



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 174 326**

51 Int. Cl.:
C07C 15/08 (2006.01)
C07C 7/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **97952068 .1**
96 Fecha de presentación : **16.12.1997**
97 Número de publicación de la solicitud: **0946471**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.1999**

54 Título: **Procedimiento de separación de paraxileno que comprende una adsorción con inyección de agua y una cristalización.**

30 Prioridad: **20.12.1996 FR 96 15930**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.11.2002**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **06.07.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **06.07.2009**

73 Titular/es: **Institut Français du Pétrole**
4, avenue de Bois Preau
92500 Rueil Malmaison, FR

72 Inventor/es: **Hotier, Gérard;**
Methivier, Alain y
Pucci, Annick

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 174 326 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de separación de paraxileno que comprende una adsorción con inyección de agua y una cristalización.

La presente invención se refiere a un procedimiento de separación de paraxileno con productividad mejorada y un coste operativo disminuido a partir de una mezcla que contiene isómeros de C8 aromáticos.

Se aplica a la preparación de paraxileno de pureza muy alta con vistas a la síntesis de ácido tereftálico, un intermediario en la industria de los nylons.

El estado de la tecnología anterior se describe en la solicitud FR-A-2 089 639.

Se ha descrito en la patente US 5401476 la combinación de la separación por adsorción a contra corriente simulada y de la cristalización para realizar de manera más económica que en una sola etapa la producción de paraxileno de alta pureza. Los principios de base de esta combinación son los siguientes:

- En la etapa de separación en lecho móvil simulado, se emplean regulaciones diferentes de aquellas de la producción directa de paraxileno de alta pureza. El caudal de carga es tal que los caudales en la zona 2 y en la zona 3 (con caudal de carga = caudal de zona 2 - caudal de zona 3) permiten además la producción simultánea de un extracto que contiene paraxileno puro y de un refinado exento de paraxileno. Se aumenta el caudal de carga (su productividad) bajando el caudal en la zona 2. Haciendo imposible, por lo tanto, obtener paraxileno puro (+ de 98%). Además, el caudal del disolvente es igualmente disminuido con relación a una regulación "alta pureza" principalmente aumentando el caudal en la zona 4 más allá del caudal de detención. El aumento de la productividad y la bajada de los costes operativos unidos al empleo de menos disolvente se hacen en detrimento de la pureza.

- En la etapa de cristalización, se trata una mezcla que tiene de 75% a 98% de paraxileno y más ventajosamente de 85 a 95% de paraxileno para reutilizar los cristalizadores preexistentes de las unidades basadas sobre esquemas de cristalización en dos etapas principales. Se acciona principalmente con una temperatura de cristalización de -15°C a +15°C con el fin de consumir frigorías a bajo nivel térmico. En los casos más favorables, se encuentra una sinergia suplementaria empleando a diferencia de la producción directa de paraxileno de alta pureza uno solo y el mismo disolvente como desorbente en la etapa de adsorción y como disolvente de aclarado de los cristales en la etapa de cristalización. No obstante, cuando se realiza la etapa de adsorción de la carga sobre el adsorbente con una relación desorbente sobre carga elevada, por ejemplo superior a 1,3, se alcanzan rendimientos de pureza del producto buscado muy elevados, en general superiores a 95%. Cuanto más elevada es la pureza del producto, más puede fluctuar. Se imagina, por lo tanto, fácilmente que en la medida en que la etapa de purificación por cristalización, que permite acceder a una pureza superior a 99%, se calcula para una carga de pureza determinada y no sometida a fluctuaciones, se perturba la marcha del cristizador.

La patente US 3.734.974 describe la utilización, para la separación de paraxileno en lecho móvil simulado (presumiendo alta pureza en la ausencia de ninguna mención sobre paraxileno de baja pureza), de zeolitas X o Y intercambiadas con cationes del grupo IA y/o del grupo IIA (o incluso una asociación de los 2) con un contenido en agua controlado sobre la zeolita (de 1 a 5%). Los desorbentes utilizados son por ejemplo el tolueno, o el paradietilbenceno o los dietilbencenos en mezcla o una mezcla de estos constituyentes con una fracción parafínica. La ventaja de la adición de agua, en particular sobre las zeolitas K BaX y BaX, es un aumento muy claro de las selectividades de paraxileno-etilbenceno y de paraxileno-metaxileno.

La patente US 4.778.946 describe, para la separación etilbenceno-metaxileno en cargas exentas de paraxileno, el empleo de la zeolita KY que contiene hasta 10% de agua y hasta 4% ya sea metanol o ya sea amoniaco no solamente para aumentar al máximo la selectividad etilbenceno-metaxileno sino incluso para obtener una selectividad desorbente-etilbenceno lo más próxima posible de 1. La relación desorbente/carga utilizada es de 2/1. Este documento precisa que un desorbente muy fuertemente absorbido no permite una buena separación y que un desorbente muy débilmente adsorbido produce una solicitud excesiva en desorbente. Se recomienda que la selectividad etilbenceno-metaxileno sea al menos igual a 3,0 y que la selectividad etilbenceno-desorbente esté comprendida entre 1 y 2.

La patente US 5.401.476 no sugiere trabajar en presencia de agua, siendo anhidros los hidrocarburos.

La patente US 3.734.974 no sugiere el interés que podría tener allí inyectar agua en un sistema donde no se busca obtener paraxileno de alta pureza y no reconoce el papel que podría tener el agua sobre la selectividad de paraxileno-desorbente.

La patente US 4.778.946 enseña que el agua puede modificar la selectividad etilbenceno-desorbente en el caso de cargas exentas de paraxileno únicamente. Ni la patente US 3.734.974, ni la patente US 4.778.946 sugieren ningún medio simple y práctico de controlar el contenido en agua en la zeolita sino más bien de buscar en controlar el contenido en agua en los hidrocarburos en contacto con la zeolita.

Los objetos de la invención son remediar los inconvenientes de la técnica anterior. De la manera más precisa, el primer objeto de la invención es realizar un procedimiento de separación de paraxileno de alta pureza por combinación

ES 2 174 326 T5

de una etapa de adsorción en lecho móvil simulado y de una etapa de cristalización, donde la etapa de adsorción en lecho móvil simulado comprende la particularidad de trabajar en índice de disolvente sobre carga reducida gracias a una inyección de agua continua realizada en las corrientes que alimentan la o las columnas de adsorción.

El segundo objeto de la invención es cambiar de manera favorable la selectividad de paraxileno-desorbente con el fin de obtener un valor óptimo que permite reducir la demanda de desorbente. Lo que es sorprendente para el técnico en la materia es que la inyección de agua no produce un aumento de pureza con rendimiento y productividad constantes ni un aumento de rendimiento con pureza y productividades fijadas, ni un aumento de productividad con rendimiento y pureza constantes, sino una bajada de la demanda en desorbente con pureza y productividad constantes.

Un tercer objeto de la invención es optimizar el contenido en agua en los efluentes hidrocarbonados en función de la naturaleza de la zeolita absorbente y cationes de compensación y en función de la temperatura.

Se ha observado que introduciendo una cantidad apropiada de agua en las columnas de adsorción por medio de los flujos que entran, en combinación con una cantidad de desorbente limitado con relación a la cantidad de carga, se obtenían muy buenos resultados.

Más precisamente, la invención se refiere a un procedimiento de separación de paraxileno a partir de una carga que comprende una mezcla de isómeros aromáticos de C8 que los contiene, que comprende una etapa de adsorción y de desorción de los isómeros de la mezcla, estando la etapa de adsorción en lecho móvil simulado, sobre al menos una columna que contiene una zeolita, suministrando la etapa de adsorción y de desorción en condiciones adecuadas por medio de un desorbente seleccionado entre el tolueno y el paradietilbenceno (PDEB) una fracción rica en paraxileno y una fracción pobre en paraxileno, comprendiendo el procedimiento, además, al menos una etapa de cristalización de la fracción rica en paraxileno que suministra paraxileno puro, estando caracterizado el procedimiento porque se introduce un caudal de agua en la carga, en el desorbente y/o en una corriente de reciclaje de un flujo en la columna por inyección de agua continua realizada en las corrientes que alimentan la o las columnas de adsorción y porque la etapa de adsorción y de desorción se realiza a una temperatura de 140 a 160°C sobre una zeolita Y sustituida por bario y potasio, siendo dicho caudal de agua tal que la media ponderada de contenidos de agua, medida en la fracción rica en paraxileno y en la fracción pobre en paraxileno, está comprendida entre 3 y 6 ppm y la relación S/F del caudal de desorbente sobre el de la carga durante la etapa de adsorción y de desorción está comprendida entre 1,15 y 1,35; o

la etapa de adsorción y de desorción se realiza a una temperatura de 165 a 185°C sobre la zeolita Y sustituida por bario o potasio, siendo dicho caudal de agua tal que la media ponderada de los contenidos de agua, medida en la fracción rica en paraxileno y en la fracción pobre en paraxileno, está comprendida entre 6 y 12 ppm y la relación S/F del caudal de desorbente sobre el de la carga durante la etapa de adsorción y de desorción está comprendida entre 1,10 y 1,35; o

la etapa de adsorción y de desorción se realiza a una temperatura de 165 a 185°C sobre la zeolita X sustituida por bario, siendo dicho caudal de agua tal que la media ponderada de los contenidos de agua, medida en la fracción rica en paraxileno y en la fracción pobre en paraxileno, está comprendida entre 90 y 110 ppm y la relación S/F del caudal de desorbente sobre el de la carga durante la etapa de adsorción y de desorción está comprendida entre 0,95 y 1,2.

Se han constatado resultados óptimos, que resultan de la combinación anterior en función de la naturaleza de la zeolita, de sus cationes de compensación y de la temperatura operativa.

De acuerdo con un primer modo de empleo del procedimiento, se puede realizar la etapa de adsorción y de desorción a una temperatura de 140 a 160°C sobre una zeolita Y intercambiada por bario y potasio, estando comprendida la denominada media ponderada de los contenidos en agua entre 3 y 6 ppm y estando comprendida la relación S/F entre 1,15 y 1,35.

Según un segundo modo de empleo, se puede realizar la etapa de adsorción y de desorción a una temperatura de 165 a 185°C sobre una zeolita Y intercambiada por bario y potasio, estando comprendida dicha media ponderada de los contenidos en agua entre 6 y 12 ppm y estando comprendida la relación S/F entre 1,10 y 1,35.

Según un tercer modo de empleo se puede la realizar la etapa de adsorción y de desorción a una temperatura de 165 a 185°C sobre una zeolita X intercambiada con bario, estando comprendida dicha media ponderada de los contenidos en agua entre 90 y 110 ppm y estando comprendida la relación S/F entre 0,95 y 1,2.

Es bien admitido que la fracción rica en paraxileno y la fracción pobre en paraxileno pueden destilarse para vaciar desorbente. La fracción pobre en disolvente desprovisto del desorbente que contiene eventualmente agua en cantidad mínima puede isomerizarse según procedimientos de isomerización bien conocidos y el isomerado enriquecido en paraxileno, eventualmente desprovisto de los compuestos ligeros puede reciclarse, al menos en parte, hacia la zona de adsorción y de desorción.

Según una característica del procedimiento, la fracción rica en paraxileno puede cristalizarse, más a menudo a una temperatura alta, por ejemplo superior a -30°C según las patentes US 5.401.476 y WO.96-20.908 que describe etapas de cristalización a uno o varios niveles de temperatura.

ES 2 174 326 T5

El disolvente generalmente utilizado es el tolueno o el paradietilbenceno por ejemplo. Puede reciclarse al menos en parte hacia la etapa de adsorción y de desorción, prácticamente anhidra.

5 Según otra característica, puede ser ventajoso introducir metanol en una proporción generalmente inferior a 500 ppm, en la fracción rica en paraxileno desprovisto del desorbente, pero que contiene una cantidad mínima de agua, que está destinada a cristalizarse. La etapa de cristalización libera entonces un líquido madre que contiene agua y metanol que se retira por adsorción, y se recicla al menos en parte dicho líquido madre así desprovisto de agua y del metanol en la etapa de adsorción y de desorción.

10 Los contenidos en agua en las fases hidrocarbonadas están unidos naturalmente a los contenidos en agua sobre la zeolita por un isoterma de adsorción que no depende prácticamente de la naturaleza del hidrocarburo adsorbido. Como señala de la técnica anterior, es necesario distinguir entre el agua adsorbida sobre la zeolita que se mide por una pérdida en el fuego a 400°C y que la técnica anterior mide por una parte en el fuego a 500°C (denominada "Relative Volatile Free Basis") y entre agua mucho más fuertemente retenida que se mide por una pérdida en el fuego a 900°C o 1000°C "Loss on ignition". Durante la medida a 900°C o 1000°C, la estructura de la zeolita se destruye y se puede considerar que la diferencia de agua desorbida entre 400°C y 1000°C representa agua de constitución. La diferencia entre estos dos términos es del orden de 1,5 a 2% en peso sobre faujasitas.

20 Se realiza la medida del isoterma de adsorción de agua de la siguiente manera: se deja hidratar en la atmósfera ambiente un lote de sólido a ensayar. Se llenan de nuevo varias columnas de un metro de longitud y de un centímetro de diámetro (78,5 cm³) de esta zeolita y se disponen estas columnas en un horno a 250°C bajo flujo de nitrógeno muy seco (menos de 10 ppm de agua). Se deja deshidratarse cada una de las columnas durante tiempos diferentes con el fin de obtener diversos contenidos en agua (que se mide por peso).

25 Cada columna está dispuesta a continuación en un bucle cerrado que comprende una reserva de hidrocarburo seco (de volumen mínimo), una bomba volumétrica con pistón, por cromatografía líquida y la columna. La reserva de hidrocarburo está equipada de una toma de muestra con el fin de medir el contenido en agua del hidrocarburo una vez que se ha alcanzado el equilibrio. La cantidad total de hidrocarburo es de 100 cm³. De esta manera, la cantidad de agua contenida en el hidrocarburo es despreciable con respecto a la que queda retenida sobre la zeolita.

30 Se obtienen, así, los isotermos de adsorción presentados en las figuras 1 y 2 relativos, respectivamente, a las zeolitas KbaY y BaX medidos por la pérdida en el fuego a 400°C que representa la cantidad de agua (%) adsorbida por las zeolitas en función de la concentración (ppm) en agua en la fase hidrocarbonada a diferentes temperaturas.

35 La influencia del contenido en agua sobre la separación por adsorción se estudia completamente independientemente de la medida del isoterma. De esta manera, se evita tener que mantener balances acumulativos de las entradas y de las salidas de agua en la unidad de separación sobre los cuales los errores acumulados son a menudo muy importantes.

40 La unidad de separación es llenada de nuevo de zeolita previamente activada en el horno que gira en el momento del final de la fabricación. Según los lotes de fabricación, la pérdida al fuego a 400°C de la zeolita antes de la carga está comprendida entre 2% y 5%. En el transcurso de la carga, el adsorbente se rehidrata en parte a un grado indeterminado (siempre inferior a 7%).

45 Cuando se quiere trabajar en condiciones anhidras, se hace pasar sobre la zeolita desorbente seco hasta que no se miden más que contenidos en agua inferiores a 1 ppm sobre los efluentes de la unidad. Este accionamiento requiere un tiempo importante (2 a 3 semanas).

50 Al contrario, cuando se quiere trabajar con contenido en agua conocido, se procede inyectando dos caudales controlados de desorbente, uno de producto anhidro, el otro de producto saturado en agua y un caudal controlado de carga anhidra (se puede efectuar igualmente la inversa). Por ejemplo, si se desea controlar un contenido medio en agua de 50 ppm sobre los flujos que entran en la unidad con caudales respectivos de 5 cm³/min. de desorbente, se inyectan 5 cm³/min. de carga anhidra, 5,6 cm³/min. de disolvente anhidro y 1,4 cm³/min. de disolvente saturado en agua a temperatura ambiente (430 ppm en el caso del tolueno).

55 Se mantienen estas condiciones hasta que la medida ponderada de los contenidos en agua sobre las salidas sean substancialmente 50 ppm; por ejemplo, si se obtienen contenidos en agua respectivos de 43 ppm sobre un caudal de extracto de 5,3 cm³/min. y de 54 ppm sobre un caudal de refinado de 6,65 cm³, la media ponderada sobre las salidas es de 40 ppm, lo que se considera aceptable teniendo en cuenta la precisión de las medidas de contenido en agua.

60 Para medir los contenidos en agua sobre los flujos que entran y que salen, se utiliza el método de KARL FISCHER para contenidos superiores a 15 ppm. Cuando estos contenidos son inferiores a 15 ppm, se confía en las medidas en línea liberadas por las sondas de análisis en línea (aparato PANAMETRIC, series 1). Un contraste se realiza entre 15 ppm y 200 ppm, siendo considerada válida la extrapolación de esta curva de contraste para contenidos comprendidos entre 1 y 15 ppm.

ES 2 174 326 T5

Los ejemplos que siguen describen de manera comparativa la utilización del sistema zeolita KbaY-tolueno con y sin agua, del sistema zeolita KbaY-PDEB con o sin agua, del sistema BaX-tolueno con y sin agua y del sistema BaX-PDEB con y sin agua. Las figuras adjuntas son las siguientes:

5 Las figuras 1 y 2 representan la cantidad de agua adsorbida por diversas zeolitas en función de la concentración (ppm) en agua en la fase hidrocarbonada, a diferentes temperaturas;

Las figuras 3, 4 y 5 muestran el índice de disolvente con rendimientos constantes en función de la media ponderada de las cantidades de agua (ppm) contenidas en las salidas (extracto y refinado), a diferentes temperaturas;

10 Las figuras 6, 7 y 8 muestran un índice de rendimiento en función de la media ponderada de los contenidos en agua en las salidas, expresado en ppm; y

15 La figura 9 representa en índice de rendimiento relativos a diversos desorbentes en función de la relación desorbente sobre carga (S/F).

Ejemplo nº 1

Se realizó una unidad piloto de cromatografía líquida continua a partir de 24 columnas en serie de 1 m de longitud y de 1 cm de diámetro, haciéndose la circulación entre la 24ª y la primera columna por medio de una bomba de reciclaje. A cada enlace intercolumna, se puede inyectar o bien una carga a separar o bien disolvente. Se puede trasegar igualmente o bien un refinado o bien un extracto. Esta unidad está descrita en una obra titulada "Preparative and production scale chromatography processes with applications", editada por G. Barker, G. Ganestsos, capítulo "From batch elution to simulated counter current chromatography" por B. Balannec y G. Hotier, (Publication de Marcel Dekker Inc., New-York 1992). El adsorbente estaba constituido de zeolita Y intercambiada con potasio y con bario, el índice de intercambio expresado con normalidad era de aproximadamente 50% para cada uno de los dos cationes. La zeolita se empleó en forma de bolas de 0,315 a 0,5 mm de diámetro. El conjunto de las columnas y de las bandejas de distribución se colocó en una estufa a 150°C.

30 Según el principio de la cromatografía a contra corriente simulada, se avanzaron tres columnas cada seis minutos a corriente simultánea de la circulación de líquido, la inyección de disolvente, la toma de extracto, la inyección de la carga y la toma de refinado.

Según la invención, el número de lechos a considerar era por lo tanto ocho. Seis columnas (por lo tanto dos lechos) estaban comprendidas entre la inyección de disolvente y la toma de extracto, nueve columnas (tres lechos) estaban comprendidas entre la toma de extracto y la inyección de carga, tres columnas (un lecho) estaban comprendidas entre la inyección de carga y la toma de refinado y las seis últimas columnas (dos lechos) se situaban entre la toma de refinado y la inyección de disolvente. Los rendimientos de la unidad en lecho móvil simulado se observaron en función de la media ponderada de los contenidos en agua del extracto y del refinado, siendo introducida el agua de manera continua en las columnas por medio de desorbente anhidro y de desorbente saturado como se describe anteriormente. Para el primer punto de la curva de la figura 3, se recuperan las condiciones del ejemplo nº1 de US 5.401.476. Se inyecta en continuo (expresado en las condiciones ambientes) 7,2 cm³/min. de tolueno y 5 cm³/min. de carga. Se toman igualmente en continuo 5,40 cm³/min. de extracto y 6,74 cm³/min. del refinado; se constataron aproximadamente 5% de pérdidas. Durante el primer periodo del ciclo que comprende ocho, el disolvente es inyectado en la columna 1, el extracto es tomado a la salida de la columna 6, la carga es inyectada en la columna 15, el refinado es tomado en la salida de la columna 18. Durante los dos primeros periodos del ciclo, la bomba de reciclaje suministró a temperatura ambiente 38,7 cm³/min.; durante el tercer periodo, suministró 45,5 cm³/min.; durante los tres periodos siguientes suministró 40,5 cm³/min. y durante los dos últimos periodos suministró 45,9 cm³/min. Se obtuvo por lo tanto un caudal de reciclaje medio de 42 cm³/min. El paraxileno se obtuvo con una pureza de 92,2% y un índice de recuperación de 98,1%. La presión disminuyó un poco casi linealmente de 30 bares a 5 bares. La siguiente tabla da el balance en régimen estacionario de la unidad:

Caudal	Carga	Disolvente	Extracto	Refinado
	5 cm³/ min.	7,2 cm³/ min.	5,40 cm³/ min.	6,74 cm³/ min.
Tolueno		99,9 %	79,30 %	4329 %
Etilbenceno	17 %		1,07 %	11,72 %
M Xileno	4 %		0,40 %	32,30 %
O Xileno	18 %		0,15 %	12,40 %
P Xileno	21 %		19,08 %	0,29 %

ES 2 174 326 T5

Una primera manera de accionar la unidad consiste en reducir el caudal de desorbente (tolueno) manteniendo constante el caudal de carga. Se procuró mantener casi constantes la pureza y el rendimiento; esto se realizó jugando sobre la balanza extracto-refinado, los caudales en las zonas 2 y 3 así como el tiempo de las permutaciones se mantuvieron constantes, los caudales en las zonas 1 y 4 se ajustaron por aumento del caudal en la zona 4 y disminución del caudal en la zona 1.

Esta manera de accionar se aproxima al tipo de funcionamiento sobre una unidad industrial, no obstante es difícil obtener puntos de isopureza e isorendimiento. Se toleran variaciones de la pureza y del rendimiento del orden de 1% a condición de que la media geométrica de la pureza y del rendimiento no varíe más de 0,3%.

La figura 3 muestra que el caudal de disolvente se redujo al mínimo a 150°C para un contenido en agua medida de 5 ppm: la relación de disolvente sobre la carga era de 1,27/1, mientras que para un disolvente anhidro (caso de US 5.401.476), se estableció en 1,44/1.

Ejemplo 2

(Figura 4)

Se reanudó la experiencia aumentando la temperatura operativa de 150°C a 175°C. Los rendimientos de pureza y de rendimiento se mantuvieron idénticos con relación a las experiencias a 150°C para índices de disolvente casi idénticos para la zeolita anhidra y para el óptimo de contenido en agua. No obstante, la figura 4 muestra que el contenido en agua óptimo no era 5 ppm, sino 10 ppm.

Esto corresponde a un óptimo de contenido en agua sobre la zeolita de 0,4 a 0,5% (pérdida al fuego a 400°C) lo que es imposible de medir con una precisión correcta directamente.

Ejemplo 3

(Figura 5)

Se repitió la experiencia a 175°C con desorbente paradietilbenceno a 98% de pureza (las impurezas están constituidas mayoritariamente de meta y de ortodietilbenceno). La figura 5 muestra que el índice de disolvente puede reducirse aproximadamente 0,1/1 y el óptimo de los rendimientos se sitúa incluso a 10 ppm de agua en el hidrocarburo. Esta ganancia en porcentaje de disolvente se debe a la selectividad de PX-desorbente que es de 0,55 en el caso del tolueno y de 0,72 en el caso del paradietilbenceno.

Ejemplo 4

(Figura 6)

La misma unidad se cargó con zeolita BaX en forma de bolas de 0,3 a 0,8 mm de diámetro que contenían 22% de aglutinante a base de arcilla. El contenido residual en sodio después del cambio era inferior a 3% de los cationes (expresado con normalidad).

Se emplearon solamente 12 columnas en lugar de 24 y las permutaciones se hicieron en todas las columnas en lugar de las 3 columnas como anteriormente. Se contaron 3 lechos en cada una de las zonas. Los tiempos de permutación fue un minuto, la relación entre el caudal de reciclaje medio y la carga era de 4,5/1, el índice de disolvente se mantuvo constante a 1,25/1, la relación extraída sobre refinado era de 0,40/1 y el caudal de carga era de 8 cm³/min. La productividad era mucho más importante con relación al caso precedente gracias a una reducción de la pérdida de carga. La unidad se accionó a 175°C y el desorbente era paradietilbenceno.

Se definió un índice de rendimientos: $IP = \sqrt{\text{rendimiento \%} \times \text{Pureza \%}}$. Los caudales en las zonas fueron ligeramente ajustados con el fin de guardar un equilibrio razonable entre pureza y rendimiento (nunca más de 6% de desviación). La figura 6 muestra que el índice de rendimiento sobre la zeolita BaX es máximo para un contenido en agua diez veces más fuerte aproximadamente que con la zeolita KbaY; por otra parte, los rendimientos de la zeolita BaX son claramente inferiores a los de la zeolita KbaY cuando estos productos son anhidros mientras que son claramente superiores, en el óptimo de contenido en agua, lo que no es enseñado de ninguna manera por la técnica anterior.

Ejemplo 5

(Figura 7)

La misma experiencia se repitió a 150°C. Además una pérdida de carga considerablemente más fuerte (aumento de aproximadamente 70%), se indicaron rendimientos más bajos y un óptimo diferente de contenido en agua en el hidrocarburo (50 a 60 ppm (ver figura 7)).

ES 2 174 326 T5

Ejemplo 6

(Figura 8)

- 5 Los ejemplos 4 y 5 se repitieron salvo que el disolvente era tolueno y la temperatura de 120°C: el rendimiento máximo se obtuvo esta vez para un contenido en agua en el hidrocarburo (media ponderada de las salidas) de aproximadamente 25 ppm, la relación extraída sobre refinado era de aproximadamente 0,7/1 (ver figura 8).

Ejemplo 7

10

(Figura 9)

- 15 Se tomó de nuevo el ejemplo 4 fijando esta vez el contenido en agua en el óptimo o sea 90 ppm y se hizo variar la reacción disolvente/carga. La carga contenía 4% de etilbenceno para 22,5% de paraxileno. Se contó además 23,5% de ortoxileno, 1,5% de tolueno y 48,5% de metaxileno. Siendo esta carga más fácil de tratar, se pudo inyectar un caudal superior o bien 10 cm³/min. La relación de reciclaje sobre esta carga se bajó a 4,4/1 y el tiempo de permutación se bajó a 50 segundos. Se observó que por encima de una relación disolvente sobre carga de 1,45/1, los rendimientos permanecen idénticos. Bajando el caudal de desorbente hasta 8 cm³/min., se hizo posible, para índices de disolvente inferiores a 1, obtener incluso purezas superiores a 75% suficientes para una purificación por cristalización que constituye la segunda etapa del procedimiento (ver figura 9).

- 20 Cuando se sustituyó el desorbente PDEB por tolueno, se realizó que los rendimientos eran ligeramente menos buenos y que las regulaciones de caudales eran diferentes (los caudales en la zona 1 y 4 son más fuertes y la relación extraída sobre el refinado debe aumentarse. El interés de utilizar el tolueno era de poder tratar cargas que contienen fuertes contenidos en C9 aromáticos.

Según que se utilice el tolueno o el paradietilbenceno, el agua contenida en el extracto deberá retirarse antes de enviar el paraxileno de baja pureza en la etapa de cristalización.

- 30 Cuando el desorbente utilizado es el tolueno, el paraxileno impuro es trasegado (prácticamente exento de agua) en el fondo de la columna de extracto. En la parte superior de las columnas a destilar de extracto y de refinado, se trasiega agua líquida gracias a un plato decantador y se realizan en continuo o periódicamente purgas de constituyentes más ligeros que el tolueno. Aproximadamente 3 a 10 platos más bajos, se trasiega el tolueno prácticamente anhidro sobre un plato de trasiego.

35

Cuando el desorbente es el paradietilbenceno y que la carga a tratar contiene un poco de tolueno, es posible igualmente accionar de esta manera (en este caso en la parte superior de la columna a destilar, se trasiega agua y tolueno) y el paraxileno impuro se trasiega prácticamente anhidro, aproximadamente 10 platos en la parte inferior.

- 40 Se puede igualmente no utilizar esta zona de pasteurización, refrigerar el paraxileno, decantar el agua hacia 10°C después enviar el paraxileno saturado en agua en la cristalización. En este caso, si la cristalización se acciona a una temperatura inferior a 0°C, se inyecta en general metanol para evitar la acumulación de hielo en los equipos de cristalización. Antes de reinyectar el líquido madre de cristalización en la etapa de adsorción, fue necesario quitar el agua y el metanol por adsorción o por destilación.

45

En cuanto al refinado liberado de disolvente, se puede contener sin inconveniente para el catalizador de isomerización hasta 200 ppm de agua.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de separación de paraxileno a partir de una carga que comprende una mezcla de isómeros aromáticos de C8 que los contiene, que comprende una etapa de adsorción y de desorción de los isómeros de la mezcla, estando la etapa de adsorción en lecho móvil simulado, sobre al menos una columna que contiene una zeolita, suministrando la etapa de adsorción y de desorción en condiciones adecuadas por medio de un desorbente seleccionado entre el tolueno y el paradietilbenceno (PDEB) una fracción rica en paraxileno y una fracción pobre en paraxileno, comprendiendo el procedimiento, además, al menos una etapa de cristalización de la fracción rica en paraxileno que
10 suministra paraxileno puro, estando **caracterizado** el procedimiento porque se introduce un caudal de agua en la carga, en el desorbente y/o en una corriente de reciclaje de un flujo en la columna por inyección de agua continua realizada en las corrientes que alimentan la o las columnas de adsorción y porque la etapa de adsorción y de desorción se realiza a una temperatura de 140 a 160°C sobre una zeolita Y sustituida por bario y potasio, siendo dicho caudal de agua tal que la media ponderada de contenidos de agua, medida en la fracción rica en paraxileno y en la fracción pobre en paraxileno, está comprendida entre 3 y 6 ppm y la relación S/F del caudal de desorbente sobre el de la carga durante la etapa de adsorción y de desorción está comprendida entre 1,15 y 1,35; o

la etapa de adsorción y de desorción se realiza a una temperatura de 165 a 185°C sobre la zeolita Y sustituida por bario o potasio, siendo dicho caudal de agua tal que la media ponderada de los contenidos de agua, medida en la fracción rica en paraxileno y en la fracción pobre en paraxileno, está comprendida entre 6 y 12 ppm y la relación S/F del caudal de desorbente sobre el de la carga durante la etapa de adsorción y de desorción está comprendida entre 1,10 y 1,35; o

la etapa de adsorción y de desorción se realiza a una temperatura de 165 a 185°C sobre una zeolita X sustituida por bario, siendo dicho caudal de agua tal que la media ponderada de los contenidos de agua, medida en la fracción rica en paraxileno y en la fracción pobre en paraxileno, está comprendida entre 90 y 110 ppm y la relación S/F del caudal de desorbente sobre el de la carga durante la etapa de adsorción y de desorción está comprendida entre 0,95 y 1,2.

2. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, en el que la fracción rica en paraxileno y la fracción pobre en paraxileno que resultan de la etapa de adsorción y de desorción están destiladas para vaciarse de desorbente, la fracción rica en paraxileno prácticamente vaciada de desorbente está sometida en la etapa de cristalización.

3. Procedimiento según la reivindicación 2 en el que el desorbente se recicla al menos en parte prácticamente anhidro en la etapa de adsorción y de desorción.

35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 3, en el que se introduce metanol en la fracción rica en paraxileno desprovista del desorbente, pero que contiene una cantidad mínima de agua, antes de la etapa de cristalización.

40 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la etapa de cristalización libera un líquido madre que contiene agua y metanol y en el que se retira agua y el metanol del líquido madre, antes de reciclar al menos en parte en la etapa de adsorción y de desorción.

45 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la fracción pobre en paraxileno desprovista del desorbente está isomerizada.









