

P. 27.640

A 9310/63 und A  
6739/64.

31 OCT 1964



**305529**

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

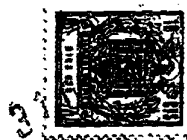
por VEINTE años

a nombre de STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE m.b.H., entidad alemana establecida en Kaiser-Wilhelm-Platz 2, Mülheim/Ruhr, República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL FRACCIONAMIENTO DE MEZCLAS DE MATERIALES LIQUIDOS Y/O SOLIDOS EN LAS CONDICIONES DEL PROCEDIMIENTO"

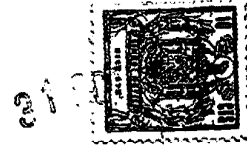
-----

La invención se refiere a un nuevo procedimiento para la separación o fraccionamiento de mezclas de materiales líquidos y/o sólidos en las condiciones del procedimiento, que contienen compuestos orgánicos y/o compuestos que contienen restos orgánicos, y es particularmente adecuado para el fraccionamiento de mezclas de diversos compuestos hidrocarbonados como los que se encuentran, por ejemplo, en el petróleo. Es particularmente ventajoso para el fraccionamiento de residuos de destilación de petróleo o de otros materiales hidrocarbonados



de elevado punto de ebullición. El nuevo procedimiento puede ser empleado ventajosamente, sobre todo para desasfaltar residuos de destilación de petróleo, para obtener fracciones de hidrocarburos purificadas y exentas de compuestos indeseados, que pueden ser sometidas a otros procesos como, por ejemplo, a hidrogenación destructiva. Pero también pueden ser sometidas al procedimiento otras mezclas de compuestos orgánicos, por ejemplo, mezclas de hidrocarburos sintéticos.

Los dos métodos físicos o fisicoquímicos más importantes para el fraccionamiento de mezclas de materiales, son la destilación y la extracción con disolvente. Como es sabido, la destilación tiene la desventaja de que las mezclas de materiales a separar han de ser calentadas tanto más, cuanto más baja sea la presión de vapor de los materiales a separar. La destilación tiene por ello sus límites donde los materiales no son ya estables térmicamente. El empleo de vacío amplía ciertamente el margen de utilización de este procedimiento de separación, aunque sólo en un intervalo de ebullición adicional de unos 100 a 150°C. La conocida extracción con disolvente sólo puede ser limitadamente empleada, porque la elección del disolvente adecuado presenta frecuentemente grandes dificultades o no existe en absoluto ningún disolvente adecuado. Por otra parte, encuentra sus fronteras donde las propiedades de solubilidad de los componentes de la mezcla de materiales a separar son tan semejantes que no puede obtenerse ya un efecto de separación eficaz. Además, el resultado de estos dos procedimientos según el estado de la técnica, no es equivalente. La destilación separa las mezclas de materiales de acuerdo con sus características de ebullición, la extracción con disolvente separa los materiales según el tipo de la cla-



se de material, pero no, como la destilación, según las características de ebullición.

En la técnica y, especialmente en la rama de la elaboración del petróleo resultan diariamente cantidades particularmente grandes de residuos de destilación de elevado punto de ebullición que o bien sólo pueden continuar siendo tratados en condiciones difíciles, por ejemplo dentro del margen de la destilación al vacío usual o de procedimientos de extracción conocidos, o que son imposibles en absoluto de continuar siendo tratados económicamente. Un problema particular de este campo es el desasfaltado de residuos petrolíferos procedentes de la destilación atmosférica o de la destilación a vacío. Es sabido que cuando los compuestos hidrocarbonados de estos residuos han de ser sometidos a otros tratamientos, por ejemplo hidrogenación catalítica destructiva, es preciso eliminar sensiblemente las porciones de aceite crudo de elevado punto de ebullición presentes en estos residuos y, especialmente, los asfaltenos contenidos en ellas. Pero, hoy día es deseable e importante tratar también de este modo los compuestos hidrocarbonados de alto punto de ebullición presentes en el petróleo para obtener fracciones de intervalo de fusión correspondiente a la gasolina y al aceite medio.

La purificación de estos residuos de destilación tiene lugar en la práctica, hasta hoy, bien sea por medio de destilación al vacío o por procedimientos de extracción como la conocida extracción con propano líquido. Ambos procedimientos son relativamente caros y penosos. La invención proporciona aquí en particular un nuevo camino para la purificación sencilla y económica de estos



residuos de destilación o de otros materiales hidrocarbonados de punto de ebullición más elevado.

Es objeto de la invención, según esto, un nuevo procedimiento de separación para el fraccionamiento de mezclas de materiales líquidas o sólidas que contienen compuestos orgánicos, especialmente petróleo o fracciones petrolíferas, que se caracteriza porque la mezcla de materiales se trata con un gas que se encuentra en condiciones supercríticas de temperatura y presión, absorbiendo en la fase gaseosa supercrítica por lo menos una parte de los compuestos orgánicos y/o compuestos que contienen grupos orgánicos, se separa eventualmente el gas cargado en condiciones supercríticas de la porción no absorbida de la mezcla de materiales y, seguidamente, se recuperan desde ésta los compuestos recogidos por la fase gaseosa supercrítica. Si en el tratamiento de la mezcla de materiales a separar ésta es completamente absorbida por la fase gaseosa supercrítica, los compuestos absorbidos se recuperan de la fase gaseosa supercrítica separados en fracciones diferentes, pero si solamente es absorbida por la fase gaseosa supercrítica una parte de la mezcla de materiales, los compuestos absorbidos por la fase gaseosa pueden ser recuperados como un todo o asimismo subdivididos en fracciones diferentes. Para ello se trabaja preferentemente de tal modo que la mezcla de materiales a fraccionar sea absorbida por completo o en fracciones, por una corriente de gas supercrítico puesta en contacto con la mezcla de materiales. Desde dicha corriente gaseosa supercrítica hecha pasar, especialmente de manera continua, a través de la mezcla, a separar los componentes de la mezcla de materiales en ella absorbidos se recuperan, preferentemente por elevación de la



temperatura y/o disminución de la presión de la corriente gaseosa cargada.

La invención descansa en dos comprobaciones principales. Se encontró, en primer lugar, que las fases gaseosas supercríticas tienen fundamentalmente la posibilidad de absorber compuestos orgánicos en grandes cantidades. Por lo demás, este procedimiento descansa en el conocimiento de que esta "capacidad de absorción" del gas supercrítico no es idéntica para compuestos diferentes, sino que depende de la constitución respectiva del compuesto. Por consiguiente, la tendencia a pasar a la fase gaseosa supercrítica no es de igual magnitud para compuestos diferentes. Cuanto mayor sea la capacidad para la absorción de un compuesto en el gas supercrítico, más rápidamente pasará éste a la fase gaseosa supercrítica en condiciones de reacción por lo demás comparables, o mayor será la parte que es absorbida por una cantidad determinada de la fase gaseosa supercrítica. En el tratamiento de una mezcla de materiales que contiene fracciones fácilmente absorbibles y fracciones menos fácilmente absorbibles, son, por consiguiente, preferentemente absorbidas por la fase gaseosa supercrítica, en primer lugar, las fracciones más fácilmente absorbibles, haciéndose así posible su separación de las fracciones más difícilmente absorbibles. Se ha puesto en evidencia a este respecto que, entre otros, el tamaño molecular que se manifiesta también en los puntos de ebullición, contribuye a la capacidad de absorción en la fase gaseosa supercrítica, siendo por ello, de ordinario, más fácilmente absorbidos, dentro de las series homólogas, los compuestos que hierven a temperaturas más bajas, que los compuestos que hierven más difícilmente.



Si se trata, de acuerdo con la invención, una mezcla de materiales que junto a compuestos que pueden ser absorbidos por el gas supercrítico, contiene otros que no presentan esta propiedad, se puede realizar entonces un fraccionamiento valiéndose de la absorción de una de las partes por la fase gaseosa supercrítica y recuperación desde ella. Si, por otra parte, se trata una mezcla de materiales que contiene varios compuestos absorbibles por la fase supercrítica o que consta exclusivamente de ellos, mostrando sin embargo estos compuestos valores diferentes entre sí con referencia a la capacidad de absorción por el gas supercrítico, se puede conseguir entonces mediante una elección adecuada de las condiciones del tratamiento con el gas supercrítico, que pasen a la fase gaseosa supercrítica, preferentemente o exclusivamente los compuestos respectivamente más fáciles de absorber, quedando en la mezcla los compuestos menos fácilmente absorbibles. Con compuestos de volatilidad diferente pasarán de ordinario a la fase gaseosa supercrítica, preferentemente siempre los compuestos más volátiles en cada caso. Por ello es posible una separación de la mezcla de materiales. También se pueden aislar fracciones de compuestos de volatilidad diferente, desde mezclas de materiales más complejas. Finalmente, se describirá que también se puede absorber una mezcla de materiales en la fase gaseosa supercrítica y, después, realizar la separación desde esta fase gaseosa, recuperando separadamente desde la fase gaseosa supercrítica los compuestos aislados o diversas fracciones de varios compuestos.

Se descubrió con ello sorprendentemente que la naturaleza de la fase gaseosa, es decir la constitución química del gas empleado en estado supercrítico, es de importancia secundaria para el fenómeno de la absorción de los com-



puestos a separar. Es posible, por lo tanto, pero de ningún modo necesario, emplear gases químicamente afines, como hidrocarburos inferiores, para disolver compuestos orgánicos. La absorción de los compuestos orgánicos se logra, de igual manera, en gases puramente inorgánicos como CO<sub>2</sub>. Tampoco tienen aquí ninguna validez las reglas que sirven, especialmente en la fase líquida, para los procesos de solución habituales. Como fase gaseosa supercrítica pueden emplearse, por lo tanto, tanto compuestos orgánicos como también compuestos inorgánicos. Naturalmente, es requisito para la elección del gas la condición de que no reaccione con los compuestos a separar durante el fraccionamiento, sino que sirva únicamente como gas portador para los componentes de la mezcla de materiales. La elección del gas preciso en su caso se determina entonces por medio de las otras variables de reacción del nuevo procedimiento, que se exponen en lo que sigue:

Se ha señalado de una manera completamente general que la cantidad de material absorbida por el gas supercrítico es tanto mayor cuanto más se aproxima la temperatura de trabajo a la temperatura crítica. De aquí que, de acuerdo con la invención, se prefiera trabajar en un margen de temperatura situado relativamente cerca y por encima de la temperatura crítica del gas empleado. Aquí, puede tener lugar el tratamiento, por ejemplo, en el margen de temperatura de hasta 100°C por encima de la temperatura crítica, pero, preferiblemente, se trabaja considerablemente más cerca de la temperatura crítica. Por ejemplo, es adecuado el margen de hasta 50°C por encima de la temperatura crítica, especialmente se trabaja en el margen de hasta unos 20°C por encima de esta temperatura crítica. Partiendo de este hecho se explica la elección de las fases



gaseosas inertes empleadas en el procedimiento. Se prefieren compuestos tales que su temperatura crítica esté sólo un poco por debajo de la temperatura de trabajo elegida, de tal manera que sea posible una aproximación lo más considerable posible de la temperatura de trabajo a la temperatura crítica de esta fase gaseosa. De aquí que se pueda en sí trabajar en un margen de temperaturas muy amplio, el cual viene determinado esencialmente más por problemas de construcción técnica y económicas que por limitaciones naturales primordiales. Es adecuado, por ejemplo, el margen de temperaturas de  $-100^{\circ}\text{C}$  hasta aproximadamente  $+300^{\circ}\text{C}$ ., manifestándose especialmente cómodo para la realización técnica el margen más estrecho de unos 0 hasta unos  $200^{\circ}\text{C}$ . Las temperaturas más bajas de  $-100^{\circ}\text{C}$ . conducen a problemas de material por fragilización de los materiales de construcción, mientras que a temperaturas demasiado elevadas, así, por ejemplo, a temperaturas por encima de los  $300^{\circ}\text{C}$ ., se presenta un problema comparable. Sin embargo, como es natural son también utilizables en principio estas temperaturas más elevadas mediante la elección adecuada de la fase gaseosa.

Sirve, además, la regla muy general de que la cantidad del material absorbido por la fase gaseosa es tanto mayor cuanto más elevada sea la presión correspondiente elegida. El incremento sorprendente de la cantidad de material en la fase gaseosa supercrítica empieza aproximadamente en las proximidades de la presión crítica, aunque ya un poco por debajo de esta presión empieza a observarse el fenómeno del súbito incremento de la cantidad de compuesto absorbida por unidad de cantidad de fase gaseosa. Fundamentalmente, se recomienda trabajar a presiones supercríticas. En este margen de pre-



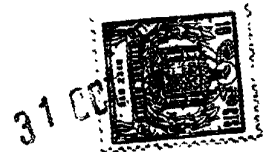
siones supercríticas no parece darse una limitación de la presión hacia arriba. La limitación hay que buscarla también aquí, por consiguiente, más en consideraciones técnicas que de principio. Por consiguiente, las presiones de trabajo pueden estar, por ejemplo, en el margen de hasta algunos cientos de atmósferas, por ejemplo 500 atmósferas o más, estando este margen de presiones determinado y, eventualmente, limitado, además de por problemas de material, especialmente también por consideraciones económicas.

Teniendo en cuenta estas dos variables, la cantidad del respectivo material absorbido por el gas supercrítico será por tanto mayor cuanto más próxima sea la temperatura a la temperatura crítica y cuanto más elevada sea la correspondiente presión del procedimiento. De aquí que en esta descripción, especialmente esta combinación de temperaturas en las proximidades de la temperatura crítica y de presiones suficientemente elevadas, especialmente presiones supercríticas, se designará como "las condiciones supercríticas de acuerdo con la invención". Estas condiciones de procedimiento, y, en este caso de nuevo, especialmente la temperatura crítica de la fase gaseosa inerte, determinan sensiblemente la elección del gas inerte supercrítico correspondiente. Debido a que la capacidad de absorción de los compuestos a fraccionar por el gas supercrítico depende de la temperatura crítica de la fase gaseosa, ésta determina el margen aproximado de temperatura de trabajo, de tal manera que el gas inerte se elige dependiendo de la temperatura de trabajo deseada y de la temperatura crítica del gas. Como se prefiere que el procedimiento sea realizado en un margen de temperaturas de aproximadamente  $-100^{\circ}\text{C}$ . hasta aproximadamente  $+300^{\circ}\text{C}$ . y, especialmente en el margen de



aproximadamente 0 hasta aproximadamente 200°C, resulta de las temperaturas críticas conocidas de los compuestos en forma gaseosa en este margen de temperatura, una determinada elección de gases portadores. Como tales se prefieren especialmente com  
5 puestos hidrocarbonados, especialmente compuestos hidrocarbona  
dos inferiores, que pueden ser saturados o también no satura  
dos, especialmente olefinicamente no saturados. Son ejemplos  
típicos de éstos el metano, etano, propano, butano, etileno,  
propileno, así como los correspondientes compuestos hidrocar  
10 bonados halogenados, como hidrocarburos clorados o fluorados  
que derivan de éstos. Pero también pueden ser empleados ven  
tajosamente gases inorgánicos, especialmente dióxido de car  
bono y amoníaco. También son utilizables, en principio, otros  
gases inorgánicos, como, por ejemplo, dióxido de azufre, halo  
15 genuro de hidrógeno y similares. En este caso, se oponen sin  
embargo obstáculos tecnológicos considerables debido a la agre  
sividad de estos compuestos, o bien obstáculos debidos a la  
condición de que las fases gaseosas empleadas han de ser iner  
tes frente a los materiales a separar. Los gases de separación  
20 inertes especialmente importantes, son, en el marco de la inven  
ción, los hidrocarburos inferiores, etano, propano, etileno y  
propeno, y por consiguiente todos los compuestos cuya tempera  
tura crítica se encuentre en el margen de la temperatura am  
biente o de una temperatura sólo moderadamente elevada. Tam  
25 bién pueden ser empleadas mezclas de tales compuestos.

Como regla de trabajo utilizable, se ha señalado además para el tratamiento por ejemplo de compuestos hidrocarbonados con gases de separación hidrocarbonados como el etileno o el etano, que los compuestos a fraccionar deben hervir en  
30 condiciones normales por lo menos unos 100° por encima de la  
temperatura crítica del gas de separación empleado. En este sen



tido, puede ser aconsejable, antes del tratamiento de mezclas de materiales en el procedimiento de la invención, separar los compuestos perturbadores fácilmente vaporizables o fácilmente volátiles, por medios habituales, y, por lo tanto, por ejemplo, por destilación.

Dentro de los compuestos no sobresalientemente altamente polimerizados, no se ha comprobado hasta ahora una limitación del tamaño molecular hacia arriba. Así, el aceite parafínico que hierve a más de 350°C puede ser absorbido sin dificultades por el etileno o el etano supercríticos. Esto mismo sirve para el aceite de silicona de punto de ebullición esencialmente más elevado, que por ejemplo muestra un punto inicial de ebullición de más de 500°C. Un ejemplo importante es el tratamiento de petróleo o de productos petrolíferos por el nuevo procedimiento. En este caso, se ha conseguido absorber en el gas supercrítico aceite crudo salvo pequeños residuos, pasando especialmente también los componentes del aceite crudo sólidos en las condiciones normales. A pesar de ello, no se puede apreciar visualmente, en general, una diferencia en la constitución de la fase gaseosa supercrítica.

Los compuestos absorbidos por el gas supercrítico en el nuevo procedimiento pueden ser separados de él de nuevo de manera sencilla. Para ello es necesario únicamente una expansión de la presión y/o una elevación de la temperatura. Al descender de la presión crítica precipita prácticamente la cantidad total de los compuestos absorbidos.

Se alcanza una separación muy amplia de los compuestos absorbidos si se sobrepasan temperaturas que se encuentran a más de 100°C por encima de la temperatura crítica. Para la realización práctica del procedimiento, en el cual la



corriente de gas inerte supercrítico se hace circular normal-  
mente en circuito cerrado entre las etapas de carga y descar-  
ga, no es necesario emplear temperaturas tan elevadas en la  
etapa de descarga, puesto que es suficiente con separar una  
5 parte de los compuestos absorbidos, y, después, devolver a  
la etapa de carga la corriente de gas inerte de este modo  
dispuesta de nuevo para la absorción. En la descarga por ex-  
pansión de la presión puede ser preferible no descender de la  
presión crítica. Este será siempre el caso cuando se desee im-  
10 pedir una desolvatación muy profunda del material absorbido.  
En tales casos, se preferirá, por consiguiente, hacer des-  
cender la presión sólo lo suficiente, aunque por encima de  
la presión crítica, no siendo tampoco aquí en la circulación  
en circuito cerrado de la corriente de gas inerte desventajoso  
15 en el caso normal, el hecho de que no se separe la totali-  
dad de los compuestos absorbidos. Si, por el contrario, se  
desea una separación completa, la manera de proceder más sen-  
cilla es hacer descender la presión por debajo de la presión  
crítica de la fase de gas inerte empleada. La fase gaseosa y  
20 la fase sólida o líquida separada pueden ser entonces fácil-  
mente separadas una de otra por fraccionamiento físico.

En la separación de los compuestos absorbidos en  
la fase gaseosa se pueden distinguir diversos casos. El caso  
más sencillo se presenta cuando un compuesto unitario o una  
25 porción deseada de la mezcla de materiales se eliminó de una  
mezcla con la corriente de gas inerte supercrítico, de tal  
modo que la elevación de temperatura y/o la disminución de  
la presión conducen directamente al producto de fracciona-  
miento deseado. La situación puede presentarse de manera di-  
30 ferente cuando de la mezcla de materiales ha sido absorbida



por la corriente de gas inerte una mezcla de varios compuestos que deben ser fraccionados de nuevo. Si se emplea el nuevo procedimiento, por ejemplo en lugar de la destilación para el fraccionamiento de las mezclas de materiales, puede resultar la necesidad de obtener varias fracciones de volatilidad diferente como resultado del proceso de separación. Esto es posible de diversas maneras, de acuerdo con el procedimiento de la invención. La regla de trabajo más sencilla es absorber primeramente una mezcla de materiales en una fase gaseosa supercrítica y, después, elevar gradualmente la temperatura de esta fase gaseosa cargada y/o disminuir la presión. Así precipitan a medida que se eleva la temperatura o que se hace descender la presión, porciones de la mezcla de materiales absorbida y, precisamente, de manera que en primer lugar precipitan preferiblemente, como productos de fraccionamiento, los compuestos más difícilmente absorbibles, especialmente los compuestos difícilmente volátiles, después de lo cual resultan como producto de fraccionamiento gradualmente los compuestos cada vez más fácilmente volátiles.

Para otros casos puede ser deseable, sin embargo, facilitar un fraccionamiento esencialmente afinado de la mezcla de materiales absorbida. Según la invención, es también posible esto en una forma de realización determinada.

El procedimiento para la separación de mezclas de materiales que contienen compuestos orgánicos y/o compuestos mixtos que presentan grupos orgánicos, se caracteriza, de acuerdo con esta forma de realización, porque se pone en contacto con la mezcla de materiales a separar, una corriente de gas inerte que se encuentra en las condiciones de temperatura y presión supercríticas, y se la carga con por

30 5529



lo menos una parte de la mezcla de los compuestos a separar uno de otro, ulteriormente se separan de ésta uno por uno los compuestos absorbidos en el gas supercrítico, se lleva entonces una parte por lo menos del material separado a una zona de intercambio y aquí, en condiciones supercríticas para el gas inertes empleado, se pone en contacto con la corriente gaseosa cargada y se recupera entonces el producto del procedimiento de separación de la zona de intercambio y/o de la corriente gaseosa después de abandonar esta zona de intercambio.

El principio que rige para ello es comparable al principio de fraccionamiento en la destilación fraccionada. En el sentido del conocimiento de la destilación fraccionada se prefiere entonces de acuerdo con la invención reunir una pluralidad de etapas alternantes de carga, intercambio y separación en una unidad de procedimiento. En esta etapa del procedimiento designada como zona de intercambio, se expone la corriente gaseosa supercrítica cargada al material separado obtenido en el procedimiento a continuación de la zona de intercambio, con una superficie suficientemente grande.

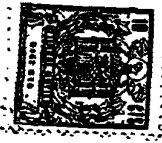
Para ello se prefiere de acuerdo con la invención, separar de la corriente de gas portador, después del recorrido por la zona de intercambio, por lo menos una parte considerable de los compuestos absorbidos y llevar este material separado, asimismo por lo menos en una parte considerable, pero preferentemente por completo, a la zona de intercambio, y ponerlo allí en contacto con la corriente gaseosa cargada. En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, muy especialmente preferida, la corriente gaseosa cargada y el material separado se introducen en la zona de intercambio en contracorriente uno con otro. Con este movi-



miento relativo de uno hacia el otro de los materiales que en intercambio se encuentran juntos, se consigue un efecto que corresponde al de la rectificación de la destilación fraccionada. Como consecuencia de ello, puede ser especialmente preferido, de acuerdo con la invención, realizar este intercambio en una unidad rectificadora en sí conocida. Para este fin, serían de mencionar solamente las conocidas columnas de relleno, columnas de platos de campana o columnas de platos perforados, y las torres en cascada.

El nuevo procedimiento está indicado en general para el tratamiento de petróleo y fracciones petrolíferas o mezclas de hidrocarburos comparables. En lo que sigue se describe una combinación especialmente importante de elementos de procedimiento para la elaboración de fracciones petrolíferas o de mezclas de hidrocarburos comparables, que es particularmente adecuada para el desasfaltado industrial de residuos de destilación procedentes de la destilación del petróleo.

Es objeto de la invención en esta forma de realización, un procedimiento para la separación, especialmente para el desasfaltado, de residuos de la destilación del petróleo u otros materiales hidrocarbonados de más elevado punto de ebullición, que se caracteriza porque el material de partida a separar se trata con una corriente de un gas que se encuentra en condiciones supercríticas de temperatura y presión, que posee una temperatura crítica en el margen de 90 a 250°C, con ello se absorbe una parte del material de partida en la fase gaseosa supercrítica, se separa la fase gaseosa cargada de la porción no absorbida, y las porciones de la mezcla de partida absorbidas en el gas se recuperan por expansión de la presión y/o elevación de la temperatura. De



acuerdo con la invención, se prefiere emplear como fase gaseosa supercrítica compuestos hidrocarbonados de  $C_3$  a  $C_6$ , trabajándose convenientemente con compuestos hidrocarbonados de  $C_3$  y/o  $C_4$ . Para el procedimiento de acuerdo con la invención son muy especialmente adecuados, en primer lugar el propano, pero también, además, el propileno. Se ha señalado que el nuevo procedimiento de separación es precisamente para tales mezclas de hidrocarburos de elevado punto de ebullición, considerablemente más económico en instalación e inversión, que los procedimientos de separación y purificación hasta ahora conocidos. Los costes de instalación y explotación tanto de una instalación de destilación al vacío como también de una extracción con propano líquido, por ejemplo, son considerablemente más costosos que los importes correspondientes en el procedimiento de acuerdo con la invención.

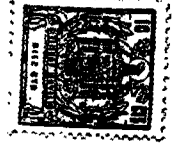
Para la economía de esta forma del nuevo procedimiento aporta además el desarrollo aquí descrito otra contribución esencial para el nuevo procedimiento. Esto es, si se precipitan los compuestos absorbidos por lo menos en parte por medio de una disminución de la presión, hay que llevar la corriente de gas cargada de nuevo a la presión supercrítica en la etapa de carga, para volver a utilizar ésta. Con ello se hace necesario la compresión de cantidades de gas relativamente considerables, y es sabido que para ello son necesarias instalaciones importantes que gravan la economía del procedimiento.

Según una característica esencial de la forma de realización aquí presente, el nuevo procedimiento es mejorado más decisivamente precisamente a este respecto. Efectivamente, de acuerdo con la invención, se intercala ahora, entre la des-



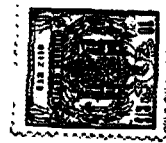
carga de la corriente de gas supercrítico cargada por expansión de la presión, y la compresión renovada de la corriente de gas descargada hasta la presión de trabajo supercrítica en la etapa de carga, una licuación de la fase gaseosa. La ventaja de este proceder es evidente. Es mucho más fácil y económico, comprimir una determinada cantidad de material en fase líquida desde las presiones de expansión más bajas hasta las presiones de trabajo supercríticas elevadas de la etapa de carga, que llevar la misma cantidad de material en fase gaseosa desde las presiones bajas hasta las presiones elevadas.

La mejora descrita puede ser obtenida así, de acuerdo con la invención, de una manera más sencilla, enfriando en la forma deseada la corriente de gas descargada hasta tal punto que se produzca la licuación. Por consiguiente, el tratamiento de la corriente gaseosa supercrítica, cargada, separada del resto del material de partida, tiene lugar en dos etapas. En primer lugar, se hace descender la presión por debajo de la presión crítica -preferentemente a temperaturas todavía supercríticas, para excluir una licuación indeseable de la fase gaseosa hasta tal punto que tenga lugar la deseada precipitación de los componentes absorbidos. Los compuestos absorbidos de acuerdo con la invención, que resultan entonces en fase separada, se separan de la corriente de gas ahora cargada. Seguidamente, se hace descender la temperatura de esta corriente de gas cargada hasta tal punto por debajo de la temperatura crítica, que tiene lugar también una licuación de la corriente de gas. La corriente de líquido resultante de ello se comprime de nuevo hasta la presión de trabajo supercrítica de la etapa de carga y, se-



guidamente; el líquido así comprimido se calienta hasta la temperatura de trabajo supercrítica. De esta manera, se evita con medios sencillos la compresión de cantidades de gas grandes. En economía del nuevo procedimiento se traduce el hecho de que con el paso del estado subcrítico al supercrítico no están relacionadas variaciones de energía adicionales apreciables, como las que se conocen, por ejemplo, como calor latente de vaporización en el paso desde la fase líquida a la fase gaseosa en las condiciones subcríticas. De aquí que para el calentamiento de la corriente de líquido recomprimida hasta temperaturas en el margen de la temperatura de trabajo supercrítica, sólo sea necesario el gasto de energía para la elevación de temperatura real, pero no sea preciso otro gasto de energía adicional.

La licuación de la corriente de gas descargada se podrá realizar entonces de manera particularmente económica y sencilla, cuando las instalaciones de enfriamiento sencillas y habituales puedan conducir a la licuación deseada, especialmente, por lo tanto, cuando en el enfriamiento no sea preciso descender de la temperatura ambiente. Por consiguiente, de acuerdo con la invención se prefiere particularmente, mantener en la descarga de la fase gaseosa, por expansión de la presión hasta valores inferiores a los críticos, presiones todavía lo suficientemente elevadas para que sea posible una licuación del gas por enfriamiento hasta la temperatura ambiente. La elección de las fases gaseosas de acuerdo con la invención ha de entenderse en relación con esto. En el límite inferior del margen de temperaturas críticas de los gases empleados mencionado en el último lugar, se encuentra por ejemplo el propano (temperatura crítica 95°C. aproximadamente). Como al mismo tiempo la presión crítica



del propano se encuentra a 43 atmósferas, se puede asegurar en la etapa de expansión una separación satisfactoria de los compuestos absorbidos, mediante una expansión de la presión hasta 30-40 atmósferas. Simultáneamente, estas presiones son todavía tan elevadas que el propano se licúa al enfriarse hasta el margen de temperatura de 20 a 30°C, con lo cual se puede aprovechar la aligeración de la recompresión descrita. Es evidente que se puede hacer uso de manera análoga de las características de la invención con compuestos de temperaturas críticas más elevadas, así por ejemplo empleando hidrocarburos de  $C_4$  que, también por este motivo, se condensan ya a temperaturas más elevadas, esto es válido tanto más cuanto más elevadas sean las temperaturas críticas, y por ello los puntos de condensación, de las fases gaseosas empleadas.

A pesar de ello, a los hidrocarburos de  $C_3$  e incluso a los hidrocarburos de  $C_4$  les corresponde el lugar preferente en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención. O sea que no sólo pueden ser condensados en fase líquida por enfriamiento hasta la temperatura ambiente, sino que, por otra parte, poseen temperaturas críticas relativamente bajas que hacen posible trabajar en la etapa de carga a temperaturas comparativamente bajas. El tratamiento de los residuos de la destilación del petróleo puede ser realizado precisamente así, de manera ventajosa. O sea que la carga es posible a una temperatura para la cual queda prácticamente descartado un cracking térmico de los componentes del residuo de destilación. Esto constituye también una importante ventaja, por ejemplo, frente a la destilación a vacío. De este modo se puede evitar la presencia de productos de escisión indeseados, de intervalos de ebullición más bajos, en



las fracciones del residuo deseadas.

Se ha señalado, además, que también la carga puede ser realizada de una manera muy sencilla. De acuerdo con la invención, se prefiere para ello que el material de partida a separar, así, por ejemplo, el residuo de destilación, y la corriente gaseosa supercrítica en las condiciones del procedimiento de la etapa de carga, sean enviados en corrientes de igual sentido a través de una zona de carga. Para ello se asegurará en primer lugar un íntimo contacto entre la fase gaseosa y el material de partida a separar. Esto puede tener lugar, por ejemplo, llenando la zona de carga con cuerpos de relleno y haciendo pasar a través de ellos la mezcla de la fase gaseosa y la mezcla de partida a separar. La absorción de los compuestos a separar por la fase gaseosa supercrítica tiene lugar rápidamente y ya después de poco tiempo es conveniente estabilizar esta mezcla de gas supercrítico y material a separar. Esto puede efectuarse de una manera sencilla no oponiendo a la corriente más obstáculos que produzcan una turbulencia y, eventualmente, mediante chapas de guía en la dirección de la corriente que transformen la corriente turbulenta en corriente laminar. En esta fase de la estabilización se separan la fase gaseosa cargada y el resto del material de partida entre sí, estando presente, por lo regular, el material de partida no absorbido como fase líquida inferior. De esta forma, las dos fases de la corriente de producto pueden ser fácilmente desviadas por caminos diferentes, resultando así posible la separación rápida y segura deseada. Así puede ser conveniente conducir la mezcla de flujo laminar, estabilizada, en dirección oblicua descendente, inclinada con respecto a la horizontal, por



una zona de separación por la que se retira por arriba la fase gaseosa cargada, mientras las porciones no absorbidas de la mezcla de partida a separar escurren hacia abajo por acción de la gravedad.

5 De acuerdo con la invención se prefiere particularmente trabajar en la zona de carga y en la zona de separación a temperaturas supercríticas tales como la mezcla de partida, y preferentemente también las porciones no absorbidas de la mezcla de partida, estén presentes en fase líquida. La elección del gas supercrítico respectivo se deduce de la combinación de todas las condiciones y se señala de nuevo que precisamente para el tratamiento de residuos de destilación del petróleo y de materiales hidrocarbonados comparables de puntos de ebullición elevados, presenta ventajas especiales el empleo de hidrocarburos de  $C_3$  o  $C_4$ , especialmente propano. El propano con su temperatura crítica de unos  $95^{\circ}C$  hace posible trabajar por ejemplo en el margen de temperaturas de  $100$  a  $150^{\circ}C$ . En este margen de temperatura, los residuos de destilación y los productos del procedimiento son, sin embargo, suficientemente fluidos.

20 En el ejemplo del propano se ilustra con ayuda de cifras, que se pueden imponer condiciones económicas de una manera sencilla. Así, trabajando con propano a presiones de  $100$  a  $150$  atmósferas y a temperaturas en el margen de  $100$  a  $150^{\circ}C$ , se puede ya conseguir con dos partes en peso del gas supercrítico por una parte en peso del residuo de destilación, un desdoblamiento prácticamente suficiente del residuo. Evidentemente, se pueden emplear otras proporciones. Estas cifras han sido pensadas exclusivamente para demostración de la actividad del nuevo procedimiento. En este caso,



se elegirá en detalle una combinación de presión de procedimiento, temperatura y proporción de fase gaseosa a residuo, que conduzca a la deseada relación de distribución de la mezcla de materiales a fraccionar. Mediante la combinación de estas magnitudes se determina, sobre todo, la cantidad que no será absorbida de la mezcla de materiales a fraccionar. Es evidente que con ello se proporciona la posibilidad de separar las porciones que contienen asfalto de elevado punto de ebullición, en cualquier grado deseado, de los componentes valiosos del material de partida.

Como ejemplo se han pensado también las siguientes cifras para el rendimiento volumen/tiempo de un procedimiento como éste. Se ha visto que se pueden hacer pasar sin dificultades has 10 y más partes de residuo de destilación por unidad de volumen de la zona de carga y de fraccionamiento, por hora. Se puede conseguir, por lo tanto, un gran caudal con instalaciones de fraccionamiento relativamente pequeñas, lo que es especialmente chocante, en comparación con la destilación al vacío.

Las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención son de importancia decisiva y tan numerosas que incluso aún hoy no pueden ser examinadas en conjunto en absoluto. Es de importancia en primer lugar, el hecho de que se puede realizar una separación de materiales que en cuanto a resultado del procedimiento corresponde más bien a la destilación que a la extracción, pero que, no obstante, puede ser realizada por completo a una temperatura cualquiera previamente elegida, por ejemplo a la temperatura ambiente. Se logra así, por una parte, eliminar todas las desventajas que se presentan por la gran exigencia térmica de



las mezclas de sustancias a separar y, por otra parte, se pueden conseguir considerables ahorros de energía con el procedimiento de la invención. La importancia del nuevo procedimiento puede residir particularmente allí donde hasta  
5 ahora había que realizar destilaciones a temperaturas elevadas o incluso bajo vacío. Las posibilidades de separación del nuevo procedimiento alcanzan más allá que las posibilidades correspondientes de la destilación habitual bajo presión normal o bajo vacío. De acuerdo con la invención, se  
10 logra el fraccionamiento de mezclas de materiales que no ha sido posible por procedimientos de destilación.

En la figura adjunta se muestra una representación esquemática de un circuito de tratamiento para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. La  
15 instalación de carga y de fraccionamiento 1 consiste en la parte central, representada aquí en forma esférica, la zona de fraccionamiento, un brazo que desemboca lateralmente y dirigido hacia arriba, la zona de carga y un tubo de desgüe injertado abajo que sirve como colector del residuo no absor-  
20 bido de la mezcla de materiales a separar, que es llevado desde allí al recipiente de almacenamiento 7, pasando por la válvula de reducción de presión 6. El brazo de la parte del dispositivo 1 que sirve de zona de carga está relleno de cuerpos pequeños en su parte superior y de cuerpos más  
25 grandes en su parte inferior. Inmediatamente antes del paso al cuerpo separador esférico se ha previsto una sección de tubo con placas de guía colocadas verticalmente que aseguran la circulación laminar deseada de la mezcla de materiales introducida por la zona de carga. El cuerpo  
30 separador esférico está dividido en su parte media por una

57.11.1949



placa perforada, habiéndose previsto cuerpos de relleno en la parte superior de esa placa. El tubo colector para el resto no absorbido de la mezcla de materiales a separar, que señala hacia abajo, no posee ninguna inserción. La  
5 disposición entera es mantenida a la temperatura de trabajo deseada por medio de un dispositivo de calentamiento que no está representado en el dibujo.

Por la conducción (2) se introduce continuamente la mezcla de materiales a separar en la zona de carga,  
10 preferentemente previamente calentada a la temperatura de trabajo. Simultáneamente, se introduce en la zona de carga por la conducción (3), de una manera continua, el gas portador supercrítico asimismo preferentemente calentado previamente a la temperatura de trabajo y circula en corriente  
15 de igual sentido con la mezcla de partida a separar primeramente turbulenta y, después, en corriente laminar en la parte de separación esférica. Al pasar por la capa de cuerpos de relleno se carga el gas portador que se encuentra en estado supercrítico con los componentes a separar y se retira  
20 continuamente por la conducción 4. La porción no absorbida por la fase gaseosa supercrítica fluye en forma líquida al tubo inferior y es retirada de éste por la conducción 5 y la válvula reductora de presión 6. El gas portador retirado por la conducción 4 se introduce en primer lugar en el  
25 cambiador de calor 8 y, después llega al recipiente intermedio 10 por la válvula reductora 9. En la válvula reductora 9 se expande la presión hasta el margen subcrítico. Al mismo tiempo, se separa el gas portador de los componentes absorbidos que se sedimentan en el fondo del recipiente 10  
30 y se retiran por la válvula 11 al recipiente de almace-



miento 12. La válvula de expansión 9 y el recipiente de sedimentación 10, están rodeados por la camisa de calentamiento 18 que asegura el mantenimiento en esta etapa del procedimiento de temperaturas suficientemente elevadas que hacen posible una separación fácil de los compuestos sedimentados en 10, desde la fase gaseosa cargada.

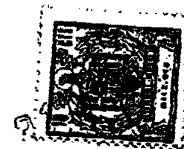
El gas portador liberado de los componentes absorbidos se descarga por 13 y se hace pasar por el cambiador de calor 14, con lo cual se enfría hasta el punto de que se licúa. Esta corriente de gas licuada se lleva de nuevo por medio de la bomba de líquido a la presión de trabajo del dispositivo de carga y fraccionamiento. La corriente de líquido a la presión de trabajo pasa de nuevo por el cambiador de calor 14, pero en sentido contrario y, después, por el cambiador de calor 8, igualmente en sentido contrario. Aquí pasa de nuevo al estado supercrítico por elevación de la temperatura y, en virtud de ello, entra por la conducción 3 de nuevo en el aparato de separación 1. En la figura, las proporciones están algo simplificadas, puesto que un intercambio de calor del 100% no es posible como es natural en los cambiadores de calor 8 y 14. En general, será necesario un enfriamiento adicional determinado de la corriente de gas a licuar después del intercambiador de calor 14 y, por consiguiente, un calentamiento adicional pequeño de la corriente gaseosa de retorno después del paso por el cambiador de calor 8. Pero aquí se trata de las cantidades de energía extremadamente reducidas que se pierden. El residuo de destilación a fraccionar es introducido continuamente en el aparato de separación por 2, de acuerdo con el esquema de la figura, pasando por la bomba 16 y el serpentín de calentamiento 17 que

30 25 28



está instalado junto con la válvula reductora 9 y el recipiente intermedio 10, en el mismo baño de calentamiento 18. También aquí se puede intercalar una etapa de calentamiento adicional no representada en el dibujo. Las porciones del gas portador que están todavía presentes en los productos que se recogen en los recipientes de almacenamiento 7 y 12, y que se desprenden en la expansión de la presión, son licuadas en el compresor 19 y son alimentadas al lado de succión de la bomba 15.

En una realización de ensayo especial el dispositivo de separación y de carga 1 consiste en dos tubos de hierro de aproximadamente 5 cm. de luz y un metro de longitud, que, como se representa en la figura, están soldados a un recipiente esférico formando un ángulos de unos 120°. El tubo superior acodado está provisto en la parte superior con cuerpos de relleno de 4 mm., con bolas de 1 cm. de diámetro en el codo, y, finalmente, en la desembocadura de la bola, con las placas de guía representadas en sección. La esfera de separación consta de dos cuerpos estampados soldados uno con otro y, por encima de la placa perforada provista en la parte central, está rellena de bolas de 1 cm de diámetro. En la etapa de carga se trabaja con propano como gas portador, a una temperatura de trabajo de 120 a 130°C. y a presiones entre 90 a 150 atmósferas. En la etapa de descarga se expande hasta presiones de 30 a 35 atmósferas de tal manera que el propano descargado pueda estar licuado aún por encima de la temperatura ambiente. El volúmen total del aparato de fraccionamiento 1 asciende a 5 litros, aproximadamente. En estas condiciones, se pueden separar de 25 a 50 litros de residuo de destilación por hora, en asfalto y porciones de petróleo de alto punto de ebullición. El fraccionamiento es tanto más amplio cuanto más alta es la presión.



Precisamente en esta última propiedad de los productos del procedimiento reside una importancia predominante del nuevo procedimiento para la elaboración de residuos procedentes de la destilación del petróleo. Es sabido que los compuestos de vanadio son extremadamente indeseables en los productos del procedimiento, porque no sólo pueden estorbar el tratamiento posterior sino que, sobre todo, pueden ser causa también de corrosiones importantes en la combustión de los compuestos hidrocarbonados. En los procedimientos de elaboración habituales se ha previsto por este motivo, generalmente, una etapa especial para la eliminación del vanadio. De acuerdo con la invención, esta necesidad ha sido suprimida.

Las porciones de petróleo separadas están ampliamente exentas de cenizas y solamente contienen todavía trazas de compuestos de vanadio.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Austria el día 20 de noviembre de 1963, bajo el núm. A 9310/63 y el día 5 de agosto de 1964, bajo el núm. A 6739/64, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para el fraccionamiento de mezclas de materiales líquidos y/o sólidos en las condiciones del procedimiento, que contienen compuestos orgánicos y/o



compuestos que presentan grupos orgánicos, caracterizado porque la mezcla de materiales se trata con un gas que se encuentra en condiciones supercríticas de temperatura y presión, absorbiéndose así por lo menos una parte de los compuestos orgánicos y/o que contienen grupos orgánicos en la fase gaseosa supercrítica, en el caso de una absorción incompleta de la mezcla de materiales, se separa el gas cargado en condiciones supercríticas de la porción de la mezcla de material no absorbida y, seguidamente, se recuperan los compuestos absorbidos en la fase gaseosa supercrítica.

2. Procedimiento según el punto 1, caracterizado porque la mezcla de materiales a separar se pone en contacto con una corriente de gas supercrítico, absorbiéndose así por lo menos una parte de la mezcla de materiales a separar en la corriente gaseosa supercrítica, y los compuestos en ella absorbidos se recuperan especialmente por elevación de la temperatura y/o disminución de la presión.

3. Procedimiento según los puntos 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento de la mezcla de materiales a separar con la corriente de gas supercrítica tiene lugar en el margen de temperaturas próximo y superior a la temperatura crítica del gas empleado, trabajándose para ello, por ejemplo, en el margen de temperaturas de hasta 100°C, preferentemente de hasta 50°C, por encima de la temperatura crítica del gas.

4. Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado porque se trabaja a presiones superiores a la presión crítica tanto más elevadas cuanto mayores son las cantidades de los compuestos de la mezcla de materiales



que han de ser absorbidas por unidad de cantidad de gas supercrítico.

5. Procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado porque se trabaja en el margen de temperaturas de aproximadamente -100°C hasta aproximadamente +300°C, preferentemente en el margen de aproximadamente 0 hasta 200°C.

6.- Procedimiento según los puntos 1 a 5, caracterizado porque se trabaja con compuestos hidrocarbonados saturados o no saturados, especialmente olefinicamente no saturados y, preferiblemente, inferiores, como metano, etano, propano, butano, etileno, propileno, con los correspondientes compuestos hidrocarbonados halogenados, especialmente hidrocarburos clorados o fluorados, u otros gases inertes con temperaturas críticas en el margen de temperaturas de -100 a +300°C, especialmente de 0 a 200°C.

7.- Procedimiento para el fraccionamiento, especialmente desasfaltado, de residuos de la destilación del petróleo u otros materiales hidrocarbonados de puntos de ebullición más elevados, según los puntos 1 a 6, caracterizado porque el material de partida a fraccionar se trata con un gas que se encuentra en condiciones supercríticas de temperatura y presión, el cual posee una temperatura crítica en el margen de 90 a 250°C, absorbiéndose así una parte del material de partida en la fase gaseosa supercrítica, se separa la fase gaseosa cargada de la porción no absorbida, y se recuperan las porciones absorbidas por el gas de la mezcla de partida mediante expansión de la presión y/o elevación de la temperatura.

8.- Procedimiento según el punto 7, caracterizado porque las porciones de material de partida a fraccionar absorbiéndose en

30 5529



la corriente gaseosa supercrítica se recuperan esencialmente por expansión de la presión hasta presiones inferiores a la crítica, se enfría seguidamente la fase gaseosa cargada hasta que se licúa, se comprime de nuevo esta fase gaseosa licuada a presiones en el margen de la presión de trabajo del procedimiento de separación, seguidamente se calienta hasta temperaturas supercríticas, y la fase gaseosa supercrítica así formada de nuevo se devuelve nuevamente al proceso de fraccionamiento.

5  
10                    9.- Procedimiento según los puntos 7 y 8, caracterizado porque como fase gaseosa supercrítica se emplean compuestos hidrocarbonados de  $C_3$  y/o  $C_4$ .

15                    10.- Procedimiento según los puntos 7 a 9, caracterizado porque una corriente gaseosa supercrítica y el material de partida a fraccionar se introducen continuamente en una zona de carga y, en una zona de fraccionamiento, se hacen pasar en corrientes de igual sentido a través de estas zonas, asegurándose, así, en la zona de carga, primeramente, un contacto íntimo entre la fase gaseosa y el material de partida a fraccionar, facilitándose después una estabilización lo más profunda posible de la mezcla y, con ello, una separación fácil de la fase gaseosa cargada de las porciones no absorbidas de la mezcla de partida.

20                    11.- Procedimiento según el punto 10, caracterizado porque la mezcla estabilizada se introduce desde la zona de carga en la zona de separación en dirección oblicua descendente inclinada con respecto a la horizontal, en la cual se retira por arriba la fase gaseosa cargada, mientras escurren hacia abajo las porciones no absorbidas de la mezcla de partida a fraccionar.

25  
30



31 OCT

5 12.- Procedimiento según los puntos 7 a 11, caracterizado porque en la zona de carga y de fraccionamiento se trabaja a temperaturas supercríticas tales que la mezcla de partida y, preferentemente también, las porciones no absorbidas de la mezcla de partida, están presentes en fase líquida.

10 13. Procedimiento según los puntos 7 a 12, caracterizado porque en la descarga de la fase gaseosa por expansión de la presión hasta valores inferiores a los críticos, se mantienen todavía presiones lo suficientemente elevadas para que sea posible una licuación del gas por enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

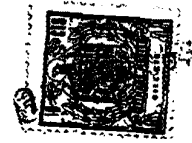
15 14.- Procedimientos según los puntos 7 a 13, caracterizado porque se trabaja con propano como fase gaseosa supercrítica y, para ello, se instauran preferentemente las siguientes condiciones de procedimiento:

Carga: de 100 a 150°C, presiones de por lo menos 100 atmósferas, preferentemente, entre 100 y 200 atmósferas.

20 Descarga: Expansión hasta 30-40 atmósferas, licuación por enfriamiento hasta 20-30°C.

25 15.- Procedimiento según los puntos 7 a 14, caracterizado porque la corriente gaseosa cargada retirada de la zona de fraccionamiento y, preferentemente también, la corriente gaseosa descargada mediante expansión de la presión, se llevan en intercambio de calor con la corriente gaseosa de retorno licuada entre tanto por enfriamiento.

30 16.- Procedimiento según los puntos 1 a 6, caracterizado porque se absorbe una mezcla de compuestos en la corriente de gas inerte que se encuentra en condiciones super-



críticas de temperatura y presión, se separan de nuevo, en un punto aparte de aquí, los compuestos absorbidos en el gas supercrítico, se pone en contacto con la corriente gaseosa cargada por lo menos una parte del material separado en una zona de intercambio en condiciones supercríticas para el gas inerte empleado, y el producto del procedimiento de separación se obtiene de la zona de intercambio y/o de la corriente de gas después de abandonar la zona de intercambio.

10                   17.- Procedimiento según el punto 16, caracterizado porque en la zona de intercambio, por ejemplo en unidades de rectificación en si conocidas, se hacen circular en contracorriente la corriente de gas cargada y el material separado.

15                   18.- Procedimiento según los puntos 1 a 6, caracterizado porque se somete una fase gaseosa supercrítica cargada de una mezcla de materiales, a una expansión de la presión gradual y/o a una elevación de la temperatura gradual, y los productos de estas etapas de descarga se obtienen separados uno de otro.

20                   19.- Procedimiento para el fraccionamiento de mezclas de materiales líquidos y/o sólidos en las condiciones del procedimiento.

25                   Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con

30 5529



31 OCT

los fines que se han especificado.

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

Madrid,

31 OCT. 1964

P.A.

Alfonso de Eizola  
Por Fco. S.

5

30 5529

ESUNDA 4-1-1912

305529

