

-1-
32023



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

.....PATENTE DE INVENCION.....

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO Y

APARATO DE CRISTALIZACION SELECTIVA DE UNO DE LOS

CONSTITUYENTES DE UNA MEZCLA LIQUIDA DE SUBSTAN-

CIAS".....

a favor de

..INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET
LUBRIFIANTS.

domiciliado en 1 & 4, Avenue de Bois-Préau - 92

RUEIL MALMAISON (Hauts de Seine) - FRANCIA.-

PRIORIDAD: de la solicitud de patente francesa No.
34.363 del 8 Octubre 1.965.

IG.



El invento se refiere a un procedimiento perfeccionado que permite simultáneamente formar cristales a partir de un líquido enfriando éste por medio de un líquido refrigerante inmiscible y separar los cristales así formados de la mezcla de ambos líquidos.

5

Más precisamente, el invento se relaciona con un procedimiento de cristalización selectiva de uno de los constituyentes de una mezcla líquida de sustancias, caracterizado por el hecho de que se introduce dicha mezcla en una zona de cristalización alargada y sensiblemente vertical que presenta dos extremos, en un punto intermedio de esta última, formando dicha mezcla en esta zona una fase continua, que se introduce en el primer extremo de esta

10

zona de cristalización un refrigerante líquido inmiscible que fluye en forma dispersada hacia el segundo extremo de la zona y a contracorriente de la fase continua con el fin de obtener una cristalización parcial de la mezcla inicial, que se trasiega la fase continua agotada al primer extremo de la zona, que los cristales formados se deslizan en el mismo sentido que el líquido refrigerante hacia

15

el segundo extremo de la zona y a contracorriente de un líquido de reflujo definido a continuación, que se separa por decantación el refrigerante inmiscible de los cristales en suspensión en un líquido

20

de impulsión formado por los mismos compuestos que los de la mezcla inicial pero que presenta una mayor proporción de compuesto cristalizabile, introduciéndose dicho líquido de impulsión en un punto de la zona de cristalización intermedio entre el segundo extremo y el

25

punto de introducción de la mezcla inicial, que se arrastran los cristales por medio del líquido de impulsión desde el segundo extremo de la zona de cristalización hacia una zona de filtración, que se filtra el líquido de impulsión, que se envía de nuevo este líquido de impulsión hacia la zona de cristalización, que se lavan los

30

cristales a contracorriente por medio de un líquido de lavado, que



5 se envía este líquido de lavado hacia la zona de cristalización en un punto idéntico o inmediato al punto de introducción del líquido de impulsión, desempeñando dicho líquido de lavado la misión de líquido de reflujó, y que se recogen los cristales separados y lavados del constituyente investigado.

10 Las dos operaciones citadas anteriormente, es decir, la formación de cristales y su separación son realizadas en dos aparatos distintos que se denominarán "cristalizador" y "separador" ensamblados en la forma descrita a continuación y que presentan las particularidades siguientes:

Se hará referencia a la figura unida a la presente solicitud.

15 El cristalizador (1) es una columna sensiblemente vertical con preferencia cilíndrica en la cual se realiza el contacto a contra-corriente por una parte de la solución a partir de la cual van a formarse los cristales sólidos y por otra parte del líquido refrigerante inmiscible a la solución y más pesado que ella, cuya misión es la de bajar la temperatura de dicha solución hasta la formación de cristales de uno de los constituyentes de la solución. La solución entra en el cristalizador (1) por el conducto (2) y el refrigerante inmiscible por el conducto (3). Este cristalizador posee la forma de una columna sensiblemente vertical, con preferencia cilíndrica.

20 La solución agotada en uno de sus constituyentes (es decir el que ha pasado al estado de cristales) es evacuada del cristalizador por el conducto (4) en tanto que una suspensión de cristales en el líquido reciclado y eventualmente el líquido refrigerante, si éste no ha sido ya separado, abandona la columna por el conducto (5).

30 La mezcla de cristales y de los dos líquidos citados



6 OCT

entra por la parte inferior del separador (6) que tiene con preferencia la forma de un tronco de cono invertido y vertical abocardado hacia arriba.

5 El separador presenta en una posición intermedia un filtro lateral (8), es decir, paralelo a las generatrices del tronco de cono y en su parte superior un sistema de extracción de materiales sólidos, por ejemplo una cuchilla giratoria.

10 En la parte inferior del separador, se decanta el refrigerante inmiscible pesado; es trasegado en continuo por el conducto (7) que lo lleva al refrigerador (16). Desde allí, el refrigerante cuya temperatura ha descendido a un valor suficiente regresa al cristalizador por el conducto (3).

15 El fluido que sube en el separador por encima del nivel de trasiego (7) está constituido esencialmente por líquido de reciclado y por cristales. Si bien el líquido de reciclado que atraviesa el filtro (8) es enviado de nuevo al cristalizador por el conducto (9) los cristales se acumulan en el separador donde forman un lecho permeable de materiales sólidos.

20 Este lecho avanza bajo la acción de la presión ejercida por el líquido que atraviesa la parte inferior de este lecho permeable y que llega por el conducto (5).

25 Esta presión hace subir los cristales por encima del filtro (8) hasta la parte superior del separador de donde son extraídos por un dispositivo clásico, por ejemplo por un raspador (10) que hace caer los cristales a un conducto (11) que los lleva a un aparato de fusión (13). En este aparato son fundidos los cristales; el refrigerante pesado eventualmente impulsado por los cristales se decanta en el fondo del aparato, de donde es enviado de nuevo por el conducto (15) al refrigerador (16) para ser utilizado nuevamente para el cambio térmico.

30



5.

El producto puro investigado es evacuado por el conducto (14). Una parte de este producto puede servir de líquido de lavado de los cristales. En tal caso se le envía por el conducto (12) a la parte superior del separador. Este líquido de lavado fluye a contra-corriente del lecho de cristales y abandona el separador por el conducto (9) a través del filtro (8) al mismo tiempo que el líquido de impulsión del cual posee sensiblemente la misma composición, siendo reciclado el conjunto en la parte inferior del cristizador.

10

Aun cuando los líquidos que fluyen por los conductos (2), (4) y (9) sean de la misma naturaleza, se les ha dado aquí tres nombres diferentes con el fin de distinguirlos por su contenido de compuesto cristalizabile.

15

- en efecto la solución denominada "agotada" y que fluye por el conducto (4) contiene menos compuesto cristalizabile que la solución inicial utilizada como carga y que llega por el conducto (2);

20

- el líquido de reciclado que llega por el conducto (9) corresponde a un líquido más rico en este compuesto cristalizabile que la carga toda vez que estaba en contacto, en las inmediaciones del filtro (8), con los cristales de este compuesto y proviene en parte de la fusión parcial de los cristales por intermedio de los conductos (12) y (9).

25

El procedimiento descrito anteriormente responderá al principio del invento si reúne las condiciones detalladas a continuación y que conducen, como se verá, a importantes ventajas con relación a los procedimientos clásicos de formación y de separación de materiales sólidos.

30

Es esencial que los cristales que nacen en el cristizador (1) progresen a contra-corriente del licor madre del cual



provienen y por consiguiente en el mismo sentido que el refrigerante y no en el sentido de la solución agotada como es generalmente el caso en la industria actual.

5

Operando según el procedimiento del invento, es decir, creando una contra-corriente entre la solución y los cristales, se comprueba que la solución agotada es evacuada por el conducto (4) de la zona más fría del cristalizador, en tanto que la evacuación de los cristales se efectúa desde el punto más caliente. De esta forma, se mejora notablemente el rendimiento termodinámico de la operación de cristalización.

10

El reciclado de los líquidos de lavado y de transporte por el conducto (9) desempeña un papel esencial: una parte de estos líquidos (líquido de impulsión) desciende hacia la parte baja de la columna (1) y sirve para impulsar los cristales hacia el separador (6) y empujarlos hacia la parte alta de este aparato; esta parte puede considerarse que circula en circuito cerrado a través del conducto (5), el separador (6), el conducto (9) y la parte inferior del aparato (1).

15

20

La otra parte del líquido (líquido de reflujo) sube por la columna (1) y se pone en contacto a contra-corriente con el líquido refrigerante y los cristales a partir del punto de unión del conducto (9) con la columna (1) hasta el extremo superior de esta última. El líquido de reflujo sale de la columna (1) mezclado con la carga agotada, por el conducto (4). Puede admitirse que el líquido de reflujo proviene de la fusión parcial de los cristales (conductos 12 y 9).

25

30

Se controla fácilmente el caudal del líquido de impulsión por medios clásicos, por ejemplo actuando sobre el caudal de reciclado del conducto (9) y regulando el volumen de trasiego por el conducto (4).



5

El caudal del líquido de reflujo es igual al caudal del líquido de reciclado (conducto 9) disminuido por el de impulsión (conducto 5).

En la práctica, para una parte en peso de cristales formados en la zona 1 de contacto a contra-corriente, se utilizará de 0,1 a 1 parte en peso de líquido de reflujo y de 2 a 20 partes en peso de líquido de impulsión (conducto 5).

10

Esta forma particular de transportar los cristales del cristalizador (1) al separador (6) evita la utilización de una bomba que rompería los cristales, lo cual haría más difíciles las posteriores etapas de tratamiento (lavado y fusión).

15

Una variante menos preferida del invento consiste en filtrar en (8) solamente el líquido de impulsión y efectuar el lavado de los cristales en un aparato separado. El líquido de lavado así obtenido será enviado al cristalizador (1) por un conducto diferente de (9) pero entrará en el cristalizador (1) por un punto próximo a aquél por el cual se inyecta el líquido de impulsión (por ende, bien entendido, las composiciones próximas).

20

Una variante consiste en utilizar un filtro 8 de dos fases, sirviendo el líquido filtrado hacia la parte superior de líquido de reflujo y el líquido filtrado hacia abajo de líquido de impulsión.

25

Puede preverse igualmente el lavado de los cristales por un líquido de naturaleza diferente del obtenido por la fusión subsiguiente de estos cristales. Este sería el caso, por ejemplo, cuando los cristales presentan un punto de fusión demasiado elevado. Tal líquido de lavado sería evacuado de la misma forma por el conducto (9) y se recuperaría en cabeza del cristalizador por el conducto (4). En tal caso podría separarse este líquido de lavado de la solución agotada por cualquier procedimiento conocido, por

30



ejemplo por decantación, destilación, etc.

Es también esencial decantar, sea en la parte inferior de la columna (1), del separador, el refrigerante pesado inmisible que llega por el conducto (5) más bien que filtrarlo al propio tiempo que el líquido de impulsión en la parte superior del separador.

5

De esta forma, se reduce la cantidad de líquido que pasa por el filtro; por otra parte, los materiales sólidos se acumulan en el separador por encima del nivel de trasiego de refrigerante y no son atravesados mas que por el líquido de impulsión con respecto al cual el lecho de sólidos presenta una mejor permeabilidad. De esta forma se comprueba que la impulsión de refrigerante por los cristales queda considerablemente reducida, que se facilita el lavado de dichos cristales por encima del filtro (8) y que, por consiguiente, aumenta muy notablemente la pureza del producto trasegado por el conducto (14).

10

15

El procedimiento del invento es de un empleo muy general. Puede aplicarse cada vez que se desee separar por refrigeración un constituyente de una mezcla líquida de productos o para la purificación de éstos.

20

El procedimiento del invento no se aplica únicamente al caso en que los cristales son más pesados que la solución inicial de la cual provienen, sino igualmente al caso inverso. Basta entonces escoger un líquido refrigerante inmisible que tenga, así como los cristales, una densidad inferior a la de la solución inicial. Esta última se introduce en tal caso hacia la parte alta del cristizador (1) en tanto que el refrigerante se introduce por el pie de la columna de cristalización.

25

Refrigerante, cristales y líquido de impulsión son extraídos en cabeza del cristizador (1) y, tras una decantación del

30



600

5

refrigerante, la pasta de cristales en suspensión en el líquido de impulsión es enviada al separador (6). El líquido de impulsión y el líquido de lavado que han atravesado el filtro del separador son enviados a la parte superior del cristalizador. Teniendo en cuenta estas pequeñas modificaciones, el sistema funciona de la misma forma que en el primer caso.

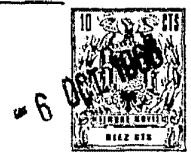
10

A título de ilustración, se encontrarán a continuación los datos experimentales relativos a dos mezclas que han sido tratadas en un aparato que corresponde al esquema adjunto a la presente descripción. Estos ejemplos no son restrictivos.

15

Se envía por el conducto (2) una solución compuesta por paraxileno, ortoxileno, metaxileno y etilbenceno de la cual se hace cristalizar el paraxileno enfriando la solución por cambio térmico directo y a contra-corriente con una solución salina acuosa. A continuación se separan los cristales en el separador (6) y se funden en el aparato (13).

Las tablas adjuntas indican para cada conducto mencionado por su número, la naturaleza, la composición, la temperatura y el volumen de los materiales que por él circulan.



T A B L A I

Naturaleza del fluido	Número de conducto	Caudal kg/hora	Composición (peso) % paraxileno	Temperatura ° C
-----------------------	--------------------	----------------	---------------------------------	-----------------

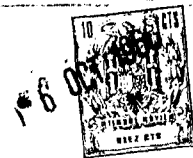
LIQUIDOS ORGANICOS

Alimentación	2	37,5	73	+ 7
Solución agotada	4	18,5	46	- 12
Reciclado	9	74	82	+ 8
Líquido de impulsión	5	63	82	+ 3
Cristales arrastrados	5	30	93	+ 3
Líquido de lavado	12	13	99	+ 11
Cristales lavados	11	32	99	+ 10
Paraxileno	14	19	99	+ 14

LIQUIDO REFRIGERANTE

(salmuera)

Entrada cristalizador	3	125	0	- 20
Salida separador	7	110	0	+ 2
Salida filtro	9	10	0	+ 8
Salida purificador	15	5	0	+ 14



T A B L A I I

Naturaleza del fluido	Número de conducto	Caudal kg/hora	Composición % (peso) p.xileno
Alimentación	2	40	68
Solución agotada	4	15	16
Reciclado	9	70	80
Líquido de impulsión	5	65	80
Cristales arrastrados	5	30	96
Líquido de lavado	12	10	99
Cristales lavados	11	35	99
Paraxileno	14	25	99

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACIONES

5

10

15

20

25

30

1. Procedimiento y aparato de cristalización selectiva de uno de los constituyentes de una mezcla líquida de sustancias, caracterizado el procedimiento por el hecho de que se introduce dicha mezcla en una zona de cristalización alargada y sensiblemente vertical que presenta dos extremos, en un punto intermedio de esta última, formando dicha mezcla en esta zona una fase continua, que se introduce en el primer extremo de esta zona de cristalización un refrigerante líquido inmiscible que fluye en forma dispersada hacia el segundo extremo de la zona y a contra-corriente de la fase continua a fin de obtener una cristalización parcial de la mezcla inicial, que se trasiega la fase continua agotada al primer extremo de la zona, que los cristales formados se deslizan en el mismo sentido que el líquido refrigerante hacia el segundo extremo de la zona y a contra-corriente de un líquido de reflujo definido a continuación, que se separa por decantación el refrigerante inmiscible de los cristales en suspensión en un líquido de impulsión formado por los mismos compuestos que los de la mezcla inicial pero que presentan una mayor proporción de compuesto cristalizabile, introduciéndose dicho líquido de impulsión en un punto de la zona de cristalización intermedio entre el segundo extremo y el punto de introducción de la mezcla inicial, que se arrastran los cristales por medio del líquido de impulsión desde el segundo extremo de la zona de cristalización hacia una zona de filtración, que se filtra el líquido de impulsión, que se envía de nuevo este líquido de impulsión hacia la zona de cristalización, que se lavan los cristales a contra-corriente por medio de un líquido de lavado, que se envía este líquido de lavado hacia la zona de cristalización en un punto idéntico o próximo al punto de introducción del líquido de impulsión, desempeñando dicho líquido de lavado la misión de líquido de reflujo, que se recogen los cristales.



separados y lavados del constituyente buscado.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el líquido de lavado que sirve igualmente de líquido de reflujo en la zona de cristalización se obtiene por fusión posterior de una parte de los cristales recogidos a la salida de la zona de separación.

10 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual la mezcla inicial introducida en un punto intermedio de la zona de cristalización es una solución orgánica que fluye de abajo arriba de la zona de cristalización a contra-corriente de una solución acuosa salina refrigerante introducida en la parte superior de esta zona, fluyendo los cristales y el refrigerante acuoso de arriba abajo de la zona de cristalización, en el cual los líquidos de impulsión y de reflujo son introducidos en uno o varios puntos intermedios entre la parte inferior de la zona de cristalización y el punto de introducción de la solución orgánica inicial y en el cual el refrigerante acuoso y los cristales en suspensión en el líquido de impulsión se extraen en la parte inferior de la zona de cristalización.

15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores aplicado a la cristalización y a la separación de paraxileno de una mezcla de xilenos y de etilbenceno.

20 5. Procedimiento y aparato para la aplicación del procedimiento, caracterizado el aparato por el hecho de que comprende un cristalizador que puede tener la forma de una columna sensiblemente vertical, con preferencia cilíndrica, un separador con preferencia vertical y de forma troncocónica abocardado hacia arriba y que presenta un filtro lateral dispuesto en un punto intermedio del separador, al menos un conducto de alimentación para la mezcla de sustancias en un punto intermedio del cristalizador, al menos un conducto de evacuación para la mezcla agotada en el primero de los dos extremos

25

30



5

10

15

20

25

30

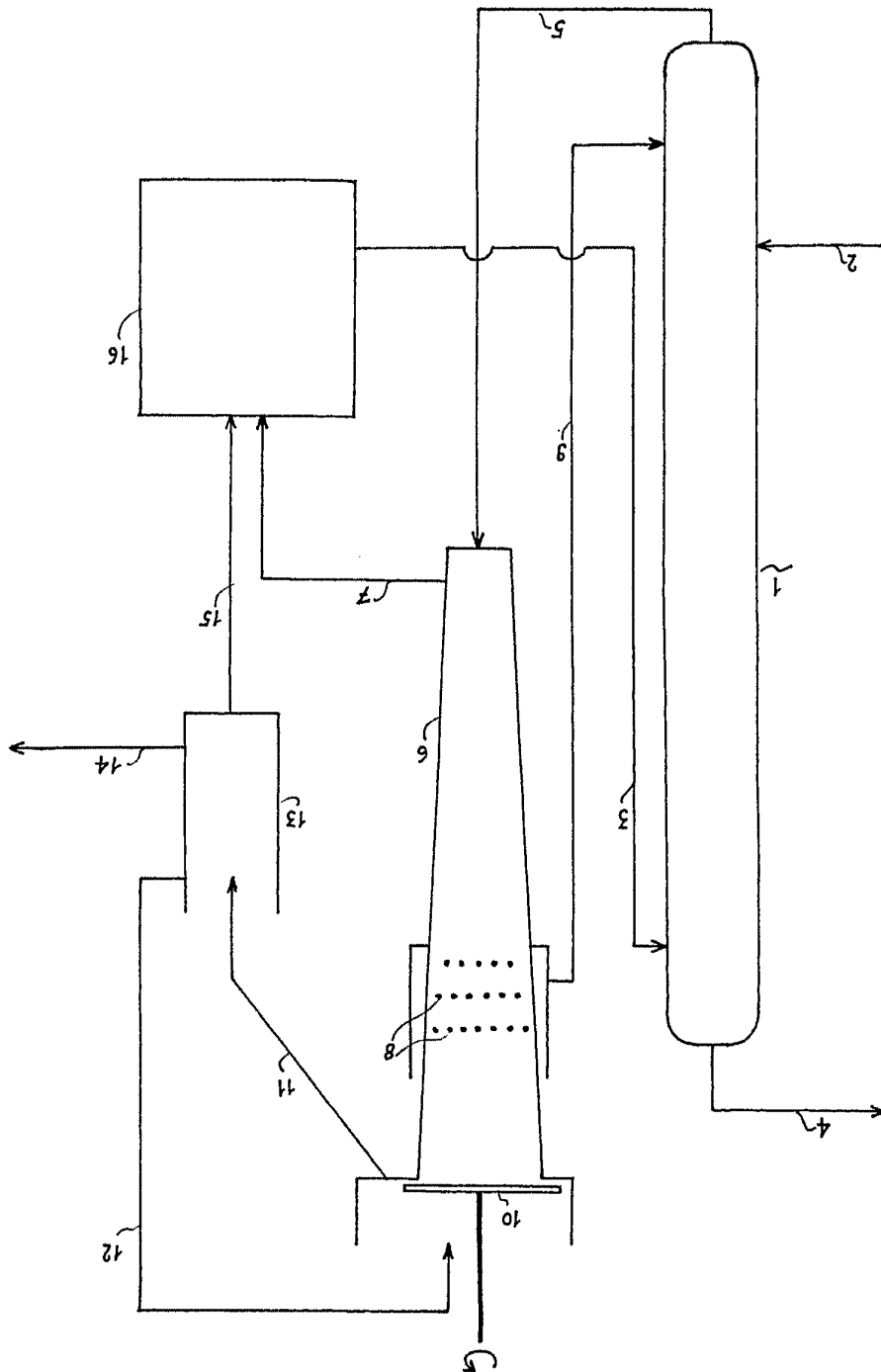
del cristizador, al menos un conducto de alimentación de líquido refrigerante en este primer extremo, al menos un conducto de evacuación de los cristales que une el segundo extremo del cristizador a la parte inferior del separador eventualmente por intermedio de un decantador adicional, al menos un conducto de trasiego del líquido refrigerante ya sea al decantador adicional ya a la parte inferior del separador en un punto distinto del filtro y al menos un conducto de reciclado de líquido filtrado hacia un punto del cristizador situado entre el punto de llegada del conducto de alimentación de mezcla inicial y el punto de partida del conducto de evacuación de los cristales.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO Y APARATO DE CRISTALIZACION SELECTIVA DE UNO DE LOS CONSTITUYENTES DE UNA MEZCLA LIQUIDA DE SUBSTANCIAS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 6 de Octubre 1.966

BERNARDO UNGRIA
P.P.



ESCALA VARIABLE
MADRID, 5 DE OCTUBRE DE 1915
BERNARDO UNGRÍA
P. P.