

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
06 de enero de 2022 (06.01.2022)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2022/003223 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C10G 25/03 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2021/070475

(22) Fecha de presentación internacional:

29 de junio de 2021 (29.06.2021)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P202030649 29 de junio de 2020 (29.06.2020) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia (ES).

(72) Inventores: **SALA GASCON, Andres**; UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia (ES). **PÉREZ BOTELLA, Eduardo**; UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia (ES). **VALENCIA VALENCIA, Susana**; UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia (ES). **CORMA CANÓS, Avelino**; UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia (ES). **REY GARCÍA, Fernando**; UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T Camí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia (ES). **PALOMINO ROCA, Miguel**; UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA, Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia - i2T Ca-

mí de Vera, s/n - Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta de Rubén Dario, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: USE OF CRYSTALLINE MICROPOROUS ZEOLITIC MATERIAL WITH STW STRUCTURE IN HYDROCARBON ADSORPTION AND SEPARATION PROCESSES

(54) Título: USO DEL MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO DE NATURALEZA ZEOLÍTICA CON ESTRUCTURA STW EN PROCESOS DE ADSORCIÓN Y SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS

(57) Abstract: The present invention describes the use of purely siliceous zeolite with an STW structure in processes of adsorption and separation of gasoline-range hydrocarbons.

(57) Resumen: En la presente invención se describe el empleo de zeolita puramente silicea de estructura STW en procesos de adsorción y separación de hidrocarburos pertenecientes al rango de la gasolina.



WO 2022/003223 A1

DESCRIPCIÓN

USO DEL MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO DE NATURALEZA ZEOLÍTICA CON ESTRUCTURA STW EN PROCESOS DE ADSORCIÓN Y SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo técnico de los materiales cristalinos microporosos de naturaleza zeolítica, útiles en la producción de gasolina.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION

La gasolina es uno de los combustibles más ampliamente utilizados y está compuesta principalmente por hidrocarburos de las fracciones C5-C10. Su eficiencia en la combustión se evalúa según el número de octano, u octanaje, que aumenta con la calidad del combustible.

La hidroisomerización de parafinas lineales de cadena corta es un método efectivo para obtener componentes de mayor octanaje para la mezcla de gasolina. La materia prima de este proceso es una corriente de refinería que consiste principalmente en parafinas normales lineales de las fracciones C5 - C10. Se requieren catalizadores de hidrogenación de metales soportados altamente activos e hidrógeno para que tengan lugar las reacciones deseadas. La reacción está limitada por equilibrio químico, siendo preferible el empleo de bajas temperaturas para minimizar el hidrocrackeo de los productos ramificados más reactivos (Pet. Sci. Technol. 2013, 31, 580–595; Energy & Fuels 2019, 33, 3828–3843; Coord. Chem. Rev. 2011, 255, 1558–1580). La separación de los productos multirramificados del efluente y el reciclaje de los lineales y monorramificados es otra forma de maximizar el rendimiento y la productividad de la unidad (Advanced Solutions for Paraffins Isomerization, Washington, DC, 2004; Angew. Chemie - Int. Ed. 2005, 44, 400–403).

La separación de hidrocarburos lineales de ramificados se conoce y utiliza desde hace años en la industria (US Patent 3070542, 1962). En la mayoría de los casos, esta separación se lleva a cabo mediante un proceso de adsorción, empleando un adsorbente zeolítico.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuya red está formada por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) que comparten vértices. La presencia de aluminio en coordinación

tetraédrica da lugar a la carga negativa en la red, que es compensada por especies catiónicas extrarreticulares. Si bien, lo más usual es que los átomos en el centro de los tetraedros sean Si o Al, se conoce un gran número de materiales zeotípicos con una amplia gama de composiciones, incluyendo Ti, Ge, B, P, etc. Las características mencionadas, con especial
5 mención a la porosidad estructural, hacen de las zeolitas materiales muy versátiles que encuentran aplicación como intercambiadores iónicos, catalizadores y adsorbentes.

Las zeolitas se pueden clasificar estructuralmente según la apertura de sus canales, dando lugar a zeolitas de poro extragrande, grande, medio o pequeño. Las zeolitas de poro pequeño
10 tienen canales con aperturas formadas por anillos de 8 tetraedros (8-rings, 8R), mientras que las de poro medio tienen canales 10R, las grandes 12R y finalmente, las extragrandes poseen canales con aperturas mayores de 12R.

La zeolita 5A, de poro pequeño, fue la primera en ser empleada y sigue siendo ampliamente
15 utilizada industrialmente para la separación de hidrocarburos lineales de ramificados, aunque también se han utilizado otras zeolitas comerciales de mayor tamaño de poro, tales como zeolitas tipo MFI (ZSM-5 y silicalita-1) y zeolitas tipo FAU (zeolitas X e Y) (Ch. 7, Zeolites and other adsorbents, en Nanoporous Materials for Gas Storage, Springer Singapore, Singapore, 2019, pp. 173–208). Las zeolitas de poro pequeño son efectivas en la separación de
20 hidrocarburos lineales de hidrocarburos mono-, di- y poli-ramificados. Sin embargo, la separación de hidrocarburos monorramificados de multirramificados es el objetivo ideal, ya que esta separación realizada a continuación de la unidad de hidroisomerización potenciaría la eficiencia del proceso permitiendo la obtención un refinado enriquecido en hidrocarburos multirramificados de mayor octanaje. Por otro lado, los compuestos de bajo octanaje, es decir,
25 los hidrocarburos lineales y monorramificados, serían recirculados junto con el alimento de la unidad.

La separación de hidrocarburos monorramificados de multirramificados también es más complicada técnicamente, debido principalmente a que no existen adsorbentes que
30 diferencien eficazmente entre ambos tipos de hidrocarburos (Recent Patents Chem. Eng. 2012, 5, 153–173). Los materiales más ampliamente propuestos para este fin presentan una baja polaridad, es decir, poseen alta relación Si/Al y un tamaño de poro medio (10R). La silicalita-1 y la zeolita ZSM-5 se han estudiado y patentado como adsorbentes y membranas para esta separación, sin embargo, su selectividad hacia el componente dirramificado sobre
35 el monorramificado parece ser insuficiente. (US Patent 6069289 A, 2000; Phys. Chem. Chem. Phys. 2001, 3, 4390–4398; Angew. Chemie - Int. Ed. 2012, 51, 11867–11871; Sep. Purif.

Technol. 2013, 106, 56–62; Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 137–143; US Patent 6156950, 2000; Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP 2009, 64, 759–771; US Patent 6809228 B2, 2004; US Patent 6338791 B1, 2002; AIChE J. 2002, 48, 1927–1937). Otros materiales con estructuras MWW, EUO, NES (US Patent 6809228 B2, 2004; US Patent 6784334 B2, 2004; US Patent 7435865 B2, 2008; Recent Patents Chem. Eng. 2012, 5, 153–173) AFI (US Patent 5107052, 1992), BEA, FER, FAU, ATO, AEL (US Patent 6069289 A, 2000; US Patent 3706813, 1972), MEL, MTT, MRE, (US Patent 6338791 B1, 2002) ATS y CFI (US Patent 7029572 B2, 2006; US Patent 7037422 B2, 2006) se pueden encontrar en la literatura de patentes para este propósito, si bien, ninguno de ellos ha mejorado significativamente el comportamiento de las zeolitas tipo MFI.

Una dificultad adicional en la separación de corrientes de hidrocarburos es la presencia de olefinas en su composición, ya que la presencia de centros ácidos puede producir la formación de oligómeros por reacción de estas olefinas, resultando en una fuerte disminución de la capacidad de adsorción del adsorbente.

Entre las estructuras zeolíticas encontramos la estructura de la zeolita STW. Se trata de una estructura de poro medio, que contiene canales helicoidales de 10R con aperturas de $5.2 \times 5.7 \text{ \AA}$ (apertura mínima y máxima, respectivamente) en una dirección, interconectadas perpendicularmente por ventanas de 8R de $3.0 \times 4.4 \text{ \AA}$ (J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11975–11. Se ha descrito la síntesis de zeolita con estructura STW y alta relación Si/Al, como HPM-1 o SSZ-110, llegando incluso a pura sílice, (Korean Patent KR101636142 B1, 2016; US Patent 2019/0224655 A1, 2019; Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 3854–3856). Los materiales con estructura STW han sido empleados en procesos catalíticos de refinado y de separación de alcoholes quirales con anterioridad tanto en artículos científicos como en patentes (Korean Patent KR101636142 B1, 2016; Proceedings of the National Academy of Sciences May 2017, 114 (20) 5101-5106; Chem. Eur. J. 2018, 24, 4121; US Patent 2019/0224655 A1, 2019).

En esta patente de invención se describe el uso de un material zeolítico puramente silíceo de estructura STW, al que denominaremos Si-STW como un adsorbente que puede actuar como un tamiz molecular, separando, sorprendentemente, los hidrocarburos multirramificados mediante la adsorción selectiva de moléculas lineales y monorramificadas de una corriente que los contenga. La selectividad en este caso se observa tanto en condiciones de control termodinámico como cinético, ya que algunas de las especies multirramificadas son adsorbidos en el material Si-STW en menor cantidad y a menor velocidad de adsorción que los isómeros lineales y monorramificados. Además, el material Si-STW supera a la silicalita-1

tanto en selectividad como en capacidad de adsorción de hidrocarburos lineales o monorramificadas. Hemos encontrado que en esta zeolita, en el caso de los isómeros de hexano, heptano y otros hidrocarburos multirramificados de mayor número de carbono, la posición relativa de las ramificaciones permite diferenciar la adsorción. El material Si-STW, por ser puramente silíceo y no contener elementos trivalentes en su composición, minimiza la formación de oligómeros u otros productos derivados de reacciones de los hidrocarburos adsorbidos sobre centros ácidos que pudieran llevar al bloqueo de los poros. Además, el material puramente silíceo es química y térmicamente más estable que materiales de esta misma estructura pero diferente composición, tales como germanosilicatos. De esta forma, el material presenta un tiempo de vida superior a otros de composición diferente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El material Si-STW es una zeolita de poro medio que contiene canales helicoidales de 10R con aberturas de $5.2 \times 5.7 \text{ \AA}$ en una dirección, interconectadas perpendicularmente por ventanas de 8R de $3.0 \times 4.4 \text{ \AA}$.

Aquí se describe empleo de un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica y estructura STW en procesos de separación de hidrocarburos presentes en la corriente de salida de una unidad de hidroisomerización de nafta, más específicamente para la separación de alcanos de las fracciones C5-C10 lineales y monorramificados de multirramificados. Esta zeolita permite también la separación de olefinas lineales y monorramificadas de multirramificadas.

Concretamente, la presente invención se refiere a un proceso de separación de fluidos de hidrocarburos que comprende, al menos, las siguientes etapas:

(a) poner en contacto una corriente de hidrocarburos de entrada, que consiste en un primer componente fluido y un segundo componente fluido, con un adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW, produciéndose un producto fluido no adsorbido en el que la relación molar del primer componente fluido frente al segundo componente fluido es menor que la relación molar del primer componente fluido frente al segundo componente fluido en la corriente de entrada,

(b) recuperación del producto fluido no adsorbido,

(c) formación de un producto fluido adsorbido cuya relación molar del primer componente fluido frente al segundo componente fluido es mayor que la relación molar del primer componente fluido frente al segundo componente fluido en la corriente de entrada,

(d)recuperación del producto fluido adsorbido.

La zeolita Si-STW se caracteriza por presentar capacidades de adsorción en el equilibrio termodinámico y velocidades de adsorción considerablemente diferentes para alcanos lineales, monorramificados y multirramificados con entre cinco y diez carbonos, como por ejemplo 2-metilbutano y 2,2-dimetilpropano, entre otros, lo que posibilita su separación. La condición de equilibrio se alcanza cuando la cantidad de adsorbato no aumenta con el tiempo a unas condiciones fijas de presión de adsorbato y temperatura. La eficiencia o selectividad termodinámica (α_t), de un adsorbente en procesos de separación se determina a partir del valor del cociente de las capacidades de adsorción de los productos que se pretenden separar en condiciones de equilibrio. La eficiencia o selectividad cinética (α_c), de un adsorbente en un proceso de separación se determina a partir del valor del cociente de las constantes difusionales de tiempo determinadas a partir de experimentos de velocidad de adsorción y el ajuste de las curvas resultantes mediante un modelo apropiado (Ch. 6, Sorption Kinetics, en Diffusion in Nanoporous Materials (eds J. Kärger, D.M. Ruthven and D.N. Theodorou), 2012, pp. 143-189).

Por otro lado, cuanto mayor sea la capacidad de adsorción de una zeolita, menor cantidad de adsorbente se requerirá para separar un volumen dado de adsorbato. Así, en un proceso de separación como el descrito se prefiere que las zeolitas presenten altos valores de selectividad termodinámica o cinética y capacidades de adsorción altas.

Según una realización particular de la presente invención. la etapa (d) de recuperación del producto adsorbido comprende, al menos, (a) la modificación de al menos la temperatura o la presión del adsorbente, (b) poner en contacto el adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW con un tercer componente fluido (gas de arrastre), del cual al menos una fracción es adsorbida por el adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW o (c) una combinación de las anteriores.

El proceso de separación de hidrocarburos descrito anteriormente, se lleva a cabo de manera preferente empleando técnicas de adsorción por oscilación (generalmente conocidos como técnicas de "Swing Adsorption"), poniendo en contacto la corriente de entrada con un adsorbente (que comprende una determinada cantidad de zeolita Si-STW) en un lecho de adsorción por oscilación, más concretamente en condiciones de adsorción por oscilación de la presión (disminución de la presión generalmente denominado "Pressure Swing Adsorption"), o en condiciones de adsorción por oscilación de la temperatura (aumento de

temperatura, generalmente denominado "Temperature Swing Adsorption"), o una combinación de las anteriores.

De manera preferente, son los compuestos multirramificados, especialmente aquellos que presentan carbonos cuaternarios, los que son excluidos. Se mantiene en contacto la mezcla de hidrocarburos y la zeolita Si-STW (adsorbente) durante un tiempo determinado para garantizar que el proceso de adsorción de los compuestos lineales y monorramificados tenga lugar y, finalmente, la mezcla de hidrocarburos que no han sido adsorbidos se retira.

La fracción adsorbida en la zeolita es recuperada por medio de técnicas tales como arrastre con otro gas, aumento de temperatura (adsorción por oscilación de la temperatura, generalmente denominado "Temperature Swing Adsorption"), disminución de la presión (adsorción por oscilación de la presión, generalmente denominado "Pressure Swing Adsorption") o combinación de los métodos anteriores.

De manera preferente, la corriente de entrada de hidrocarburos según la presente invención, está compuesta por hidrocarburos de las fracciones C5-C10.

Si bien las condiciones de separación dependerán de la composición de la mezcla de hidrocarburos que se pretenda separar, el procedimiento descrito en la presente invención se puede llevar a cabo a una temperatura entre 0 y 200°C, preferentemente entre 0 y 100°C, más preferentemente entre 0°C y 60°C y a una presión parcial de hidrocarburo entre 0.0001 y 10 bar, preferentemente entre 0.0001 y 5 bar, más preferentemente entre 0.0001 y 1 bar.

Como ya se ha comentado anteriormente, la composición de la mezcla de hidrocarburos es importante para el proceso.

Según una realización particular, el primer componente fluido comprende parafinas y olefinas que pueden ser lineales, monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las mismas.

Según otra realización particular, el primer componente fluido comprende parafinas y olefinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores, siendo las ramificaciones presentes grupos metilo.

Según otra realización particular, el primer componente fluido comprende parafinas lineales,

monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

Según otra realización particular, el primer componente fluido comprende parafinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores, siendo las ramificaciones presentes grupos metilo.

Según otra realización particular, el primer componente fluido comprende olefinas lineales, monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

Según otra realización particular, el primer componente fluido comprende olefinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores, siendo las ramificaciones presentes grupos metilo.

Según otra realización particular, en el proceso de separación de hidrocarburos descrito anteriormente, los hidrocarburos multirramificados del primer componente fluido presentan de manera preferente 3 o menos ramificaciones.

Según otra realización particular, los hidrocarburos multirramificados del primer componente fluido no presentan carbonos cuaternarios.

Según otra realización particular, los hidrocarburos multirramificados del primer componente presentan ramificaciones que se encuentran a distancias de cadena superiores a 2 carbonos.

Según el procedimiento de la presente invención, el segundo componente fluido comprende parafinas y olefinas que pueden ser monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

Según una realización particular, el segundo componente fluido comprende parafinas y olefinas monorramificadas, siendo las ramificaciones grupos que incluyan más de un carbono, como por ejemplo etilo, 1-propilo o 2-propilo.

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende parafinas y olefinas multirramificadas, siendo por lo menos una de las ramificaciones un grupo que incluya más de un carbono.

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende parafinas y

olefinas multirramificadas que tengan al menos un carbono cuaternario.

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende parafinas y olefinas multirramificadas cuyas ramificaciones están a distancias de cadena menores a $(n - 5)$ siendo n el número de carbonos total de la molécula.

5

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende parafinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende parafinas monorramificadas, siendo las ramificaciones grupos que incluyan más de un carbono.

10

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende parafinas multirramificadas, siendo por lo menos una de las ramificaciones un grupo que incluya más de un carbono.

15

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende parafinas multirramificadas que tengan al menos un carbono cuaternario.

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende parafinas multirramificadas cuyas ramificaciones estén a distancias de cadena menores a $(n - 5)$ siendo n el número de carbonos total de la molécula.

20

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende olefinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

25

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende olefinas monorramificadas, siendo las ramificaciones grupos que incluyan más de un carbono

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende olefinas multirramificadas, siendo por lo menos una de las ramificaciones un grupo que incluya más de un carbono.

30

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende olefinas multirramificadas que tengan al menos un carbono cuaternario.

35

Según otra realización particular, el segundo componente fluido comprende olefinas multirramificadas cuyas ramificaciones estén a distancias de cadena menores a $(n - 5)$ siendo n el número de carbonos total de la molécula.

- 5 Según el proceso de separación de hidrocarburos descrito anteriormente, la corriente de entrada se pone en contacto con el adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW en las condiciones adecuadas para llevar a cabo una separación del primer componente fluido bajo control cinético, o en el cual la corriente de entrada se pone en contacto con el adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW en las condiciones adecuadas para llevar a cabo
10 una separación del primer componente fluido bajo control termodinámico, o una combinación de las anteriores.

Según una realización particular, el n -pentano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilpropano no se adsorbe preferentemente.

15

Según otra realización particular, el 2-metilbutano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilpropano no se adsorbe preferentemente.

- Según otra realización particular, el n -hexano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilbutano no se adsorbe preferentemente.
20

Según otra realización particular, el 2-metilpentano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilbutano no se adsorbe preferentemente.

- 25 Según otra realización particular, el 3-metilpentano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilbutano no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular, el 2,3-dimetilbutano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilbutano no se adsorbe preferentemente.

30

Según otra realización particular, el 1-hexeno se adsorbe preferentemente y el 3,3-dimetil-1-butenos no se adsorbe preferentemente.

- Según otra realización particular, el 4-metil-1-penteno se adsorbe preferentemente y el 3,3-dimetil-1-butenos no se adsorbe preferentemente.
35

Según otra realización particular, el n-heptano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

5 Según otra realización particular, el n-heptano se adsorbe preferentemente y el 2,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular, el n-heptano se adsorbe preferentemente y el 3,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

10 Según otra realización particular, el 2-metilhexano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular, el 2-metilhexano se adsorbe preferentemente y el 2,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

15 Según otra realización particular, el 2-metilhexano se adsorbe preferentemente y el 3,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

20 Según otra realización particular, el 3-metilhexano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular, el 3-metilhexano se adsorbe preferentemente y el 2,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

25 Según otra realización particular, el 3-metilhexano se adsorbe preferentemente y el 3,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular, el 2,4-dimetilpentano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

30 Según otra realización particular, el 2,4-dimetilpentano se adsorbe preferentemente y el 2,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

35 Según otra realización particular, el 2,4-dimetilpentano se adsorbe preferentemente y el 3,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular, el 2,3-dimetilpentano se adsorbe preferentemente y el 2,2-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

5 Según otra realización particular, el 2,3-dimetilpentano se adsorbe preferentemente y el 3,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

Según otra realización particular, el 1-hepteno se adsorbe preferentemente y el 4,4-dimetil-1-penteno no se adsorbe preferentemente.

10 Según otra realización particular, el 2,3-dimetilbutano se adsorbe preferentemente y el 2,3-dimetilpentano no se adsorbe preferentemente.

Según una realización particular, el n-pentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpropano a baja presión.

15 Según otra realización particular, el 2-metilbutano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpropano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

20 Según otra realización particular, el n-hexano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilbutano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

25 Según otra realización particular, el 2-metilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilbutano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

30 Según otra realización particular, el 3-metilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilbutano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

Según otra realización particular, el 2,3-dimetilbutano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilbutano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

35

Según otra realización particular, el 1-hexeno se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetil-1-buteno a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 5 Según otra realización particular, el 4-metil-1-penteno se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetil-1-buteno a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 10 Según otra realización particular, el n-heptano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 15 Según otra realización particular, el n-heptano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 20 Según otra realización particular, el n-heptano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- Según otra realización particular, el 2-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 25 Según otra realización particular, el 2-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 30 Según otra realización particular, el 2-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 35 Según otra realización particular, el 3-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

Según otra realización particular, el 3-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 5 Según otra realización particular, el 3-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 10 Según otra realización particular, el 2,4-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 15 Según otra realización particular, el 2,4-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 20 Según otra realización particular, el 2,4-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- Según otra realización particular, el 2,3-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 25 Según otra realización particular, el 2,3-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 30 Según otra realización particular, el 1-hepteno se adsorbe más rápidamente que el 4,4-dimetil-1-penteno a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 35 Según otra realización particular, el 2,3-dimetilbutano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por debajo del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

Según una realización particular, el n-pentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpropano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 5 Según otra realización particular, el 2-metilbutano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpropano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 10 Según otra realización particular, el n-hexano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilbutano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 15 Según otra realización particular, el 2-metilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilbutano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 20 Según otra realización particular, el 3-metilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilbutano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- Según otra realización particular, el 2,3-dimetilbutano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilbutano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 25 Según otra realización particular, el 1-hexeno se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetil-1-butenos a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 30 Según otra realización particular, el 4-metil-1-penteno se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetil-1-butenos a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 35 Según otra realización particular, el n-heptano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

Según otra realización particular, el n-heptano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 5 Según otra realización particular, el n-heptano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 10 Según otra realización particular, el 2-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 15 Según otra realización particular, el 2-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- Según otra realización particular, el 2-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

20

Según otra realización particular, el 3-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 25 Según otra realización particular, el 3-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 30 Según otra realización particular, el 3-metilhexano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 35 Según otra realización particular, el 2,4-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

Según otra realización particular, el 2,4-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 5 Según otra realización particular, el 2,4-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 10 Según otra realización particular, el 2,3-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 2,2-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 15 Según otra realización particular, el 2,3-dimetilpentano se adsorbe más rápidamente que el 3,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 20 Según otra realización particular, el 1-hepteno se adsorbe más rápidamente que el 4,4-dimetil-1-penteno a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- Según otra realización particular, el 2,3-dimetilbutano se adsorbe más rápidamente que el 2,3-dimetilpentano a presiones por encima del 50% de la presión necesaria para alcanzar la capacidad máxima de adsorción.

- 25 En la presente invención, se muestra que la zeolita Si-STW presenta capacidades y velocidades de adsorción considerablemente diferentes para hidrocarburos en el rango de la gasolina, dependiendo del número y posición relativa de sus ramificaciones. Las selectividades cinética y termodinámica favorecen la adsorción de los compuestos lineales y monorramificados sobre los multirramificados. Dentro de los multirramificados, la preferencia
30 de adsorción disminuye conforme más cercanos estén los sustituyentes entre sí, siendo los compuestos que presentan carbonos cuaternarios los más desfavorecidos termodinámica y cinéticamente. Por lo tanto, la zeolita Si-STW es un adsorbente muy adecuado para llevar a cabo procesos de separación de hidrocarburos a la salida de una unidad de hidroisomerización.

Como ya se ha comentado anteriormente, el proceso de separación de esta invención comprende el empleo de técnicas de adsorción por oscilación (generalmente conocidos como técnicas de "Swing Adsorption"). Esto implica que una determinada cantidad de zeolita Si-STW se pone en contacto con una mezcla de hidrocarburos, preferentemente en las fracciones C5-C10 y los compuestos multirramificados, especialmente aquellos que presentan carbonos cuaternarios, son excluidos. Se mantiene en contacto la mezcla de hidrocarburos y la zeolita Si-STW durante un tiempo determinado para garantizar que el proceso de adsorción de los compuestos lineales y monorramificados tenga lugar y, finalmente, la mezcla de hidrocarburos que no han sido adsorbidos se retira. La fracción adsorbida en la zeolita es recuperada por medio de técnicas tales como arrastre con otro gas, aumento de temperatura (adsorción por oscilación de la temperatura, generalmente denominado "Temperature Swing Adsorption"), disminución de la presión (adsorción por oscilación de la presión, generalmente denominado "Pressure Swing Adsorption") o combinación de los métodos anteriores.

Este proceso de separación también puede llevarse a cabo en columnas, en cuyo caso se obtienen distintos frentes de hidrocarburos según sean retenidos más o menos fuertemente y también según su velocidad de adsorción sobre el lecho de zeolita Si-STW.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes (consiste en, conlleva) no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Breve descripción de las figuras:

Figura 1: Isotermas de adsorción de compuestos de la fracción C5 en Si-STW.

Figura 2: Isotermas de adsorción de compuestos de la fracción C6 en Si-STW

Figura 3: Isotermas de adsorción de compuestos de la fracción C7 en Si-STW

Figura 4: Cinéticas de adsorción a 25 °C y 1 mbar.

Figura 5: cinéticas de adsorción a 25 °C y 300, 150 o 50 mbar, dependiendo de si el compuesto pertenece a las fracciones C5, C6 o C7, respectivamente.

EJEMPLOS

5

Ejemplo 1. Preparación del agente director de la estructura (ADE) para la posterior síntesis del material Si-STW.

Se disolvió 1,2-dimetilimidazol (16.64 g, 0.168 mol) en etanol (50 ml) y se añadió 1,4-dibromobutano (8.00 ml, 0.067 mol). La mezcla se mantuvo bajo agitación a 70 °C durante 72 h. El producto se separó por filtración, se lavó con éter y se secó a vacío (26.47 g, 97 %).

10

La sal de bromuro del ADE se convirtió finalmente en la forma de hidróxido mediante el intercambio iónico con Amberlite-IRN-78 (OH) y la concentración de hidróxido correspondiente se determinó mediante valoración utilizando la fenolftaleína como indicador de pH.

Ejemplo 2. Preparación del material Si-STW.

El material Si-STW fue sintetizado hidrotermalmente. Específicamente, se mezcló tetraetiloortosilicato (4.17 g, 20 mmol), una solución de hidróxido de ADE(OH)₂ (42.00 g, 3.36 wt%, 5 mmol) y ácido fluorhídrico (50 wt%, 10 mmol) y se homogeneizó la mezcla para formar un gel con la siguiente composición molar:

20 SiO₂ : 0.25 ADE(OH)₂ : 0.5 HF : 4 H₂O

La mezcla se distribuyó en tubos de teflón que se introdujeron en autoclaves de acero inoxidable y se calentó a 175 °C durante 7 días con rotación (60 rpm). Después de este tiempo, los autoclaves se enfriaron y el sólido se filtró, lavó con agua desionizada y se secó a 100 °C. La zeolita se sometió a calcinación en aire a 550 °C durante cinco horas con el fin de eliminar el orgánico ocluido.

25

Ejemplo 3. Adsorción de n-pentano a 300 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de n-pentano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 300 mbar corresponde a 2.17 mmol/g. Asimismo, el valor obtenido después de realizar 50 ciclos de adsorción/desorción con este y otros compuestos sigue siendo el mismo, lo que demuestra que el material Si-STW conserva su capacidad de adsorción. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

30

Ejemplo 4. Adsorción de 2-metilbutano a 300 mbar en el material Si-STW a 25°C.

35

La medida de la capacidad de adsorción de pentano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 300 mbar corresponde a 1.70 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

5 **Ejemplo 5. Adsorción de 2,2-dimetilpropano a 300 mbar en el material Si-STW a 25°C.**

La medida de la capacidad de adsorción de 2,2-dimetilpropano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 300 mbar corresponde a 1.22 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

10

Ejemplo 6. Adsorción de n-hexano a 150 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de n-hexano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 150 mbar corresponde a 1.77 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

15

Ejemplo 7. Adsorción de 2-metilpentano a 150 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 2-metilpentano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 150 mbar corresponde a 1.66 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

20

Ejemplo 8. Adsorción de 2,2-dimetilbutano a 300 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 2,2-dimetilbutano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 150 mbar corresponde a 1.00 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

25

Ejemplo 9. Adsorción de 2,3-dimetilbutano a 150 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 2,3-dimetilbutano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 150 mbar corresponde a 1.64 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

30

Ejemplo 10. Adsorción de 1-hexeno a 150 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 1-hexeno en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 150 mbar corresponde a 1.80 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

5 **Ejemplo 11. Adsorción de 4-metil-1-penteno a 150 mbar en el material Si-STW a 25°C.**

La medida de la capacidad de adsorción de 4-metil-1-penteno en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 150 mbar corresponde a 1.67 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

10

Ejemplo 12. Adsorción de 3,3-dimetil-1-buteno a 150 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 3,3-dimetil-1-buteno en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 150 mbar es mayor de 1.0 mmol/g, pero la lentitud del proceso de adsorción impide determinar la capacidad máxima con exactitud. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

15

Ejemplo 13. Adsorción de n-heptano a 50 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de n-heptano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 50 mbar corresponde a 1.70 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

20

Ejemplo 14. Adsorción de 3-metilhexano a 50 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 3-metilhexano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 50 mbar corresponde a 1.64 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

25

Ejemplo 15. Adsorción de 2,3-dimetilpentano a 50 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 2,3-dimetilpentano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 50 mbar es mayor de 1.0 mmol/g, pero la lentitud del proceso de adsorción impide determinar la capacidad máxima con exactitud. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es menor de $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

30

35

Ejemplo 16. Adsorción de 2,4-dimetilpentano a 50 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 2,4-dimetilpentano en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 50 mbar es mayor que 1.60 mmol/g, pero la lentitud del proceso de adsorción impide determinar la capacidad máxima con exactitud. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es menor de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Ejemplo 17. Adsorción de 1-hepteno a 50 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 1-hepteno en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 50 mbar corresponde a 1.73 mmol/g. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es del orden de $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Ejemplo 18. Adsorción de 4,4-dimetil-1-penteno a 50 mbar en el material Si-STW a 25°C.

La medida de la capacidad de adsorción de 4,4-dimetil-1-penteno en el material Si-STW, preparado según el Ejemplo 2 a 25°C y 50 mbar es mayor de 0.9 mmol/g, pero la lentitud del proceso de adsorción impide determinar la capacidad máxima con exactitud. La constante difusional de tiempo calculada a partir de un experimento cinético de adsorción es menor de $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de separación de fluidos de hidrocarburos caracterizado porque comprende, al menos, las siguientes etapas:
 - 5 (a) poner en contacto una corriente de hidrocarburos de entrada, que consiste en un primer componente fluido y un segundo componente fluido, con un adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW, produciéndose un producto fluido no adsorbido en el que la relación molar del primer componente fluido frente al segundo componente fluido es menor que la relación molar del primer componente fluido frente al segundo componente fluido en la
10 corriente de entrada,
 - (b) recuperación del producto fluido no adsorbido,
 - (c) formación de un producto fluido adsorbido cuya relación molar del primer componente fluido frente al segundo componente fluido es mayor que la relación molar del primer componente fluido frente al segundo componente fluido en la corriente de entrada,
 - 15 (d) recuperación del producto fluido adsorbido.
2. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (d) de recuperación del producto adsorbido comprende, al menos, (a) la modificación de al menos la temperatura o la presión del adsorbente, (b) poner en contacto el
20 adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW con un tercer componente fluido, del cual al menos una fracción es adsorbida por el adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW o (c) una combinación de las anteriores.
3. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores,
25 caracterizado porque comprende poner en contacto la corriente de entrada con un adsorbente en un lecho de adsorción por oscilación.
4. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 3, caracterizado porque las condiciones del lecho de adsorción por oscilación están seleccionadas entre,
30 condiciones de adsorción por oscilación de la presión, condiciones de adsorción por oscilación de la temperatura, o una combinación de las anteriores.
5. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de entrada está compuesta por hidrocarburos de las
35 fracciones C5-C10.

6. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de entrada se pone en contacto con el adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW a una presión parcial de hidrocarburos de 0.0001 a 10 bar.

5

7. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 6, caracterizado porque la presión parcial de hidrocarburos está entre 0.0001 y 5 bar.

8. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de entrada se expone al adsorbente a temperaturas entre 0 y 200 °C.

10

9. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 8, caracterizado porque la temperatura está entre 0 y 100 °C.

15

10. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones, caracterizado porque el primer componente fluido comprende parafinas y olefinas que pueden ser lineales, monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las mismas.

11. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 10, caracterizado porque el primer componente fluido comprende parafinas y olefinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores, siendo las ramificaciones presentes grupos metilo.

20

12. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 10, caracterizado porque el primer componente fluido comprende parafinas lineales, monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

25

13. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 12, caracterizado porque el primer componente fluido comprende parafinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores, siendo las ramificaciones presentes grupos metilo.

30

14. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 10, caracterizado porque el primer componente fluido comprende olefinas lineales, monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

35

15. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 14, caracterizado porque el primer componente fluido comprende olefinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores, siendo las ramificaciones presentes grupos metilo.

5 16. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los hidrocarburos multirramificados del primer componente fluido presentan 3 o menos ramificaciones.

10 17. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los hidrocarburos multirramificados del primer componente fluido no presentan carbonos cuaternarios.

15 18. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los hidrocarburos multirramificados del primer componente presentan ramificaciones que se encuentran a distancias de cadena superiores a 2 carbonos.

19. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende parafinas y olefinas que pueden ser monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

20

20. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 19, caracterizado porque segundo componente fluido comprende parafinas y olefinas monorramificadas, siendo las ramificaciones grupos que incluyan más de un carbono.

25 21. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 19 y 20, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende parafinas y olefinas multirramificadas, siendo por lo menos una de las ramificaciones un grupo que incluya más de un carbono.

30 22. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende parafinas y olefinas multirramificadas que tengan al menos un carbono cuaternario.

35 23. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende parafinas y olefinas multirramificadas cuyas ramificaciones están a distancias de cadena menores a $(n - 5)$ siendo

n el número de carbonos total de la molécula.

24. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 19, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende parafinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

25. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 24, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende parafinas monorramificadas, siendo las ramificaciones grupos que incluyan más de un carbono.

26. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 24 y 25, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende parafinas multirramificadas, siendo por lo menos una de las ramificaciones un grupo que incluya más de un carbono.

27. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 24 a 26, en el cual el segundo componente fluido comprende parafinas multirramificadas que tengan al menos un carbono cuaternario.

28. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 24 a 27, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende parafinas multirramificadas cuyas ramificaciones estén a distancias de cadena menores a $(n - 5)$ siendo n el número de carbonos total de la molécula.

29. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 19, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende olefinas monorramificadas, multirramificadas o combinaciones de las anteriores.

30. Proceso de separación de hidrocarburos según la reivindicación 29, en el cual el segundo componente fluido comprende olefinas monorramificadas, siendo las ramificaciones grupos que incluyan más de un carbono

31. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 29 y 30, caracterizado porque el segundo componente fluido comprende olefinas multirramificadas, siendo por lo menos una de las ramificaciones un grupo que incluya más de un carbono.

32. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 29 y 31,

en el cual el segundo componente fluido comprende olefinas multirramificadas que tengan al menos un carbono cuaternario.

33. Proceso de separación de hidrocarburos según una de las reivindicaciones 29 y 32,
5 caracterizado porque el segundo componente fluido comprende olefinas multirramificadas
cuyas ramificaciones estén a distancias de cadena menores a $(n - 5)$ siendo n el número de
carbonos total de la molécula.

34. Proceso de separación de hidrocarburos según cualquiera una de las reivindicaciones
10 anteriores, caracterizado porque la corriente de entrada se pone en contacto con el
adsorbente que contiene el material zeolítico Si-STW en las condiciones adecuadas para
llevar a cabo una separación del primer componente fluido bajo control cinético, o en el cual
la corriente de entrada se pone en contacto con el adsorbente que contiene el material
zeolítico Si-STW en las condiciones adecuadas para llevar a cabo una separación del primer
15 componente fluido bajo control termodinámico, o una combinación de las anteriores.

FIG.1

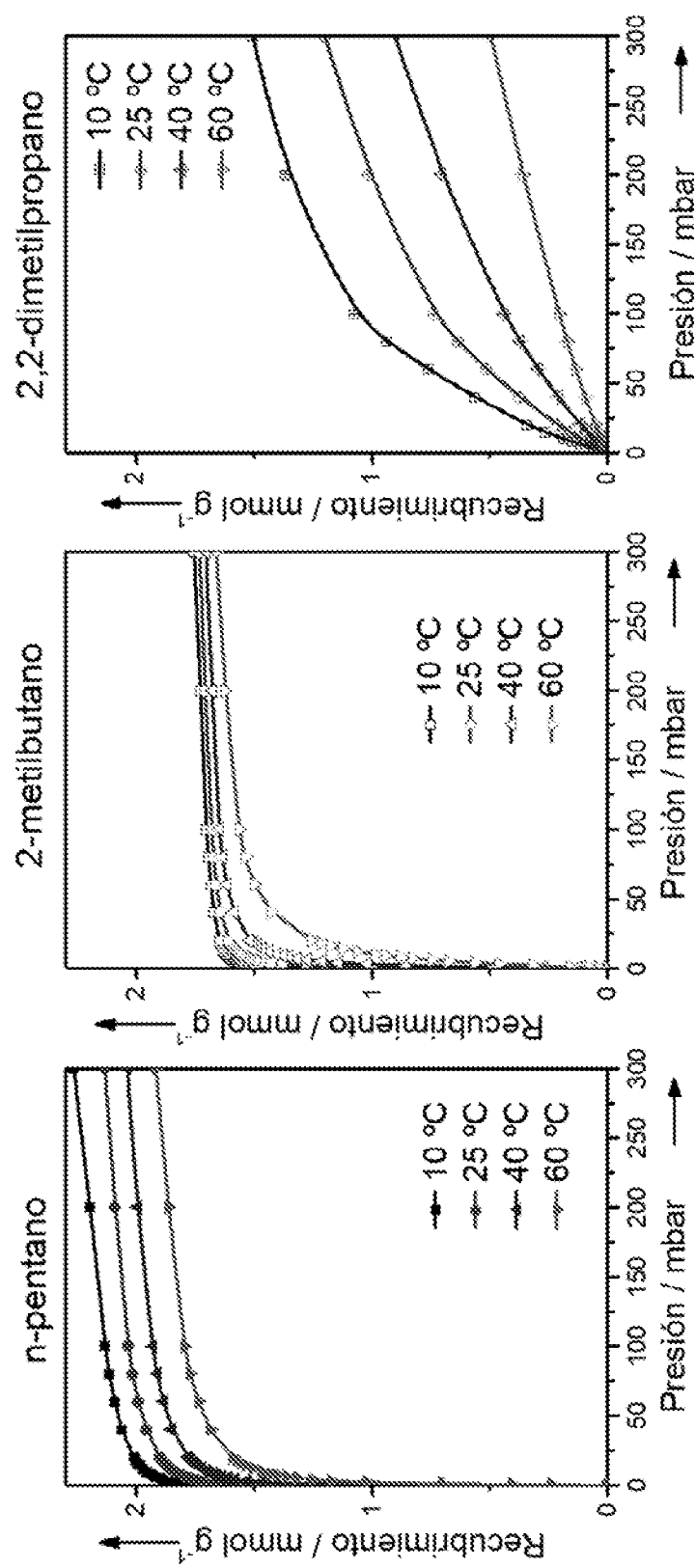


FIG.2

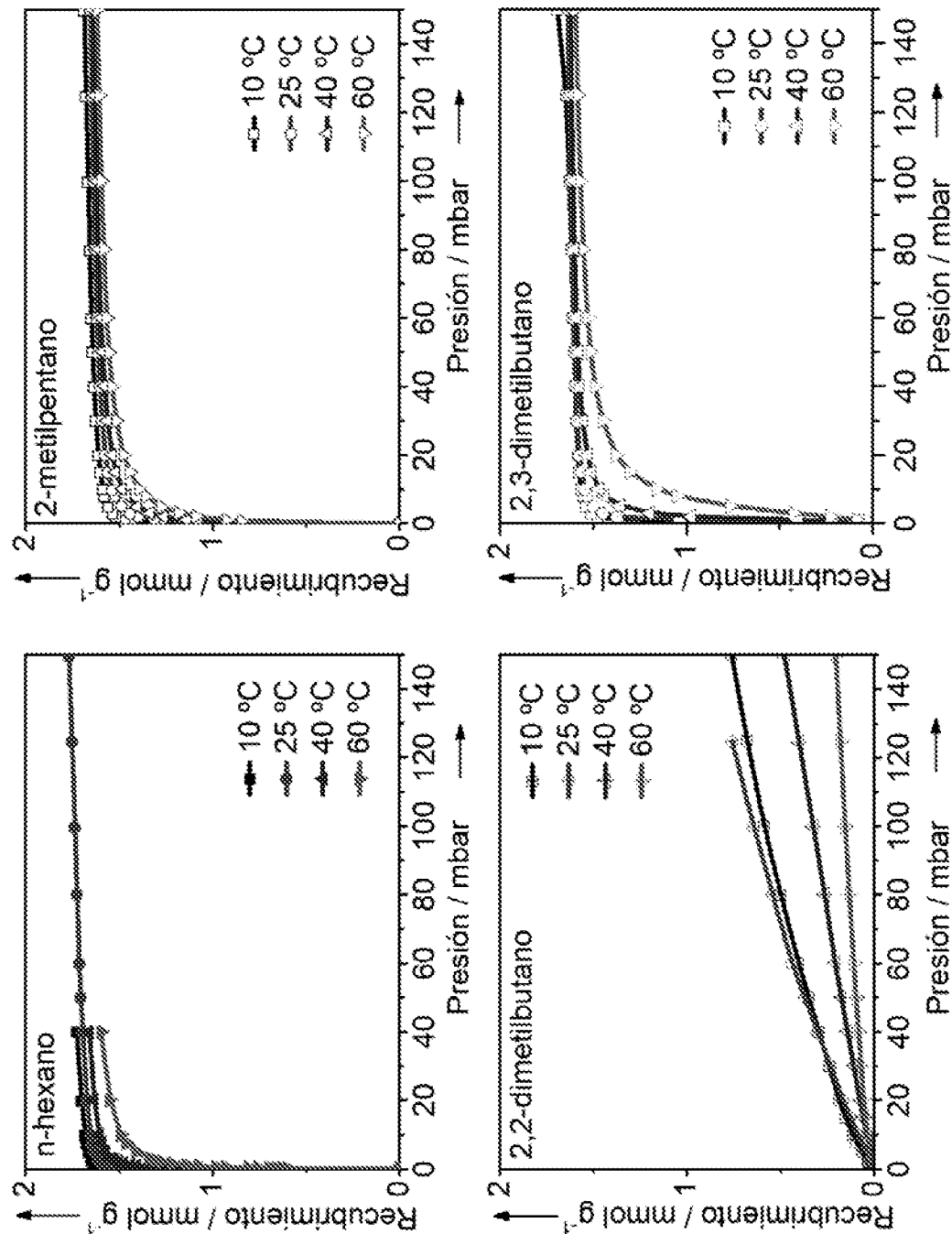


FIG.3

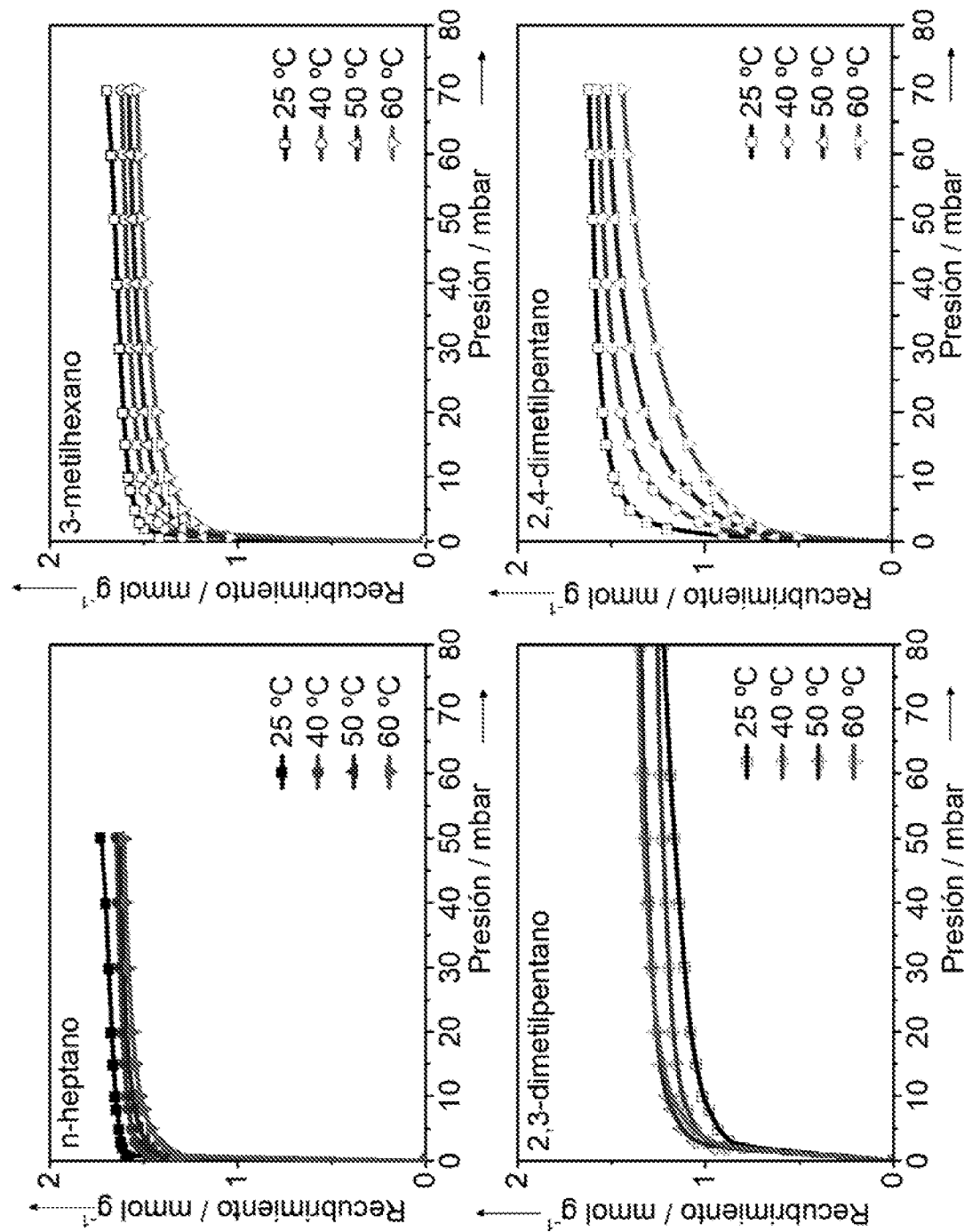


FIG.4

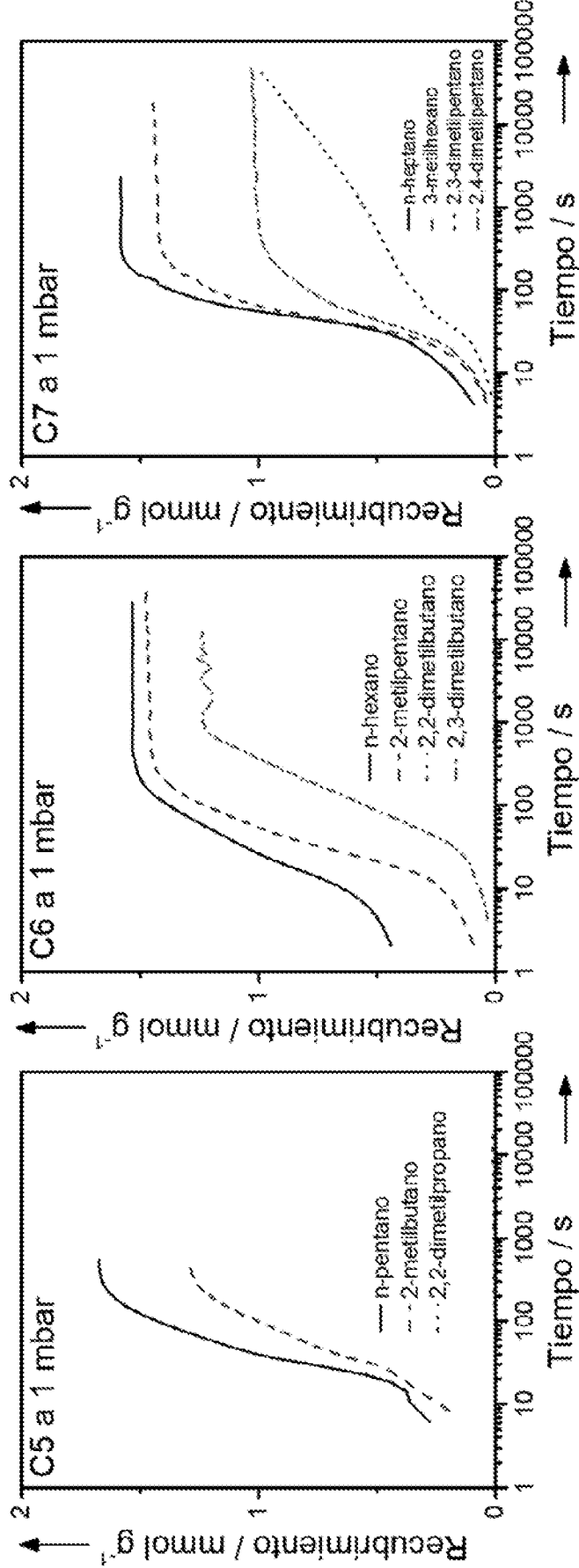
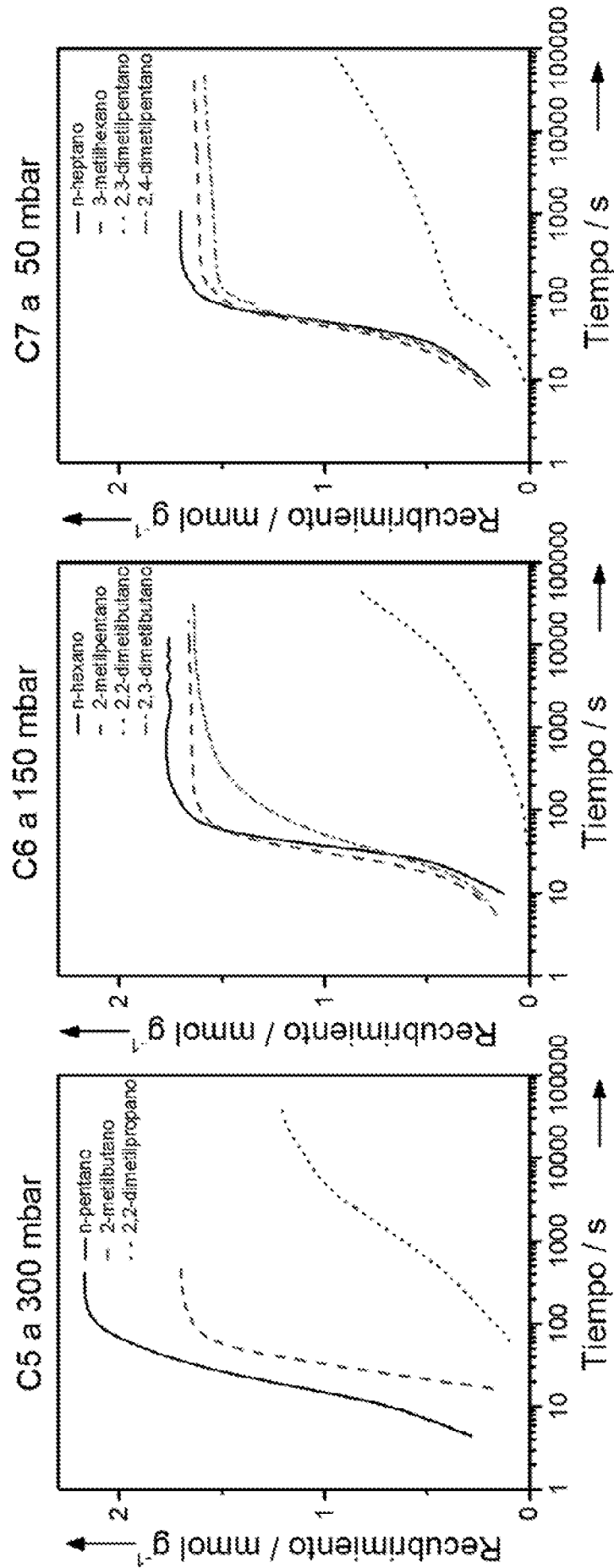


FIG.5



INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2021/070475

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

INV. C10G25/03 C07C7/13 B01D53/04

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10G C07C B01D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US 2015/110712 A1 (CALIFORNIA INST OF TECHN [US]) 23 de abril de 2015 (23.04.2015)	1
Y	Párrafos [0003], [0092] reivindicaciones 1-36 ejemplos 7, 8, 10, 12	1-34
Y	----- US 5 107 052 A (MCCULLOCH BETH [US] ET AL) 21 de abril de 1992 (21.04.1992) citado en la aplicación reivindicaciones 1-5 figura 1	1-34
Y	----- US 6 353 144 B1 (RAGIL KARINE [FR] ET AL) 5 de marzo de 2002 (05.03.2002) reivindicaciones 1-27 ejemplos 1,2 ----- -/-	1-34

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
27/09/2021

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
05/10/2021

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Funcionario autorizado

N° de fax

N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2021/070475

C (continuación).

DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X,P	PÉREZ-BOTELLA EDUARDO ET AL: "Insights into Adsorption of Linear, Monobranched, and Dibranched Alkanes on Pure Silica STW Zeolite as a Promising Material for Their Separation", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 124, no. 49, 10 de diciembre de 2020 (10.12.2020), páginas 26821-26829, XP055838986, US ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08517 2. Experimental and theorethical methods 4. Conclusions Tabla 3 -----	1-34

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2021/070475

US 2015110712	A1	23-04-2015	US	2015110712 A1	23-04-2015
			WO	2015058168 A1	23-04-2015

US 5107052	A	21-04-1992	NINGUNO		

US 6353144	B1	05-03-2002	DE	69916908 T2	04-11-2004
			EP	0934996 A1	11-08-1999
			FR	2774386 A1	06-08-1999
			KR	19990072410 A	27-09-1999
			US	6353144 B1	05-03-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2021/070475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G25/03 C07C7/13 B01D53/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/110712 A1 (CALIFORNIA INST OF TECHN [US]) 23 April 2015 (2015-04-23)	1
Y	paragraphs [0003], [0092] claims 1-36 examples 7, 8, 10, 12	1-34
Y	----- US 5 107 052 A (MCCULLOCH BETH [US] ET AL) 21 April 1992 (1992-04-21) cited in the application claims 1-5 figure 1	1-34
Y	----- US 6 353 144 B1 (RAGIL KARINE [FR] ET AL) 5 March 2002 (2002-03-05) claims 1-27 examples 1,2	1-34
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 2021

Date of mailing of the international search report

05/10/2021

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, Boudewijn

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ES2021/070475

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	PÉREZ-BOTELLA EDUARDO ET AL: "Insights into Adsorption of Linear, Monobranched, and Dibranched Alkanes on Pure Silica STW Zeolite as a Promising Material for Their Separation", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 124, no. 49, 10 December 2020 (2020-12-10), pages 26821-26829, XP055838986, US ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08517 2. Experimental and theorethical methods 4. Conclusions table 3 -----	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ES2021/070475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015110712 A1	23-04-2015	US 2015110712 A1	23-04-2015
		WO 2015058168 A1	23-04-2015
US 5107052 A	21-04-1992	NONE	
US 6353144 B1	05-03-2002	DE 69916908 T2	04-11-2004
		EP 0934996 A1	11-08-1999
		FR 2774386 A1	06-08-1999
		KR 19990072410 A	27-09-1999
		US 6353144 B1	05-03-2002