



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 12 de Septiembre de 1966, con el nº 331.125

en

E S P A Ñ A

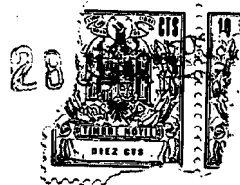
por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR UNA ZEOLITA DESACTIVADA"

Esta invención se refiere a un método para regenerar la actividad de sorbentes de zeolita, con el fin de poner de nuevo al agente de sorción en un estado activo para la sorción. Más específicamente, esta invención se refiere a un método para regenerar un lecho fijo de tamices moleculares desactivados, que han sido empleados en la separación de hidrocarburos de cadena recta a partir de un material de alimentación que también contiene

5



ne sus isómeros de cadena ramificada y sus análogos cíclicos, implicando dicho método las operaciones de hacer pasar un flúido de hidrocarburo que contiene agua a través del lecho de tamices desactivados, a una temperatura inferior a aproximadamente 177°C, hasta que el contenido de agua de los tamices está en equilibrio con el del flúido hidrocarbonado, hacer pasar agua líquida a través del lecho de tamices a una temperatura inferior a aproximadamente 177°C para desplazar el hidrocarburo del lecho; y continuar el paso de dicha agua a través del lecho de tamices a una temperatura inferior a aproximadamente 177°C hasta que los tamices están sustancialmente regenerados, después hacer pasar un flúido hidrocarbonado a través del lecho para desplazar el agua del lecho, manteniendo mientras tanto una temperatura inferior a aproximadamente 177°C, hasta que el contenido de agua del efluente hidrocarbonado procedente del lecho es inferior a una concentración predeterminada, y después hacer pasar el fluido hidrocarbonado a través del lecho de tamices, aumentando mientras tanto la temperatura del lecho hasta menos de 371°C, para hacer disminuir el contenido de agua de los tamices hasta una concentración predeterminada.

Se conocen varios procedimientos del tipo de sorción en los que se emplean sorbentes específicos, para la separación de compuestos apoyándose en su estructura molecular y/o composición química, empleando un sorbente inorgánico que contiene poros en los que uno o más de los componentes de la mezcla que pertenece a una clase particular de sustancias es sorbido selectivamente y



retenido en los poros del sorbente, pero en los que uno o más componentes que pertenecen a otra clase de sustancias son rechazados por el sorbente. Los sorbentes que tienen esta capacidad selectiva de sorción son generalmente de tipo inorgánico tal como ciertos carbones especialmente activos, preparados por ejemplo por carbonización de lodos ácidos, alúmina especialmente activada, y una clase de sorbentes del tipo de la zeolita, que comprende ciertos alúmino-silicatos metálicos, particularmente los silicatos zeolíticos deshidratados que contienen cationes, que por deshidratación contienen aberturas de poros de un diámetro de la sección transversal fijo. Estos cationes se seleccionan generalmente a partir de hidrógeno, amoníaco, metales alcalinos y metales alcalinotérreos. La mayoría de las zeolitas tienen una elevada capacidad de sorción para las moléculas polares, y algunas de ellas tienen aberturas uniformes de poros suficientemente pequeñas como para permitirles separar moléculas en función de sus tamaños moleculares. Estas últimas zeolitas, llamadas tamices moleculares, son útiles, por ejemplo, en la separación de hidrocarburos de cadena recta de sus isómeros de cadena ramificada y sus análogos cíclicos, porque los diámetros de las secciones transversales de dichas aberturas de los tamices moleculares no permiten la entrada de compuestos que tengan diámetros moleculares mayores que los compuestos de cadena recta. Otros tamices moleculares que tienen aberturas de poros mayores o menores son útiles para efectuar la separación de hidrocarburos diferentes a los de cadena recta. Un sorbente específico que tiene propiedades de tamiz molecular





para separar componentes de cadena recta es el tamiz molecular de 5 angstroms de alúmino-silicato de calcio. El procedimiento de regeneración que más adelante se describe en la Memoria es aplicable a las zeolitas, y particularmente a los sorbentes de tamiz molecular empleados en procedimientos de separación. En la mayoría de estos procedimientos el sorbente se va desactivando gradualmente durante su empleo, como resultado de la sorción de compuestos polares que contaminan el material de alimentación, o debido a la sorción de compuestos de pesos moleculares superiores, que son retenidos por el agente de sorción con mayor tenacidad que el componente sorbido selectivamente del material de alimentación. Así, cuando se emplea alúmino-silicato de calcio, que tiene unos diámetros de las aberturas de los poros de aproximadamente 5 unidades angstrom, para la separación de hidrocarburos de cadena recta de sus isómeros de cadena ramificada y de sus análogos cíclicos, después de un período de uso tiende a disminuir la velocidad y capacidad del sorbente para sorber los componentes de cadena recta. El examen del tamiz molecular desactivado indica que los responsables de la desactivación son los compuestos polares, y especialmente los de alto peso molecular. Estos compuestos comprenden compuestos alifáticos polinucleares y heterocíclicos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre que, por su naturaleza polar, tienden a ser retenidos por el sorbente con mayor tenacidad que los componentes de cadena recta del material de alimentación. Otros compuestos polares incluyen los hidrocarburos policíclicos aromáticos de alto peso molecular.



La estructura porosa de un tamiz molecular se compone, al parecer, de una serie de cavidades entrelazadas conectadas por las aberturas de sus poros. Las aberturas de los poros son de tamaño uniforme, y en ciertas aplicaciones son responsables de la separación de componentes del material de alimentación según tamaños moleculares. Hay un cierto número de aberturas de poros sobre la superficie del tamiz, y cuando las sustancias contaminantes polares son adsorbidas en la abertura del poro o cerca de ella, dichos compuestos pueden bloquear de modo efectivo el paso de los compuestos de cadena recta a través de la entrada o abertura del poro. Por consiguiente, aun cuando en las cavidades internas hay un volumen adecuado para sorber compuestos de cadena recta, la velocidad de sorción a las cavidades se hace tan baja que hace que el tamiz sea incapaz de separar eficazmente el componente de cadena recta. Es evidente también que incluso una pequeña cantidad de sustancias contaminantes polares puede desactivar de modo efectivo a los tamices moleculares, situándose estratégicamente en las aberturas superficiales de los poros. Aunque la concentración de estas sustancias contaminantes polares en el material de alimentación puede reducirse empleando operaciones de pretratamiento tales como el refinado hidrogenante o empleando una cámara de seguridad de un adsorbente o similar, una pequeña cantidad alcanzará invariablemente la zona de sorción, se acumulará sobre los tamices y finalmente desactivará el tamiz. Aun cuando los tamices pueden regenerarse eliminando las sustancias contaminantes por combustión en presencia de oxígeno, este método implica



usualmente retirar los tamices de la cámara de sorción y colocarlos en una zona de contacto de tipo comercial, debido a las altas temperaturas requeridas. Además, tal método de combustión puede tender a cuartear y carbonizar los tamices, y el residuo que se encuentra en el interior de los poros puede tener tendencia a resinificarse o a sufrir varias reacciones de condensación, que pueden taponar los poros y dañar los tamices de un modo permanente. En cualquier caso, el retirar los tamices de la cámara de contacto es una operación lenta y costosa, y por tanto es preferible regenerar los tamices en la cámara de contacto, haciéndoles recuperar simultáneamente su velocidad y capacidad iniciales para sorber los hidrocarburos de cadena recta.

Los procedimientos de separación en los que se usan estos tamices emplean usualmente un lecho fijo de tamices contenido dentro de una cámara de contacto, así como dos fraccionadores, uno para separar el desorbente de la corriente de extracto (la corriente rica en hidrocarburos de cadena recta), y el otro para separar el desorbente de la corriente de refinado (la corriente pobre en hidrocarburos de cadena recta). El desorbente es de un intervalo de ebullición lo suficientemente diferente del de los componentes del material de alimentación como para hacerle fácilmente separable de los mismos por fraccionamiento ordinario. Un procedimiento típico se lleva a cabo introduciendo continuamente el material de alimentación en una zona y el desorbente en una segunda zona de la cámara de contacto, retirando mientras tanto simultáneamente el refinado de una tercera zo-



na y el extracto de una cuarta zona de la cámara de con
tacto, manteniendo una corriente que circula continua-
mente a través de la cámara, y cambiando periódicamente
el punto de la cámara de contacto en el que se introduce
5 el material de alimentación, cambiando mientras tanto si
multáneamente los puntos de introducción de desorbente
y de descarga de refinado y sorbato o material sorbido.
La corriente de refinado se envía a un primer fracciona-
dor en el que los componentes del material de alimenta-
10 ción se separan de los componentes del desorbente, y los
componentes del desorbente se reciclan a la cámara de con
tacto. La corriente de extracto se envía a un segundo
fraccionador en el que los componentes del material de
alimentación se separan de los componentes del desorben-
15 te, y el desorbente se recicla a la cámara de contacto.
Estos dos fraccionadores se emplean convenientemente en
el procedimiento de regeneración de la presente invención,
aunque puede emplearse cualquier columna de fraccionamiento
equivalente.

20 Así pues, el objeto de esta invención es re-
generar zeolitas desactivadas, y más específicamente, pro
porcionar un procedimiento de regeneración que separa de
un modo eficiente y económico los compuestos desactivado-
res, usualmente polares, de los tamices moleculares, y de
este modo restablece la capacidad de los tamices para lle-
25 var a cabo la separación de los hidrocarburos de cadena
recta a partir de un material de alimentación que tam-
bién contiene sus isómeros de cadena ramificada y sus aná-
logos cíclicos. El procedimiento comprende lavar los tami
30 ces con un líquido que contiene agua en condiciones espe



cíficas, para evitar dañar hidrotérmicamente a los tamices.

Según esto, la presente invención proporciona un método para regenerar una zeolita desactivada, que comprende mojar la zeolita poniéndola en contacto con una mezcla de hidrocarburo y agua a una temperatura inferior a aproximadamente 177°C, lavar la zeolita mojada con un líquido que contiene agua, a una temperatura inferior a aproximadamente 177°C hasta que la zeolita es regenerada sustancialmente, desplazar el líquido que contiene agua de la zeolita, poniéndola en contacto con un fluido de hidrocarburo a una temperatura inferior a aproximadamente 177°C, y secar la zeolita poniéndola en contacto con hidrocarburo vaporizado a una temperatura inferior a aproximadamente 371°C.

En el dibujo anexo se muestra un diagrama de flujo y la disposición del equipo adecuado para llevar a cabo el procedimiento de esta invención. La cámara de contacto 1 contiene un lecho fijo de tamices moleculares 2. La cámara puede contener un lecho fijo continuo de tamices, o una serie de lechos fijos más pequeños superpuestos, separados por rejillas de soporte adecuadas o por dispositivos similares. Para esta descripción se supone que la cámara se ha empleado en la separación de hidrocarburos de cadena recta de un material de alimentación mixto y que los tamices han llegado a desactivarse, como se demuestra por el hecho de que ha disminuido la velocidad de intercambio entre los componentes de cadena recta del material de alimentación y los componentes de cadena recta del desorbente. Aunque el procedi



miento de regeneración puede comenzarse directamente en presencia del material de alimentación y del hidrocarburo desorbente (es decir, sin separarlos), preferiblemente el material de alimentación y los hidrocarburos desorbentes se eliminan primero de la cámara de contacto. Esto se consigue fácilmente arrastrando dicho material de alimentación y dicho desorbente con una corriente de otro fluido de hidrocarburo. En algunos casos puede ser suficiente separar solamente los hidrocarburos de alimentación de la cámara de contacto, y esto se consigue de un modo conveniente desplazando por completo el material de alimentación con desorbente. Aunque para la eliminación por arrastre puede emplearse satisfactoriamente cualquier hidrocarburo, se emplea preferiblemente un hidrocarburo ligero seleccionado del grupo que consta de butano, pentano y hexano. Como medio de arrastre actúa un fluido de hidrocarburo contenido en el recipiente 3, y sale del depósito o recipiente 3 de compensación o regulación a través de la conducción 4 que contiene el calentador 8, del conducto 7 que contiene la válvula 9, y del conducto 10, y entra en la cámara 1, donde desplaza a los hidrocarburos de alimentación y del desorbente. El efluente procedente de la operación de desplazamiento, incluyendo el fluido de hidrocarburo, el desorbente y el material de alimentación, se descarga de la cámara 1 y pasa, a través de los conductos 11, 13 y 40 y de las válvulas 12 y 39, a una columna de redestilación 41. La columna de redestilación se hace trabajar de modo que separa el fluido de hidrocarburo (el medio de arrastre) del material de alimentación y del desorbente (siendo generalmente di-



cho flúido de inferior punto de ebullición), y por con
siguiente el vapor de cabeza que comprende el flúido de
hidrocarburo ligero se separa de la columna 41 a través
de la conducción 42, que contiene el condensador 43, y
5 se lleva a un depósito superior 44. Una parte de la co-
rriente superior se hace volver a la columna 41 como re-
flujo (conducción 48) y la parte restante se recicla al
depósito 3 de regulación a través de las conducciones 49
y 29. Los hidrocarburos de alimentación y del desorbente
10 se separan de la columna 41 a través de las conducciones
51 y 54, haciéndose volver una parte a la columna a tra-
vés de la conducción 52 y del calentador 53 del equipo
de transferencia de calor productor de vapor. Esta dispo-
sición particular permite la recuperación completa del
15 flúido hidrocarbonado empleado como medio de arrastre.
En un procedimiento alternativo, el desorbente puede em-
plearse en primer lugar de la cámara 1 los componentes
del material de alimentación, y después el hidrocarburo
ligero se emplea para desplazar el desorbente de la mis-
20 ma forma que la explicada anteriormente. Cuando el desor-
bente es de por sí un hidrocarburo ligero, no es neces-
ario emplear un flúido de hidrocarburo ligero diferente
como medio de arrastre. Además, cuando la cámara 1 se ha
ce trabajar para separar los componentes de cadena rec-
25 ta de un material de alimentación hidrocarbonado, la tem-
peratura de los tamices se mantiene generalmente dentro
del intervalo de entre aproximadamente 149°C y aproxima-
damente 288°C. Es preferible que las temperaturas sean
reducidas a menos de 177°C, y preferiblemente hasta apro-
30 ximadamente 121°C antes de que sea introducido en la cá-



5 para el flúido de hidrocarburo. El flúido de hidrocarburo contiene una concentración apreciable de componentes de cadena recta, por ejemplo en el intervalo de desde aproximadamente 5% a aproximadamente 100%, y preferiblemente se somete a un refinado hidrogenante para asegurar la ausencia de cualquier sustancia contaminante no deseable.

10 Después de la operación de lavado por arrastre, el lecho de tamices está preparado para ser regenerado. Como el objeto final del procedimiento de regeneración es separar de los tamices los componentes polares por lavado con agua líquida, primeramente es necesario mojar los tamices con agua. No obstante, si los tamices se exponen al agua a temperaturas que sobrepasan significativamente de 177°C, la estructura del tamiz molecular se dañará por acción hidrotérmica. Cuando se pone en contacto el agua con tamices relativamente secos, hay una fuerte tendencia a que los tamices adsorban agua, generando calor debido al calor de adsorción. Este calor puede hacer que aumente excesivamente la temperatura de los tamices, creando así una posibilidad de dañar hidrotérmicamente los tamices. Por consiguiente, la forma en que los tamices se exponen primeramente al agua es un elemento crítico en el procedimiento. Preferiblemente se emplea un flúido de hidrocarburo como diluyente que adsorbe calor, conjuntamente con el agua, cuando en la operación de mojado se ponen por primera vez los tamices en contacto con el agua, para asegurar un contacto uniforme del agua y los tamices, sin excesiva elevación de la temperatura. Este contacto se efectúa preferiblemente en la fase

15

20

25

30



de vapor. Esto se lleva a cabo convenientemente vaporizando el agua, vaporizando el hidrocarburo ligero, combinando los vapores en una concentración predeterminada, y haciendo pasar la mezcla de vapores a través de la cámara 1, hasta que la concentración de agua en la mezcla efluente que circula por la conducción 11 es sustancialmente la misma que la concentración del agua en la mezcla entrante en la conducción 10. Esta operación de mojado puede realizarse también poniendo en contacto los tamices con hidrocarburo líquido que contiene agua disuelta, o con hidrocarburo líquido que contiene agua en suspensión. La concentración de agua en el fluido de hidrocarburo y la temperatura del lecho de tamices son variables importantes en esta operación de mojado. Aunque puede emplearse una concentración de agua de hasta el 50%, preferiblemente la concentración de agua es de menos de 10% en peso, y una concentración aún más deseable es de menos de 5% en peso. Como se ha indicado, la temperatura del lecho de tamices no ha de sobrepasar los 177°C aproximadamente durante la operación de mojado, para evitar dañar hidrotérmicamente a los tamices. Se ha observado que a 204°C tiene lugar deterioro hidrotérmico, pero no a 177°C. Por lo tanto la temperatura puede ser variada en unos grados por encima de 177°C ocasionalmente o durante breves períodos, pero generalmente esta temperatura garantiza un margen de seguridad para impedir el deterioro hidrotérmico. Sin embargo, la temperatura durante la operación de mojado se mantiene preferiblemente a aproximadamente 121°C para estar absolutamente seguro de impedir el deterioro hidrotérmico. La



cámara se hace trabajar preferiblemente a presiones re-
lativamente bajas y temperaturas de aproximadamente
121°C cuando se mojan los tamices con una mezcla de agua
e hidrocarburo en fase de vapor. Una presión muy adecua-
5 da es de 3'4 atmósferas aproximadamente. Se prefiere el
mojado en fase vapor porque el agua tiene una solubili-
dad muy baja en los hidrocarburos ligeros.

Haciendo referencia al dibujo, el hidrocar-
buro se introduce en el lecho de tamices en la fase de
10 vapor haciéndole pasar desde el recipiente 3 a través de
las conducciones 4, 7 y 10, del calentador 8 y de la vál-
vula 9. Se hace pasar agua desde el recipiente 5, a tra-
vés de la conducción 6 y el calentador 55, a la conducción
7, desde la que continúa, juntamente con el hidrocarburo,
15 hasta la cámara 1. Se emplean los calentadores 8 y 55 pa-
ra vaporizar el fluido de hidrocarburo y el agua, respec-
tivamente. El efluente procedente de la cámara 1 pasa, a
través de las conducciones 11, 13 y 40 y de las válvulas
12 y 39, a la columna 41 de redestilación. El fluido de
20 hidrocarburo se recupera, y se recicla hasta el recipien-
te 3, como se ha explicado anteriormente. Preferiblemente,
la operación de mojado se continúa hasta que el contenido
de agua de los tamices está en equilibrio con el hidrocar-
buro mojado, indicándose esta situación cuando la concen-
25 tración de agua en la conducción 10 es aproximadamente
igual a la de la conducción 11.

Una vez finalizada la operación de mojado,
los tamices están preparados para ser lavados con un lí-
quido que contiene agua. Esto se inicia preferiblemente
30 elevando suficientemente la presión en la cámara para man



tener el agua en fase líquida a la temperatura empleada, y haciendo pasar después hacia arriba agua líquida a través de la cámara 1. La operación de lavado se lleva a cabo, alternativamente, haciendo pasar una suspensión

5 de agua líquida e hidrocarburo a través del lecho de tamices. En este caso se descarga agua del recipiente 30 y se hace pasar a la cámara 1 a través de las conducciones 31, 33 y 11 y de la válvula 36. El agua circula hacia arriba a través del lecho fijo de tamices, y desplaza

10 el fluido de hidrocarburo de la cámara 1. Cuando se introduce el agua en primer lugar en la cámara 1, la temperatura se mantiene preferiblemente por debajo de aproximadamente 93°C, para asegurarse de que se evita el deterioro hidrotérmico. El efluente pasa, a través de las

15 conducciones 10, 38 y 13 y de la válvula 37, a un recipiente de separación 56 en el que el agua y el hidrocarburo ligero forman dos fases. La temperatura del lecho de tamices se mantiene preferiblemente a desde aproximadamente 38°C hasta aproximadamente 177°C durante la operación de lavado, y el agua se desioniza o destila preferiblemente. Una vez que el agua líquida ha desplazado

20 al hidrocarburo ligero, es preferible cambiar a un lavado con agua descendente, porque éste permite mayores velocidades de paso a través del lecho de tamices, pero sin

25 levantar los tamices, evitando así el desplazamiento de los tamices, las pantallas y otros medios de sujeción situados en el interior de la cámara. Generalmente es preferible hacer pasar un volumen predeterminado de agua a través del lecho de tamices durante la operación de lavado, y haciendo pasar el agua hacia abajo se reduce el

30



tiempo requerido para el lavado con agua. Dicho volumen predeterminado se selecciona preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 25 volúmenes de agua por volumen de tamices. El lavado por circulación descendente se consigue haciendo pasar agua desde el recipiente 30 a través de las conducciones 31, 33, 34 7 y 10 y de las válvulas 35 y 9 (cerrándose la válvula 36), e introduciéndola finalmente en la cámara 1.

Para hacer pasar un volumen sustancial de agua a través de la cámara 1 en una instalación a escala comercial, es preferible económicamente recuperar el agua para volver a emplearla subsiguientemente. Esto se consigue haciendo pasar el efluente del lavado con agua, a través de las conducciones 11 y 13, al recipiente 56, y de aquí, a través de las conducciones 60, 62 y 63, a la columna separadora 15. Este efluente del lavado con agua contiene algunos de los compuestos polares que han de eliminarse antes de volver a utilizar el agua. Se ha comprobado que haciendo trabajar la columna de separación de modo que lleve aproximadamente el 5% del agua introducida por la parte superior, los compuestos polares más pesados saldrán también en la corriente superior. Por lo tanto, no es necesario vaporizar todo el efluente de agua para separar los compuestos polares. Así pues, la columna 15 actúa por lo tanto, como una columna de separación con vapor de agua, transportando los compuestos polares juntamente con vapor de agua a través de la conducción 16, y pasando la corriente superior a través del condensador 17 a un depósito superior 18. Una parte del agua se devuelve como refluo a través de la conducción 20 y



de la válvula 65, mientras que el resto de la corriente neta superior se separa a través de la conducción 21. La corriente de agua neta superior contiene una elevada concentración de carbonilo y comprende aproximadamente 5% en volumen del material cargado en la columna separadora. Las colas procedentes de la columna separadora se descargan a través de la conducción 22, circulando una parte a través de la conducción 26 y del equipo 25 de transferencia de calor que produce vapor antes de ser devuelta a la columna fraccionadora 15, y circulando la parte neta de colas a través de la conducción 32, bien volviendo al depósito 30 o a la cámara 1. Si se desea, se filtra el agua de reciclo para separar cualquier sólido o producto de corrosión tal como la herrumbre, antes de ser devuelta a la cámara 1.

Una vez que se ha hecho pasar un volumen pre determinado de agua a través del lecho de tamices, es necesario secar suficientemente los tamices por devolverles su contenido inicial de agua para separar componentes de cadena recta. Tampoco en este caso es suficiente calentar meramente los tamices para expulsar el agua, a causa del peligro de deterioro hidrotérmico. Además, los compuestos polares tienen una baja solubilidad en la fase del agua, y aunque son eliminados de un modo efectivo de los tamices por lavado, pueden estar presentes aún en otros sitios de la cámara 1. Por consiguiente es preferible desplazar el agua de la cámara 1 con flúido de hidrocarburo seco, arrastrando así los compuestos polares residuales (que son solubles en dicho flúido de hidrocarburo), y después de esto aumentar gradualmente las tempe-



raturas, para secar los tamices hasta un contenido de
agua predeterminado en presencia del flúido de hidrocar-
buro. Preferiblemente, el flúido de hidrocarburo se ha-
ce circular hacia abajo como se ha explicado antes, mante-
5 niendo mientras tanto el lecho de tamices a una tempera-
tura de menos de 177°C para desplazar el agua de la cáma-
ra 1. El efluente procedente de esta operación de despla-
zamiento, que contiene agua e hidrocarburo ligero, se ha-
ce pasar, a través de la conducción 13 y la válvula 14,
10 al recipiente 56, donde se deja que el agua y el hidro-
carburo se separen en dos fases diferentes. La fase de
hidrocarburo mojado se saca por las conducciones 57, 59
y 63 y se hace pasar a la columna fraccionadora 15, mien-
tras que el agua se saca a través de la conducción 60. La
15 columna fraccionadora se utiliza para separar el agua res-
tante de la fase de hidrocarburo, y así se hace trabajar
de modo que separe por la parte superior aproximadamente
el 5% del material introducido por la conducción 63, que
es suficiente para secar el flúido de hidrocarburo. El
20 agua líquida se separa del depósito 18 por medio de la
conducción 20 (cerrándose la válvula 65). El hidrocarburo
se hace volver, desde el depósito 18, a la columna 15 a
través de la válvula 66 y de la conducción 64. El hidro-
carburo ligero seco se separa de la parte inferior de la
columna separadora a través de la conducción 22, circu-
25 lando una parte a través de la conducción 26 y del equi-
po 25 de transferencia de calor que produce vapor, antes
de ser devuelto a la columna fraccionadora. La parte res-
tante de hidrocarburo ligero seco se descarga a través
30 de la conducción 32. Como los compuestos polares de alto



punto de ebullición son solubles en el hidrocarburo ligero, no pueden extraerse fácilmente de la corriente de hidrocarburo. Por lo tanto, es necesario redestilar el hidrocarburo ligero seco de la columna separadora antes de reciclarle de nuevo a la cámara 1. Por consiguiente, se cierra la válvula 67 y se abre la válvula 23, que conduce al hidrocarburo seco, a través de la conducción 27 y de la válvula 28, a la columna 41 de redestilación (estando cerrada la válvula 68). La columna de redestilación se hace trabajar de modo que separe los compuestos polares de la parte inferior de la columna, y esto se consigue retirando una corriente de colas del 5% a través de la conducción 54. El hidrocarburo ligero seco y limpio se recicla al recipiente 3 por medio de las conducciones 49 y 29. La operación de separación y redestilación se continúa hasta que ha pasado a través de la cámara 1 un volumen predeterminado de fluido de hidrocarburo seco y limpio, es decir un volumen suficiente para asegurar que todos los compuestos polares han sido eliminados de la cámara 1. Este volumen predeterminado es preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 volúmenes de fluido de hidrocarburo por volumen de tamices. Después del paso de este volumen de fluido hidrocarbonado, todos los compuestos polares se habrán separado por arrastre de la cámara 1. En este momento se detiene la operación de redestilación cerrando la válvula 28 y abriendo la válvula 68, derivando así la columna 41 de redestilación. En la operación anterior, el orden de primero separar y después redestilar puede invertirse para conseguir el mismo resultado, aunque preferiblemente la



redestilación se lleva a cabo primero.

Una vez que la columna de redestilación ha sido puesta en derivación, se hace pasar continuamente hacia abajo flúido hidrocarbonado seco a través de la cámara 1, preferiblemente en la fase de vapor, hasta que la cantidad de agua que sale del sistema de cabeza de la conducción 20 de la columna separadora 15 es menos de aproximadamente 1 por ciento en peso del hidrocarburo que circula a través de la cámara. La fase de vapor se mantiene controlando la presión en la cámara a aproximadamente 3'4 atmósferas, y manteniendo la temperatura de la cámara a al menos aproximadamente 121°C. Cuando la cantidad de agua que deja la conducción 20 es de menos de dicho 1%, se aumenta lentamente la temperatura de la cámara 1, preferiblemente a una velocidad de aproximadamente 14°C/h., hasta que se alcanza una temperatura suficientemente alta para secar los tamices hasta un contenido de agua predeterminado. Los tamices se secan generalmente hasta menos de 2% en peso de agua, alcanzándose fácilmente esta concentración elevando la temperatura incluso hasta 371°C, y manteniendo la temperatura elevada durante algunas horas. Preferiblemente, los tamices se calientan hasta una temperatura de desde aproximadamente 204°C hasta aproximadamente 316°C, según el contenido residual deseado de agua de los tamices. Es preferible aumentar lentamente la temperatura de los tamices. Si la cantidad de agua que deja la conducción 20 es menor de dicho valor del 1%, la temperatura puede aumentarse constantemente. Sin embargo, si la cantidad de agua que sale de la conducción 20 sobrepasa el valor de 1%, la temperatura ha de mantenerse apro-

280



ximadamente constante hasta que la cantidad de agua des-
ciende a menos de dicho 1%. Cuando la temperatura ha al-
canzado el máximo deseado, preferiblemente la cámara se
mantiene en ese estado durante un período de desde apro-
ximadamente 1 hasta aproximadamente 24 horas. En este mo-
5 mento los tamices están completamente regenerados y se-
cos, y en condición adecuada para su nueva utilización.
Después se dejan enfriar la cámara y los tamices, y el
equipo de tratamiento está preparado para un nuevo arran-
10 que.

EJEMPLO I

Se introducen tamices moleculares, con aber-
turas de poros de aproximadamente 5 unidades Angstrom, en
la cámara de contacto 1. Como material de alimentación se
15 emplea un queroseno que contiene hidrocarburos desde apro-
ximadamente 10 hasta aproximadamente 16 átomos de carbo-
no por molécula ($C_{10}-C_{16}$). El material de alimentación
contiene aproximadamente 20% en peso de parafinas norma-
les y aproximadamente 12% en peso de compuestos aromáti-
cos, siendo el resto isoparafinas y naftenos. Una desti-
20 lación del material de alimentación muestra un punto ini-
cial de ebullición de aproximadamente 188°C y un punto
final de ebullición de aproximadamente 249°C. El procedi-
miento se pone en marcha para separar las parafinas de ca-
25 dena recta del material de alimentación por sorción se-
lectiva en los poros de los tamices moleculares. Un de-
sorbente hidrocarbonado con un número de átomos de car-
bono en el intervalo de C_7 a C_8 y que contiene aproxima-



damente 50% de parafinas normales, se emplea para desplazar en la zona de desorción los componentes del material de alimentación sorbidos selectivamente. Una corriente de refinado que comprende componentes del material de alimentación no sorbidos y desorbente se retira del punto de aguas abajo de la zona de sorción, y se hace pasar a un fraccionador del refinado para separar los componentes del material de alimentación del desorbente, después de lo cual el desorbente se recicla a la cámara de contacto. Una corriente de extracto, que comprende componentes del material de alimentación sorbidos selectivamente y desorbente, se retira del punto de aguas abajo de la zona de desorción y se hace pasar a un fraccionador del extracto para separar del desorbente los componentes del material de alimentación, después de lo cual el desorbente se combina con el desorbente del fraccionador de refinado y se recicla a la cámara de contacto. Se introduce continuamente material de alimentación en la cámara de contacto, y se descargan continuamente refinado y extracto de la cámara de contacto hasta que se alcanza una duración o período de trabajo total de los tamices de aproximadamente 585 litros de material de alimentación por kilogramo de tamices. Durante este período, la recuperación de parafinas normales del material de alimentación en el extracto, a pureza constante de parafinas normales en el extracto, disminuye constantemente. A un período de trabajo de los tamices de 610 litros por kilogramo, la pureza en parafinas normales de la corriente de extracto (después de separado el desorbente) es de 98'3% en peso, y la recuperación total de las parafinas normales en el mate-



rial de alimentación es del 64'0% en peso.

Poco después de haber obtenido los resultados anteriores, se interrumpe la entrada de material de alimentación y se detiene el procedimiento. El equipo se dispone sustancialmente como se muestra en el dibujo anexo. El fraccionador (o columna fraccionadora) de extracto se emplea como columna de redestilación, y el fraccionador de refinado se emplea como columna de separación. A continuación, los tamices se regeneran de la manera siguiente: se interrumpe la entrada de material de alimentación, y se emplea desorbente para desplazar el material de alimentación de la cámara a 232°C; se emplea pentano para desplazar el desorbente de la cámara, a 121°C; la presión de la cámara se hace disminuir hasta 3'4 atmósferas, y se hace circular hacia abajo, a través de la cámara 1, pentano que contiene aproximadamente 1'4% en peso de agua, en la fase de vapor y a una temperatura de aproximadamente 121°C hasta que los tamices están sustancialmente en equilibrio con el pentano mojado; la presión en la cámara se hace aumentar de nuevo hasta aproximadamente 17 atmósferas, y se introduce agua líquida hacia arriba a través del lecho de tamices, a una temperatura de aproximadamente 93°C, para desplazar el pentano; después se hace circular hacia abajo el agua líquida, hasta que han pasado a través del lecho aproximadamente 16 volúmenes de agua líquida por volumen de tamices, separando mientras tanto el efluente de agua y reciclando a la cámara el agua separada; a continuación se hace pasar pentano hacia abajo a través del lecho, a 121°C y aproximadamente 17 atmósferas, para desplazar el agua lí



quida del lecho, separando y redestilando mientras tanto el pentano mojado, y reciclando el pentano separado y redestilado hasta que han pasado a través del lecho aproximadamente 5 volúmenes de pentano por volumen de tamices; la presión en la cámara se hace disminuir hasta aproximadamente 3'4 atmósferas, se hace pasar pentano seco a través de la cámara, separándose y reciclándose a la cámara el efluente de pentano, aumentando mientras tanto la temperatura en la cámara hasta 232°C a una velocidad de no más de aproximadamente 14°C/h. ; la temperatura de 232°C se mantiene durante un período de 12 horas; los tamices se enfrían hasta la temperatura ambiente, y el equipo de tratamiento se vuelve a disponer para el trabajo normal.

En el punto de aguas arriba de la zona de sorción de la cámara 1 se introduce el mismo material de alimentación, y se hace trabajar todo el procedimiento a sustancialmente las mismas condiciones de trabajo que las empleadas antes de la regeneración. Una vez establecidas de nuevo unas condiciones regulares y uniformes de trabajo, se lleva a cabo un balance de materia, que muestra que la pureza en parafina normal de la corriente de extracto (después de separado el desorbente) es de 98'1% en peso, y la recuperación total de las parafinas normales en el material de alimentación es de 99'1% en peso. La comparación de estos resultados con los resultados anteriores a la regeneración demuestra que la regeneración ha reactivado los tamices hasta el punto de aumentar la recuperación de parafinas normales desde 64'0% en peso hasta 99'1% en peso, a sustancialmente la misma pureza.



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 13 de Septiembre de 1965, bajo el número 486,789, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre
5 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
10 siguientes:

1.- Un procedimiento para regenerar una zeolita desactivada que comprende mojar la zeolita poniéndola en contacto con una mezcla de hidrocarburo-agua por debajo de aproximadamente 177°C, lavar la zeolita mojada
15 con un líquido que contiene agua por debajo de aproximadamente 177°C hasta que la zeolita es regenerada sustancialmente, desplazar el líquido que contiene agua de la zeolita lavada por contacto con el fluido hidrocarbonado por debajo de alrededor de 177°C y secar la zeolita poniéndola en contacto con hidrocarburo vaporizado por debajo de
20 alrededor de 371°C.

2.- Procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado porque es regenerado un lecho fijo de tamices moleculares de zeolita desactivada, y dicho lecho fijo de zeolita es mojado con una mezcla de hidrocarburo-agua
25



que contiene menos del 10% en peso de agua.

5 3.- Procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la zeolita es mojada por contacto con una mezcla de hidrocarburo-agua mantenida en fase de vapor.

4.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de hidrocarburo-agua contiene menos del 5% en peso de agua.

10 5.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la zeolita es mojada por contacto con la mezcla de hidrocarburo-agua a alrededor de 121°C y a una presión de alrededor de 3,4 atmósferas.

15 6.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque la operación de mojar la zeolita por contacto con una mezcla de hidrocarburo-agua se continúa hasta que el contenido de agua de la zeolita está en equilibrio con el contenido de agua de la mezcla de hidrocarburo-agua.

20 7.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el lavado de la zeolita mojada con el líquido que contiene agua se comienza a una temperatura que no sobrepasa aproximadamente 93°C.

25 8.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la zeolita mojada es lavada haciendo pasar inicialmente el líquido que contiene agua hacia arriba en contacto con la zeolita hasta que el hidrocarburo es desplazado sustancialmente de la zeolita, y esta es después de ello lavada haciendo pa-

30



sar el líquido que contiene agua hacia abajo en contacto con la misma.

5 9.- Procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado porque el lavado de la zeolita haciendo pasar el líquido que contiene agua hacia abajo en contacto con la zeolita se continúa hasta que cada volumen de zeolita ha sido puesto en contacto con 1 a 25 volúmenes de dicho líquido.

10 10.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la zeolita mojada es lavada con agua destilada o desionizada.

15 11.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la corriente de efluente de la operación de lavar la zeolita con el líquido que contiene agua es sometida a destilación fraccionada en la cual los compuestos polares eliminados de la zeolita en dicha operación de lavado son llevados hacia arriba como vapor y una corriente de colas que comprende agua es devuelta para nueva utilización en dicha operación de lavado.

20 12.- Procedimiento de la reivindicación 11, caracterizado porque en la destilación separadora alrededor del 5% del agua suministrada a dicha destilación es eliminada como una corriente de agua de cabezas neta.

25 13.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el agua es desplazada de la zeolita lavada haciendo pasar un líquido hidrocarbonado sustancialmente seco hacia abajo en contacto con la zeolita.

30 14.- Procedimiento de la reivindicación 13,



14.- Procedimiento de la reivindicación 13, caracterizado porque el efluente de la operación de desplazamiento es separado en una fase de hidrocarburo y una fase de agua, la fase de hidrocarburo es sometida a una primera destilación en la cual el agua contenida en dicha fase de hidrocarburo es eliminada en una corriente de vapor de cabezas e hidrocarburo residual sustancialmente seco es eliminado como colas, éstas son sometidas a una segunda destilación en la cual los compuestos polares son eliminados en una corriente de colas y un hidrocarburo seco sustancialmente limpio es eliminado como cabeza y devuelto para nuevo contacto con zeolita lavada.

15.- Procedimiento de la reivindicación 14, caracterizado porque la devolución de las cabezas de hidrocarburo de la segunda destilación para nuevo contacto con la zeolita se continúa hasta que cada volumen de zeolita ha sido puesto en contacto con 1 a 10 volúmenes de hidrocarburo, y después de ello la corriente de cola de hidrocarburo seco eliminada en la primera destilación es devuelta sin nueva destilación para nuevo contacto con zeolita lavada.

16.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque el paso de hidrocarburo seco en contacto con la zeolita lavada para desplazar de ella agua se continúa hasta que el contenido de agua del hidrocarburo cuando deja dicha zeolita es menor de alrededor de 1% en peso.

17.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la zeolita, después de desplazar el agua de la misma, es secada po-



niendo en contacto la misma con hidrocarburo vaporizado a una temperatura comprendida entre 204º y 316ºC.

5 18.- Procedimiento de la reivindicación 17, caracterizado porque la zeolita es secada continuando el contacto de la misma con hidrocarburo seco como en la operación de desplazamiento, mientras se aumenta la temperatura a que se realiza dicho contacto dentro del intervalo de 204º a 316ºC.

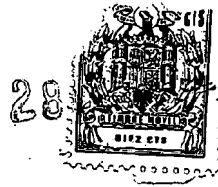
10 19.- Procedimiento de la reivindicación 18, caracterizado por aumentar la temperatura de contacto a una velocidad que no sobrepasa 14ºC por hora.

15 20.- Procedimiento de las reivindicaciones 18 ó 19, caracterizado porque, siempre que durante la operación de secado el contenido de agua del hidrocarburo que deja la zeolita sobrepase el 1% en peso, no se lleva a cabo ningún otro aumento de temperatura hasta que dicho contenido de agua disminuye por debajo de dicho 1%.

20 21.- Procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque, después de alcanzar una temperatura de secado máxima predeterminada, el contacto de zeolita con vapor de hidrocarburo seco se continúa durante un periodo de una a 24 horas.

25 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque la zeolita comprende un lecho fijo de tamices moleculares que ha sido desactivado en la separación de parafinas normales desde un material de alimentación que también contiene hidrocarburos ramificados y/o cíclicos, y porque la zeolita antes de la operación de mojado es liberada sustancialmente de material de alimentación por contacto con un hidrocar-

30



buro ligero.

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el hidrocarburo ligero es selec cionado del grupo que consiste en butano, pentano y hexa no.

5

24.- Procedimiento de cualquiera de las rei vindicaciones 1 a 23, caracterizado porque el hidrocarburo utilizado en la operación de mojado y en las operaciones de desplazamiento de agua y secado comprende pentano.

10

25.- Un procedimiento para regenerar una zeolita desactivada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

15

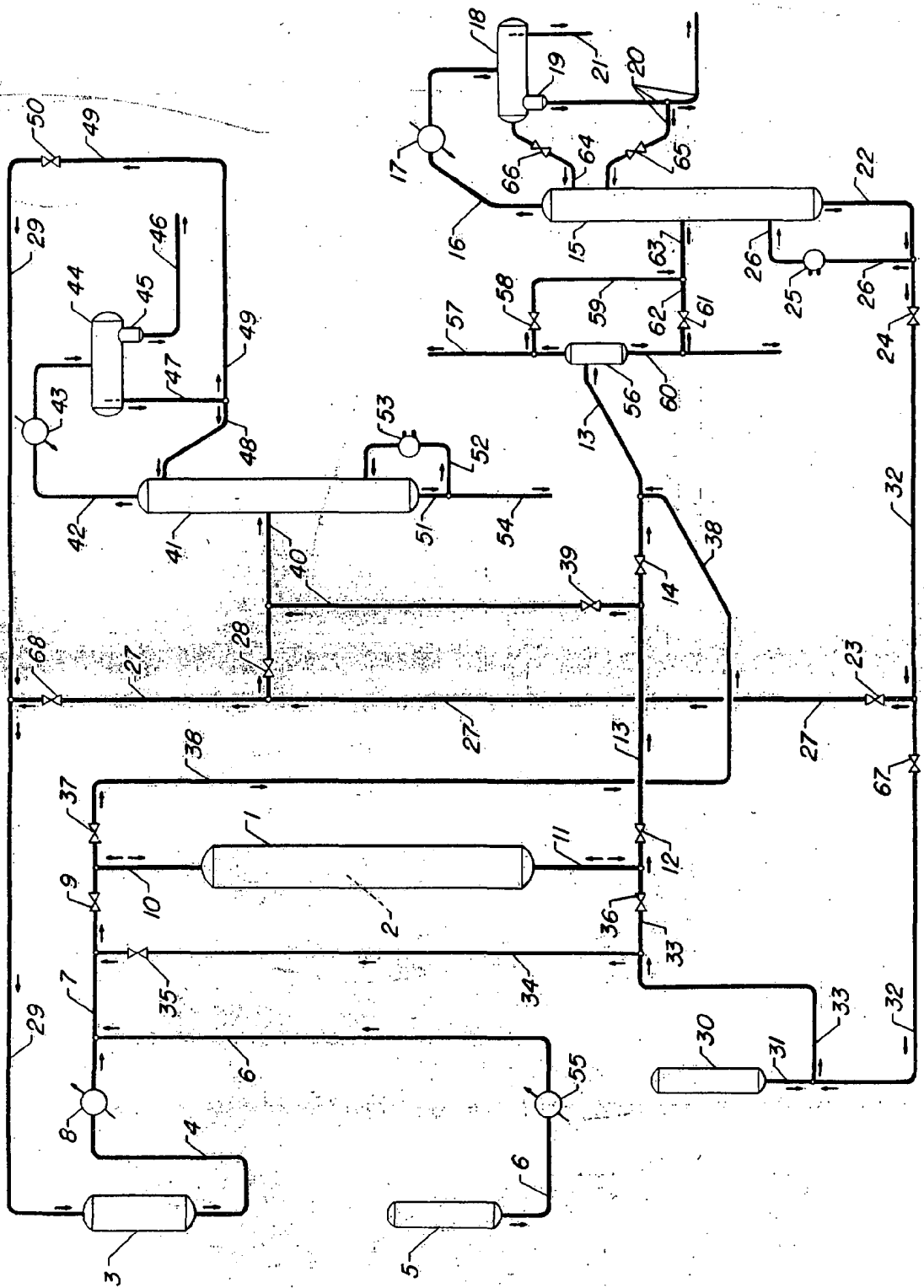
Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 OCT 1965

Alberto de Ezab
Por Poder

2002



W. H.