



325628

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA OBTENER LA SEPARACION DE PRODUCTOS POR CRISTALIZACION FRACCIONADA".

=====

5 La presente invención se refiere a la separación de mezclas por cristalización. En un aspecto, la invención se refiere a un aparato perfeccionado para la obtención de un barro cristalino. En otro aspecto, la invención se refiere a una purificación perfeccionada de cristales de forma esférica.

Hace muchos años que se conoce la separación mediante cristalización fraccionada. En la separación por



10 cristalización fraccionada, se somete una mezcla acuosa a
bajas temperaturas en un refrigerador o zona de congela -
ción para cristalizar uno de sus componentes y formar con
el mismo un barro. Luego, se hace pasar dicho barro por
una zona de eliminación de líquido, donde se elimina el
líquido adherido, por una zona de reflujo y por una zona
15 de fusión. Los cristales se funden en la zona de fusión y
una parte de ellos es eliminada como producto y otra parte
es impelida en contracorriente con el movimiento de los
cristales en la zona de reflujo, para eliminar de ella el
agua madre. En este procedimiento, se han introducido varias
20 modificaciones, como el raspado de la superficie del refri-
gerador o congelador para impedir la aglomeración de crista-
les sobre ella y la aplicación de una presión pulsante a la
masa de fusión, para provocar un flujo de líquido intermiten-
te en contracorriente por la capa de cristales en la zona de
25 reflujo, para purificar los cristales. Generalmente, estos
procedimientos son aplicables a la separación de cuando menos
un componente puro de cualquier mezcla que puede ser resuelta
en sus componentes mediante cristalización fraccionada. Por
ejemplo, los procedimientos en cuestión pueden ser empleados
30 para la concentración de zumos de fruta, zumos vegetales,
cerveza, vino y otros productos que comprende soluciones
acuosas susceptibles de ser concentradas mediante la forma-
ción y la eliminación de cristales de hielo. Estos procedi-
mientos son muy valiosos también en la resolución de mezclas
35 no acuosas, siendo un ejemplo de tal aplicación la separación
de paraxileno de una mezcla del mismo con los otros isómeros
de xileno y etilbenceno.

En el paso, los medios empleados para formar el ba-
rro de cristales producían generalmente cristales planos o
40 aciculares de tamaño relativamente pequeño. Con frecuencia,

325628



45 se comprobaba que tal estructura cristalina resultaba difícil de purificar. Ahora, el solicitante ha encontrado la manera de formar cristales esféricos que tienen una cantidad muy pequeña de líquido ocluido y adherido. Estos cristales son esencialmente impermeables al agua madre presente, son relativamente más grandes que los cristales clásicos y son purificados con facilidad en la zona de reflujo de conocidas columnas de purificación de cristales.

50 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es el de crear un procedimiento perfeccionado de separación de mezclas por cristalización fraccionada. Otro objeto de la presente invención es el de crear aparatos perfeccionados para la formación de cristales fáciles de purificar. Otro objeto más de la presente invención es el de crear un
55 procedimiento para la obtención de cristales de forma esférica en un barro. Otro objeto de la presente invención es el de crear un procedimiento de funcionamiento perfeccionado de los medios de purificación de cristales.

60 La presente invención permite realizar una separación perfeccionada por cristalización de mezclas obtenidas perfeccionando las operaciones de una columna de purificación de cristales mediante la adopción de un barro de alimentación de cristales de forma esférica obtenidos en un cristallizador que comprende, en combinación, una zona de congelación con un tornillo sin fin de accionamiento dispuesto en
65 ella y una zona de permanencia de cristales provista de medios de agitación y que comunica con la zona de congelación para crear a través de ambas zonas un recorrido continuo para el barro de cristales.

70 La presente invención es aplicable a la resolución de un gran número de sistemas de mezcla de muchos componen-



tes simplemente binarios y complejos mediante procedimientos y aparatos de cristalización fraccionada. Particularmente, tales sistemas son hidrocarburos que tienen prácticamente los mismos puntos de ebullición y que son muy difíciles de separar por destilación. Cuando los hidrocarburos son compuestos orgánicos de elevado punto de ebullición, se requiere la separación por cristalización porque tales compuestos son inestables a las temperaturas de destilación.

75

Los ejemplos de las mezclas no acuosas comprenden las combinaciones de benceno, de heptano normal, tetracloruro de carbono, alcohol etílico, ciclohexano, metil-ciclohexano, tolueno, cloroformo, acetona, paraxileno y otros isómeros de xileno, etilbenceno y similares. La presente invención es aplicable también a la separación por cristalización fraccionada cuando es deseable recuperar el agua madre de los cristales como producto del procedimiento. Esta situación se plantea cuando se desea concentrar una solución diluída.

80

Por ejemplo, la presente invención es aplicable a la producción de productos alimenticios concentrados, que requiere en primer lugar la eliminación de agua de dichos productos, como por ejemplo la eliminación de agua de zumos de fruta, por ejemplo uvas, naranjas, limones, piñas, manzanas, tomates y similares, y la concentración de zumos vegetales y otras bebidas como la leche, la cerveza, el vino, el café, el té y similares.

85

90

95

Se describirá ahora más completamente la invención con referencia a los adjuntos dibujos, en los cuales la figura 1ª es una representación esquemática de un sistema de cristalización fraccionada que comprende las características de la invención; la figura 2ª ilustra esquemáticamente otra disposición del aparato formador de cristales de la presente

100



105 invención; la figura 3ª representa esquemáticamente otra
disposición de las zonas de congelación y de permanencia
de cristales de la presente invención; y la figura 4ª ilus-
tra esquemáticamente otra disposición del aparato formador
de cristales que constituye una característica de la inven-
ción.

110 Con referencia a la figura 1ª, se aporta por el
conducto (1) a la zona de congelación (2) una mezcla de ali-
mentación que comprende dos o más componentes, uno de los
cuales puede ser separado del resto por cristalización. La
zona de congelación (2) comprende el cuerpo (12), rodeado
de la camisa de enfriamiento (18) provista de la entrada (3)
115 y de la salida (5) para el paso por ella del medio de enfria-
miento. Dentro del cuerpo (12), hay dispuestos medios (14) en
forma de un tornillo sin fin de gran velocidad, previsto para
mantener la superficie del cuerpo (12) libre de sólidos acu-
mulados. El tornillo (14) está montado sobre un eje giratorio
120 y es accionado por el motor (16) a una velocidad comprendida
entre 100 y 1.000r.p.m.. Por la camisa (18) se hace circular
una cantidad de medio de enfriamiento suficiente para conge-
lar una cantidad previamente determinada de cristales sólidos
del producto alimentado que la atraviesa. Generalmente, la
125 cantidad de sólidos deseada está comprendida entre un 40 y un
50%. Aparte la zona (4) de permanencia de los cristales que
comprende el cuerpo (22) se encuentra dispuesta cerca - y
preferiblemente encima - de la zona de congelación (2). El
medio agitador (24), como hélices, aspas, tornillos o simila-
res, está dispuesto dentro del cuerpo (22) y previsto para
130 crear una ligera agitación del barro de cristales con el fin
de favorecer el crecimiento de los cristales mismos. El me-
dio de agitación (24) está dispuesto axialmente dentro del



135 cuerpo (22) y es accionado por el motor (26). El medio (14) a modo de tornillo sin fin actúa a modo de bomba y hace circular el barro producido en la zona de congelación (2) a través de las dos zonas. El barro pasa de la zona (2), por el conducto (7), a la zona (4), y desde ésta, por (9), nuevamente a la zona (2), y así seguido hasta que el barro entra en

140 la zona de purificación (6), que comprende una prolongación del cuerpo (12), la zona de filtración (28) y la zona de reflujo (30). En la zona de purificación (6) se mantiene una capa de cristales. Cuando la capa de cristales es fundida por el medio (32), una parte del barro de cristales procedente de

145 la zona de congelación (2) entra en la zona (6) y el resto del barro entra por el conducto (7) en la zona (4). El agua madre es retirada de los cristales en la zona filtrante (28) por el conducto (11). En la zona de reflujo (30), cerca de la salida de la misma, está previsto el medio calentador (32)

150 para fundir la masa de cristales purificados. El producto de fusión es eliminado de la zona de purificación (6) por el conducto (13). En la zona de reflujo (30), la masa de cristales se pone en contacto en contracorriente con el reflujo de líquido. El elemento calentador (32) puede tener forma de

155 calentador eléctrico (como se representa), o bien de serpiente de transmisión térmica, a través del cual es bombeado un fluido calentado convenientemente. La energía eléctrica es transmitida al elemento de calentamiento eléctrico (32) desde la fuente de energía (36), mediante un adecuado dispositivo

160 transformador de potencia variable, como por ejemplo un transformador variable (34). Una parte de la masa de fusión producida por el elemento calentador (32) es vuelta a impeler en la zona de reflujo (30) para formar un reflujo que realiza la purificación de los cristales.



165 El medio (8) productor de pulsaciones comunica con
la columna de purificación por los conductos (13 y 15), para
impeler el reflujo en contracorriente con el flujo de cris-
tales en la zona de reflujo (30). El medio (8) productor de
170 pulsación comprende un cilindro (44) que contiene un pistón
(46). El pistón (46) establece un cierre hermético convenien-
te en el cilindro (44), por ejemplo mediante segmentos (48),
para impedir toda fuga de masa de fusión desde la zona de pu-
rificación. El movimiento de vaivén del pistón (46) es produ-
cido, por ejemplo, por el motor eléctrico (56), una correa
175 (54), un mecanismo de manivela y una biela (52), que estable-
ce un cierre hermético en el cilindro (44) mediante un pren-
saestopa. En el cuerpo (44) está prevista una salida (17) pa-
ra facilitar el movimiento de vaivén del pistón (46) y que
puede comunicar con medios, no representados, para la recu-
180 peración del producto que pudiera salirse de la columna de
purificación en caso de fallo de los segmentos (48). El mo-
vimiento de vaivén del pistón (46) puede verificarse a toda
velocidad conveniente, dependiendo dicha velocidad de la se-
paración que se realiza en la columna y del contenido de só-
185 lidos que se mantiene en ella. Generalmente, las pulsaciones
producidas por el movimiento de vaivén del pistón (46) esta-
rán comprendidas entre aproximadamente 100 y 500 pulsaciones
por minuto. La presente invención, creando una circulación
continua del barro de cristales en la zona de congelación y
190 en la zona de permanencia, permite que los cristales aumen-
ten de tamaño y adopten formas esféricas que son fácilmente
purificadas en la columna de purificación debido a que están
ocluídas en ellos sólo pequeñas cantidades de agua madre.

195 Aun cuando la invención ha sido ilustrada emplean-
do una zona de congelación de intercambio térmico indirecto,

325628



200 forma parte de la invención el empleo de un intercambio térmico directo entre un adecuado refrigerante, como por ejemplo propano, y el producto alimentado. También puede emplearse un calentador exterior en lugar del elemento (32) de calentamiento interior dentro de la sección de fusión de la zona de reflujo (30) de la columna de purificación.

205 En la figura 2ª, la zona de congelación (2) y la zona de permanencia (4) tienen la misma disposición descrita por la figura 1ª. Esta disposición cuenta con el medio adicional (102) de congelación inicial que alimenta la zona de congelación (2) anteriormente descrita. La zona de congelación (102) es un refrigerador clásico de superficie raspada que comprende el cuerpo (104) que lleva en su interior un
210 tornillo sin fin raspador (106) de superficie, de baja velocidad, accionado por el motor (108) y rodeado de la camisa de enfriamiento (110) que tiene la entrada (103) y la salida (105) para que por ella pase medio de enfriamiento. La alimentación a la zona de congelación (102) entra por el conducto (101). El barro de cristales sale de la zona de congelación descrita por la zona (6) de la manera descrita en la
215 figura 1ª. En esta disposición, tanto el mecanismo de tornillo (14) como el tornillo raspador (106) pueden ser accionados por el mismo motor (108), como se muestra, pero tienen medios de transmisión y de conexión constituidos por mecanismos concéntricos de accionamiento que le comunican una velocidad distinta a cada tornillo. Cada tornillo puede ser accionado por medios motores independientes.

220 En la figura 3ª, se han empleado los mismos números de referencia para las partes correspondientes representadas en la figura 1ª, y la zona de permanencia (4) está dispuesta en prolongación vertical sobre la zona de congelación (2). El
225

325628



230 resto de las características es análogo al de la figura 1ª, excepto en que el conducto (7) se prolonga llegando desde el extremo de la zona de congelación (2) hasta la parte superior de la zona de permanencia (4). El barro procedente de esta zona de formación de cristales fluye por la zona (6) hasta la columna de purificación, como se describe en la figura 1ª.

235 En la figura 4ª, se muestra una disposición similar a la de la figura 1ª de la zona de formación de cristales y para las mismas partes se han empleado los mismos números de referencia. Esta figura muestra la característica adicional de un tabique (201) que divide la zona de permanencia (4), asegurando así un ulterior recorrido de los cristales a través de la zona de permanencia. En cada compartimiento de la zona de permanencia (4), se muestran medios de agitación (24 y 24'). El barro de cristales procedente de esta zona de formación de cristales fluye por la zona (6) hacia la columna de purificación descrita en la figura 1ª.

240 Durante el funcionamiento del sistema representado en la figura 2ª, el producto alimentado será congelado en el refrigerador (102) de superficie raspada para obtener aproximadamente un barro que contenga un 20% de sólidos. Luego, dicho barro es alimentado a la zona de congelación (2) y a la zona de permanencia (4), donde el contenido de sólidos es elevado a un 50% del barro antes de pasar a la columna de purificación.

250 El funcionamiento perfeccionado de la columna de purificación de la presente invención es, evidentemente, doble, siendo uno de ellos el del que el material alimentado es congelado en una zona de formación de cristales que produce cristales de forma esférica con solamente una pequeña



cantidad de agua madre o fluída, permitiendo así una separación y una eliminación más fácil entre el agua madre y los cristales. Asimismo, empleando un medio de accionamiento (14) de tornillo sin fin en la zona de congelación (2), el producto alimentado es congelado a un más elevado porcentaje de material sólido, por lo cual es alimentado a la columna de purificación un más alto porcentaje de sólidos. Este mayor contenido de sólidos del barro favorece la eliminación del agua madre del mismo, ya que aumenta la cantidad del componente deseado formado a modo de cristales y reduce la cantidad de dicho componente que queda con el agua madre, lo cual se traduce en productos de mayor pureza.

270 E J E M P L O :

El sistema de cristalización fraccionada utilizado en este ejemplo es del tipo ilustrado en la figura 1ª. El cuerpo (12) de la zona de congelación es un recipiente cilíndrico de un diámetro de 31 cm. y de una longitud de 2,75 metros. El tornillo tiene un paso de 1:1 y gira a 300 r.p.m. La zona de permanencia (4) es un recipiente cilíndrico de un diámetro de 56 cms. y una longitud de 2,75 metros. La temperatura en la zona (4) es mantenida a -4° C. El refrigerante pasa por la camisa (18) y la zona de congelación (2) a -12° C. Por el conducto (1) entran en la zona de congelación (2) 644 litros por hora de cerveza de un 3,2 % en peso. La zona (6) de purificación tiene una entrada mantenida sobre -4° C. Por el conducto (11) se eliminan como agua madre 341 litros por hora de concentrado de cerveza que contiene alcohol al 6, % en peso. Por el conducto (13) se eliminan 303 litros de agua madre por hora. Los esferoides cristalinos alimentados de la zona de congelación (2) a la zona de purificación (6) tienen un diámetro comprendido entre 0,4 y 2 mm.



290 La zona de congelación y la zona de permanencia combinadas de la presente invención permiten mantener a través de la superficie de la zona de congelación (2) una caída de presión mayor de la que es posible con unidades de congelación clásicas de dimensiones análogas.

295 Un aparato de purificación de cristales que comprende elementos como los indicados con (6, 28, 32 y 8) en la figura 1ª es conocido en la especialidad. Véanse por ejemplo las patentes estadounidenses 2.833.835, depositada el 19 de noviembre de 1.954 y concedida el 6 de mayo de 1.958, y 2.854.494, depositada el 17 de marzo de 1.955 y concedida el 300 30 de septiembre de 1.958.

La forma, dimensiones y materiales podrán ser variables y en general, cuanto sea accesorio o secundario, siempre que no altere, cambie o modifique la esencialidad del objeto que se describe.

305 Los términos en que queda redactada esta Memoria, son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose tomar con carácter amplio y nunca en forma limitativa.

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

310

=.=.=.=.=.=.=.=.



N O T A :

La PATENTE DE INVENCION que se solicita, deberá recaer, precisamente sobre las particularidades características de las siguientes reivindicaciones:

315 1). Procedimiento y aparato para obtener la separación de productos por cristalización fraccionada, realizándose la separación de un producto de otro y sucesiva eliminación del producto sin cristalizar, cuyo procedimiento se caracteriza por comprender la formación de partículas aproximadamente esferoidales de material cristizable, lo que
320 facilita la eliminación sucesiva del producto sin cristalizar del producto cristalizado.

 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dichas partículas son separadas
325 del agua madre y puestas en contacto con un líquido de reflujo producido fundiendo una parte de dichas partículas y poniendo la masa de fusión resultante en contacto forzoso con dichas partículas.

 3). Procedimiento según la reivindicación 1), o 2),
330 caracterizado por el hecho de que dichas partículas son producidas enfriando una mezcla de alimentación en una zona de cristalización adyacente a una superficie de intercambio térmico de la cual los cristales adheridos son eliminados de manera continua, siendo dichas partículas y el líquido que las
335 acompaña conducidos a una zona de permanencia, agitados en ella y devueltos a dicha zona de cristalización.

 4). Aparato para la aplicación del procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), que comprende una cámara de purificación de cristales, medios de filtra-

325628



340 ción en dicha cámara, medios de fusión en un extremo de dicha
cámara, medios para impeler los cristales a través de dicha
cámara hacia dichos medios de fusión y medios para impeler
líquido de un lugar adyacente a dichos medios de fusión ha-
cia dichos medios de filtración, caracterizado por comprender:
345 una cámara de cristalización en comunicación abierta con dicha
cámara de purificación de cristales en el extremo de ella
opuesto a dichos medios de fusión; medios en dicha cámara de
cristalización para impeler líquido y sólidos por dicha cámara
e impedir la adherencia de cristales a la superficie interior
350 de la misma; medios para eliminar calor de dicha cámara de
cristalización a través de dicha superficie interior; una cá-
mara de permanencia de cristales; medios de agitación en dicha
cámara de permanencia de cristales; y medios de conducción pa-
ra la circulación de fluido entre dicha cámara de cristaliza-
ción y dicha cámara de permanencia.
355

5). Aparato según la reivindicación 4), caracteriza-
do por el hecho de que dicha cámara de cristalización compren-
de una cámara interior con una entrada y una salida; una cami-
sa de enfriamiento que rodea dicha cámara interior; y medios
para hacer circular refrigerante por dicha camisa.
360

6). Aparato según las reivindicaciones 4) o 5), ca-
racterizado por el hecho de que dicho medio para impeler lí-
quido y sólidos por dicha cámara de cristalización es un tor-
nillo sin fin dispuesto axialmente en dicha cámara de crista-
lización.
365

7). Aparato según cualquiera de las reivindicaciones
4) a 6), caracterizado por el hecho de que dicho medio de con-
ducción comprende conductos que establecen una comunicación
abierta entre dicha cámara de cristalización y dicha cámara
de permanencia en los extremos de dichas cámaras.
370



8). "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA OBTENER LA SEPARACIÓN DE PRODUCTOS POR CRISTALIZACIÓN FRACCIONADA".

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y una hoja de dibujos que con la misma se acompaña.

MADRID, 18 de Abril de 1.966.

P. A.

Modesto Piza
P. F.



325628

FIG. 1

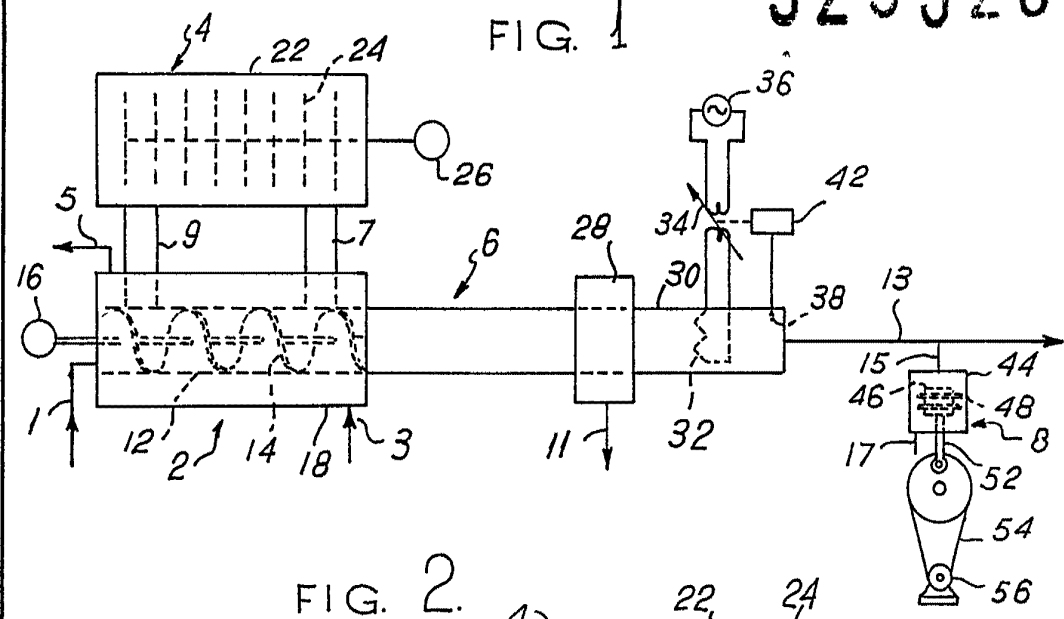


FIG. 2.

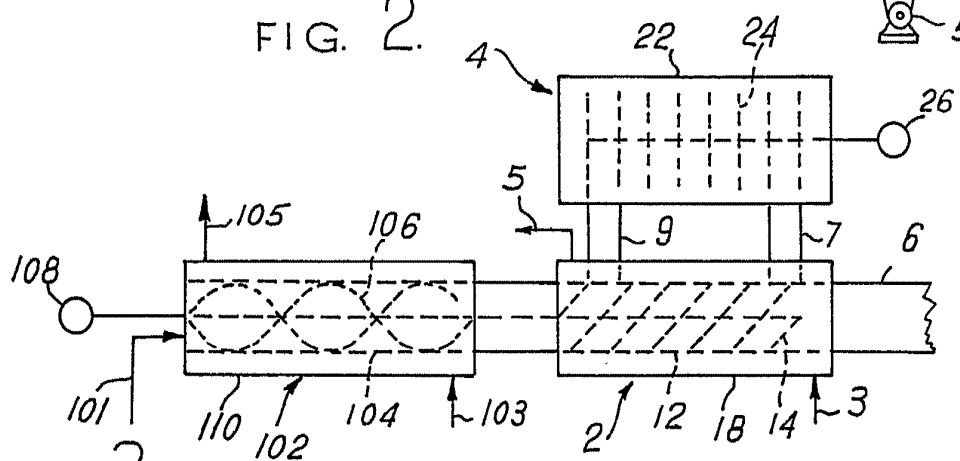


FIG. 3.

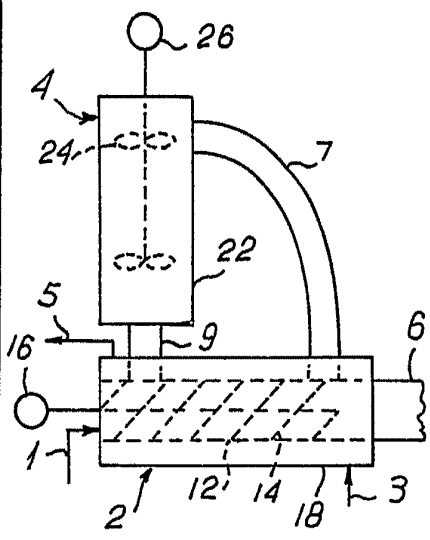
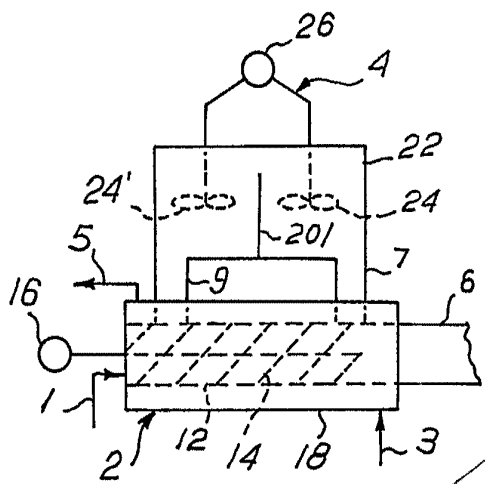


FIG. 4.



Madrid. 18/5/55

ESCALA VARIABLE.

[Handwritten signature]