como columna de pared separadora, la pared separadora se encuentra parcialmente por debajo del sitio de alimentación, un sitio de salida se encuentra en la zona de la pared separadora y a través de este sitio de salida se extrae un flujo de ciclohexano preferentemente líquido con una pureza de al menos el 98 % en peso, preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99,9 % en peso.
- 20 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado por que** el flujo (LS2) se reconduce tras la etapa d), preferentemente se introduce el flujo (LS2) en la mezcla de hidrocarburos (KG2a) antes de la columna de rectificación (D3), en la que se realiza la etapa d).
- 25 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** el flujo (S1) separado en la etapa c) de la mezcla de hidrocarburos (KG2) se introduce en un dispositivo de rectificación (D2), en el que se separa en (D2) ciclohexano de DMP, preferentemente comprende (D2) una columna de rectificación extractiva y/o preferentemente contiene el flujo enriquecido en ciclohexano extraído de (D2) como máximo el 0,1 % en peso, preferentemente como máximo el 0,02 % en peso de DMP, de manera especialmente preferente como máximo el 0,015 % en peso de 2,4-DMP.
- 30 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** la separación de ciclohexano/DMP comprende las siguientes etapas i) a iii), en el que se configura el dispositivo de rectificación (D2) por los tres componentes (D2-1) a (D2-3):
- 35 i) una columna de rectificación (D2-1), en la que se separan la mayor parte de los compuestos de punto de ebullición alto (con respecto a la cantidad en la alimentación a (D2-1)) con un punto de ebullición normal > 84 °C a través del fondo y la mayor parte del ciclohexano y otros compuestos con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C (con respecto a la cantidad en la alimentación a D2-1) a través de la cabeza,
- 40 ii) una columna de rectificación extractiva (D2-2), en la que el producto de cabeza de (D2-1) se conduce conjuntamente con un medio auxiliar extractivo y se destila de manera que se retiran la mayor parte del medio auxiliar extractivo y del ciclohexano a través del fondo y la mayor parte de los otros compuestos contenidos en el producto de cabeza de (D2-1) con un punto de ebullición normal de 79 a 84 °C a través de la cabeza de (D2-2) y
- 45 iii) una columna de regeneración (D2-3), en la que se retiran la mayor parte del ciclohexano contenido en el flujo de fondo de (D2-2) a través de la cabeza y la mayor parte del medio auxiliar extractivo contenido en el flujo de fondo de (D2-2) a través del fondo.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, **caracterizado por que** se conduce conjuntamente ciclohexano que procede del dispositivo de rectificación (D2) con el ciclohexano que se preparó durante la isomerización de acuerdo con la etapa e).
- 50 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** la mezcla de hidrocarburos (KG1) procede total o parcialmente de un procedimiento de craqueo al vapor.

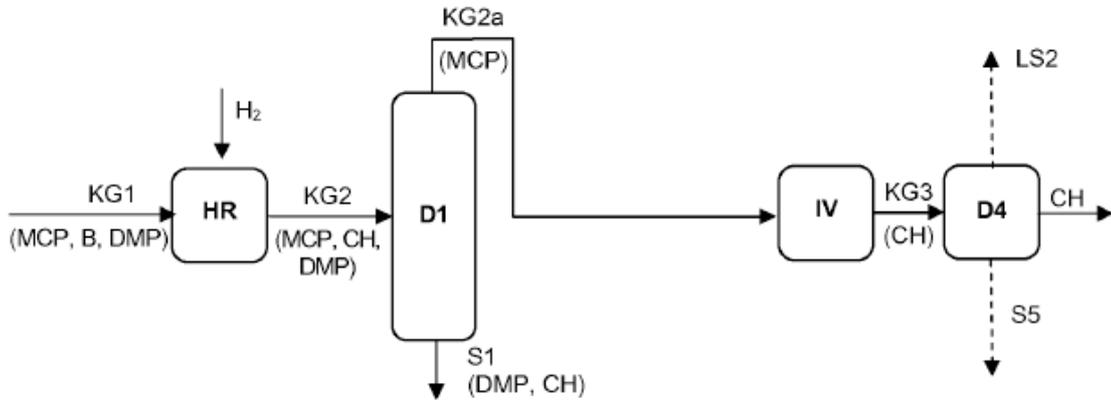


Fig. 1

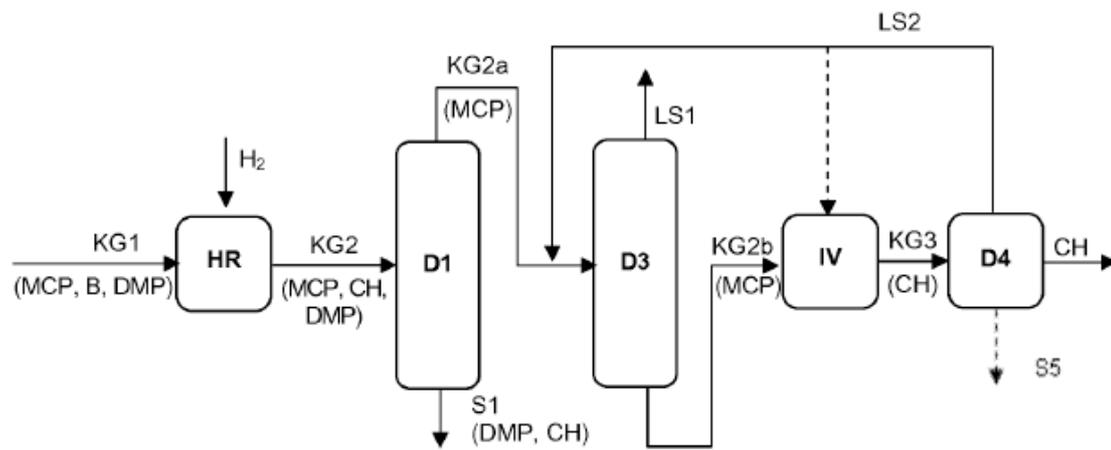


Fig. 2

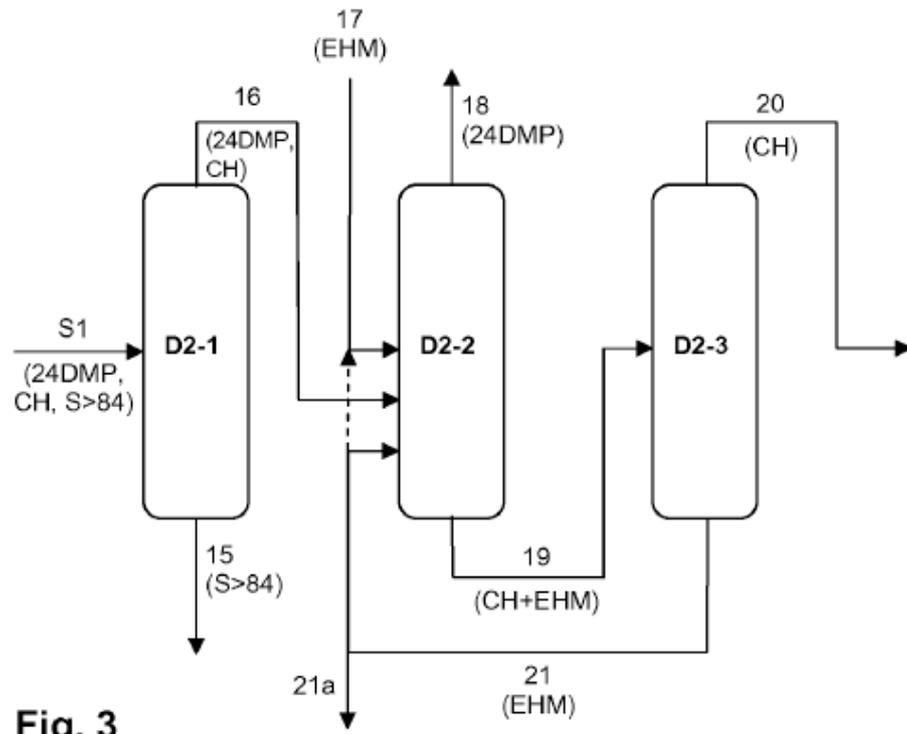


Fig. 3

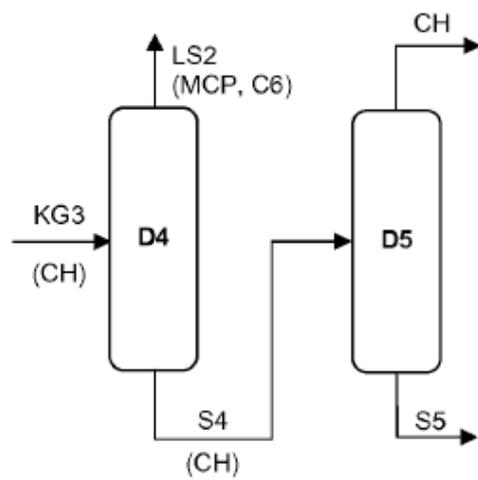


Fig. 4