

335717

P - 34.119



B. 1784 JCM/MD

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 16 de enero de 1.967, con el nº 335.717

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años.

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, establecida en 29, rue de la Fédération, París, Francia, por:

"PROCEDIMIENTO DE ENRIQUECIMIENTO O PURIFICACION CONTINUO DE UN CONSTITUYENTE DE UNA MEZCLA GASEOSA"

El presente invento debido a los Srs. Louis Agneray, Maurice Bruni y Arlette Clayer, tiene por objeto un procedimiento de purificación o de enriquecimiento de un constituyente de una mezcla gaseosa, por cromatografía frontal de partición en fase gaseosa.

Es conocido utilizar la cromatografía de partición frontal para la purificación o el enriquecimiento de un constituyente de una mezcla gaseosa. Esta mezcla es enviada en continuo a una columna llena de un adsorbente sólido

335717



do o de un soporte granuloso impregnado. Los compuestos gaseosos que presentan las mayores afinidades frente al adsorbente o los compuestos más solubles en el líquido impregnado o los compuestos menos volátiles se adsorben preferentemente a los compuestos que tienen para el sólido una afinidad menos grande o a los compuestos menos solubles o los más volátiles, de modo que al cabo de un cierto tiempo, subiendo a lo largo de la columna partiendo del final, se encuentra, en primer lugar, el compuesto más volátil, luego una mezcla de los dos compuestos más volátiles, luego una mezcla de los tres compuestos más volátiles, y así sucesivamente. Si se continúa alimentando la columna de gas, la mezcla sale en el orden en que se encuentra en la columna, lo que puede ser comprobado, por ejemplo, con ayuda de un catarómetro.

Los procedimientos de purificación o de enriquecimiento de un constituyente de una mezcla gaseosa por cromatografía de partición frontal utilizan para la elución un gas vector que circula en toda la columna de separación, disminuyendo de una manera notable la capacidad de la instalación.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de enriquecimiento o de purificación continua de un constituyente de una mezcla gaseosa por cromatografía de partición frontal, caracterizado por que se envía en continuo al extremo de una columna llena de un soporte impregnado la mezcla gaseosa, uno de cuyos constituyentes se desea purificar o enriquecer, desplazándose dicho soporte a contracorriente con relación a la mezcla gaseosa en dicha columna a una velocidad menor que la velocidad

335717



de desarrollo del constituyente a purificar o a enriquecer en cromatografía frontal de partición sobre una columna estática, atravesando dicho soporte sucesivamente, en la parte baja de la columna, una zona de caldeo y una zona de refrigeración antes de ser reintroducido de una manera continua en el otro extremo de la columna, estando recorrida dicha columna únicamente por la mezcla gaseosa de alimentación.

Según el procedimiento conforme al invento, la purificación del constituyente de la mezcla gaseosa se realiza sin la utilización de un gas vector. Mientras que en los procedimientos clásicos de cromatografía continua la elución del constituyente volátil y de la mezcla gaseosa introducida en la columna está asegurada por el gas vector, en el procedimiento que constituye el objeto de la presente solicitud de patente, el constituyente ligero desempeña la misión de eluyente para el constituyente pesado.

El sólido granuloso se desplaza en continuo en la columna a una velocidad inferior a la velocidad de desarrollo del constituyente a purificar en cromatografía frontal de partición sobre una columna estática. El perfil de concentración que avanzaba a lo largo de la columna en el caso de una columna analítica, está ahora fijo y se puede recoger en la cabeza de la columna el producto mas volátil o el menos absorbido con un alto grado de pureza.

El sólido impregnado al pie de columna contiene una cierta cantidad de la mezcla de introducción que se elimina calentando el sólido impregnado, en la parte infe-

335717 257



rior de la columna. Para facilitar la salida de los gases de introducción, es posible todavía disminuir la sección de la zona de caldeo.

5 El invento será mejor comprendido con la lectura de la descripción que sigue, haciendo referencia a las figuras anejas:

- La figura 1 representa un esquema de principio de la instalación de cromatografía conforme al invento,
- la figura 2 muestra una vista de conjunto de esta instalación.

10 El dispositivo de introducción de la mezcla de fluidos, uno de cuyos constituyentes se desea purificar, está designado por 1. Comprende, por ejemplo, un evaporador en el caso en que la mezcla está constituida por un líquido vaporizable, un manorreductor o un compresor. Los dispositivos de recuperación del constituyente purificado y de los constituyentes pesados están designados, respectivamente, por 2 y 3. Están constituidos, por ejemplo, por colectores térmicos.

20 El soporte granuloso impregnado se desplaza en continuo en la columna a una velocidad determinada por un regulador de caudal 4. El sólido que sale por la parte inferior de la columna en 5 es reintroducido de una manera continua por 6 en su parte superior. El transporte del sólido puede efectuarse por un sistema de tornillo helicoidal o por un sistema de transporte neumático.

25 La columna de separación puede estar dividida en cuatro zonas:

- Una zona de adsorción 7, en la cúspide de la cual se obtiene el constituyente purificado,

335717

25 FEB



- una zona de rectificación 8,
- una zona de agotamiento 9 donde es recuperada la cantidad de la mezcla gaseosa inicial que se ha disuelto en el sólido impregnado,
- 5 - una zona de refrigeración 10 que sirve para llevar la temperatura del sólido impregnado a la temperatura que debe tener en la cabeza de la columna.

La mezcla gaseosa, uno de cuyos constituyentes se desea purificar, es introducida en el extremo inferior de la columna por 11. El constituyente volátil es recuperado en la cabeza de columna en 12 y, eventualmente, en parte reciclado en 14 gracias a la bomba 17 y a la válvula 18, según el grado de pureza o de enriquecimiento deseado. Los constituyentes pesados son recogidos en la parte superior de la zona de agotamiento en 13. Estos constituyentes pesados pueden ser enviados a una segunda columna de separación donde se repetirá un proceso idéntico al que se ha efectuado en la primera columna.

La columna es calentada en su parte inferior 9 por los elementos calentadores 15 para permitir la eliminación de la mezcla de gas de introducción disuelto en el sólido impregnado a pie de columna.

El sólido granuloso, después de su paso por la zona de caldeo 9, es refrigerado en la parte inferior 10 de la columna. Este segmento de columna está rodeado de una camisa 16 en la cual circula una corriente de agua fría. El sólido refrigerado es reintroducido por 6 en la parte superior de la columna.

Para no destruir la impregnación del líquido sobre el soporte en el curso de su paso por la zona de agota-

335717

257



miento 9, se han previsto un cierto número de disposiciones:

- La zona de refrigeración está colocada delante del sistema de transporte,

5 - el gas de transporte es saturado de líquido de impregnación en el caso de un transporte neumático.

La parte de medida comprende principalmente medidas de presión y de temperatura en la columna, de gas de alimentación y de gas de extracción y un sistema de medición de caudal de fase sólida.

10 El funcionamiento se hace regulando las velocidades de desplazamiento de la fase sólida impregnada, los caudales de introducción y de extracción, el perfil de temperatura de la columna y la temperatura del segmento de agotamiento.

15 En la figura 2, que representa una vista de conjunto de la instalación de cromatografía, la columna de separación está constituida por varios segmentos reunidos unos a otros por racores metálicos tales como 17. Estos racores sirven también de alimentación para la mezcla de alimentación y de salida para los constituyentes de la mezcla. La mezcla de fluidos se introduce por medio de una tobera sónica 18 en la parte inferior de la columna por 11, el constituyente purificado que sale por 12 es recuperado en el colector térmico 19, y los constituyentes pesados que salen por 13 son almacenados en el colector térmico 20. La reintroducción continua del sólido en la parte superior de la columna se efectúa por un sistema de transporte neumático. La estanqueidad a los fluidos puede ser obtenida utilizando una válvula tal como la que

335717



25 FEB 1966

5 ha sido descrita en la solicitud de patente francesa por "Válvula de mando de la circulación de gránulos" presentada por la solicitante el 7 de enero de 1966. La figura 2 muestra una columna equipada con una válvula de este tipo. Un ciclón 21 permite recoger las partículas cuya granulometría en el curso del transporte se hubiera deteriorado antes de la reintroducción del sólido en la columna.

10 A título de ejemplo no limitativo, se ha efectuado, por el procedimiento conforme al invento, la purificación de una mezcla isobutano-buteno 2, con ayuda de un sólido constituido por la celita 22 impregnada de dinonilftalato a 33% en peso.

15 La purificación ha sido realizada en una columna de 50 cm de diámetro con las características operatorias siguientes:

- Temperatura en la parte alta de la columna 20°C
- Caudal de fase impregnada 500 kg/h
- Caudal de alimentación 9,2 m³/h de una mezcla

isobutano-buteno 2

20 - Temperatura de caldeo 110°C.

Se recoge en la parte alta de la columna isobutano con 200 ppm de buteno 2.

25 El procedimiento descrito ha sido utilizado todavía para la recuperación de trazas de hexafluoruro de uranio en el trifluoruro de cloro sobre un aceite Kel.F impregnado sobre un soporte Kel.F. El Kel.F es un polímero del monoclorotrifluoretileno.

30 La purificación ha sido realizada sobre una columna de 50 mm de diámetro con las características operativas siguientes:

335717



- Temperatura en la parte alta de la columna: 20°C
- Caudal de fase impregnada: 1180 kg/h
- Caudal de alimentación de la mezcla UF_6/ClF_3 :
25,4m³/h a 2,5 % en peso de UF_6
- 5 - Temperatura de caldeo 90°C.

Se recoge, en la parte alta de la columna, ClF_3 que contiene menos de 200 ppm de UF_6 .

10 El procedimiento conforme al invento evita el empleo de un gas vector y permite, por este motivo, utilizar enteramente la capacidad de la columna. Las ventajas de la supresión del gas vector residen esencialmente en la capacidad mas elevada de la columna, en la facilidad de recuperación de los gases, y en la supresión de los costes de funcionamiento del gas vector, es decir, alimentación y
15 recuperación de este último para el reciclado, en los balances térmicos mas favorables.

El procedimiento conforme al invento permite la purificación o el enriquecimiento de cuerpos que presentan puntos de ebullición parecidos o iguales y se aplica a
20 todos los productos que se separan en cromatografía analítica con ayuda del mismo soporte y del mismo líquido impregnado.

Se pueden purificar, por ejemplo, con ayuda del procedimiento, los hidrocarburos de C1 a C3 metano, etileno
25 etano, acetileno, propeno, propano, propino sobre un sólido como la celita. C22, por ejemplo, impregnada de : triisobutileno-dinonilftalato-didecilftalato-dimetilsulfolano.

Los hidrocarburos en C4 isobutano-isbuteno-buteno
30 1-butadieno 1.3.4 butano-buteno 2 trans-buteno 2 cis sobre

335717



un sólido como la celita C22, por ejemplo, impregnada de : tri-isobutileno-di isodecilftalato - dinonilftalato-dimetilsulfolano-carbitol.

5 Los hidrocarburos en C5 - isopentano - 3 metil, 1 buteno - pentadieno 1.4. -isopentano - penteno 1 - 2 metil 1 buteno - isopreno - pentano n - penteno 2 trans - penteno 2 cis - 2 metil 2 buteno - ciclopentadieno - piperileno transpiperileno cis - ciclopentano - ciclopenteno - sobre un sólido como la celita C22, por ejemplo, impregnada de - dinonilftalato-didecilftalato - tricresilfosfato - carbitol-hexametil-fosforamida - dimetilsulfolano - $\beta \beta'$ oxidipropionitrilo- Los hexanos - dimetilbutano 2,2 - dimetilbutano 2,3 - metilpentano 2 - metilpentano 3 - hexano n - ciclohexano - sobre un sólido como la celita C22, por ejemplo, impregnada de -"Apiezon A" - escualano - didecilftalato - dinonilftalato - tetrahidrofurfurilftalato-bencildifenil - hexanodiona 2,5 - dimetilsulfolano - oxidipropionitrilo - polietilenoglicol - los heptanos - dimetilpentano 2.2- dimetilpentano 2.4. - trimetilbutano 2.2.3 - dimetilpentano 2.3. y 3.3. - metilhexano 2 - etilpentano 3 - heptano n - sobre un sólido como la celita C.22, por ejemplo, impregnada de escualano - difenilbenceno - polietileno glicol - $\beta \beta'$ oxidipropionitrilo.

15 Los alcoholes tales como el metanol - etanol - isopropanol - propanol - n - butanol ter - isobutanol - butanol - isopentanol - pentanol - n - etc. ... sobre un sólido como la celita C.22 por ejemplo, impregnada de - polietilenoglicol 400 - los aceites siliconas - tricresil fosfato - diotil sebacato - didecilftalato - dimetileter del hexanoglicol - $\beta \beta'$ oxidipropionitrilo.

335717



Los octanoles tales como el trimetil 2.2.4 pentanol
4 - trimetil 2.2.4 pentanol 3 - metil 4 etanol 3 - trimetil
2.3.4 pentanol 3 - metil 3 etanol 3 - etil 3 hexanol 4 -
etil 4 exanol 2 - metil 2 etanol 5 octanol 3 - metil 2
5 etanol 1 - octanol 4 - propil n, n pentanol 1 - octanol 2 -
etil 2 hexanol 1 - octanol 1 - sobre un sólido como la
celita C.22, por ejemplo, impregnada de polietilenoglicol,
por ejemplo :

10 - Los esteroides sobre un sólido tal como la celita
C.22 impregnada de aceites siliconas a una temperatura del
orden de 200°.

15 - Los aldehidos y las cetonas sobre un sólido tal
como la celita C. 22 impregnada de diotilsebacato - acei-
tes siliconas - dideciltalato - β β' hexidipropionitrilo
a temperaturas del orden de 70 a 100°C.

Las aminas sobre un sólido tal como la celita C.22,
por ejemplo, impregnada de parafina-glicerol-"lubrol MO".

20 Las piridinas y las picolinas sobre un sólido tal
como la celita C.22, por ejemplo, impregnada de escualano
aceites siliconas-tricresil ftalato-polietilenoglicol -
glicerol. Los compuestos halogenados (clorado, bromado,
iodado, fluorado) de los carburos mencionados mas arriba
sobre un sólido como la celita C. 22, por ejemplo, impreg-
nada de dinonil ftalato-glicerol-aceites siliconasparafi-
25 na. Los compuestos sulfurados de los carburos mencionados
mas arriba sobre un sólido como la celita C.22, por ejem-
plo, impregnada de aceite mineral-parafinadinonilftalato -
trioresil fosfato - β β' iminodipropionitrilo.

30 Los derivados volátiles halogenados de los metales,
los quelatos, los organo-metálicos sobre un sólido inerte

335717



a sus productos, impregnado de un producto que no reacciona con los compuestos a purificar y que puede ser, en ciertos casos, por ejemplo, parafina o escualano.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 19 de Enero de 1966, bajo el número F.V. 46.514, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

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

20 1.- Procedimiento de enriquecimiento o purificación continuo de un constituyente de una mezcla gaseosa por cromatografía de partición frontal, caracterizado porque al extremo de una columna llena de su soporte en forma de sólido granular impregnado se envía continuamente la mezcla gaseosa de la cual se desea purificar o enriquecer uno de los constituyentes, desplazándose dicho soporte a contracorriente de la mezcla gaseosa en dicha columna y atravesando sucesivamente en la parte baja de la columna una zona de caldeo y una zona de enfriamiento antes
25 de ser introducido de nuevo de manera continua por el otro extremo de la columna, y porque se recoge el constituyente más volátil en la parte alta de la columna y el constituyente menos volátil en la parte inferior de la columna,
30

335717



efectuándose dicho enriquecimiento o dicha purificación de uno de los constituyentes de la mezcla gaseosa en ausencia de un gas vector.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reintroducción del sólido en la parte superior de la columna se realiza por un sistema de transporte neumático.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el gas de transporte está saturado de líquido de impregnación.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los constituyentes pesados recogidos en la parte inferior de la columna son enviados a una segunda columna.

15 5.- Procedimiento de enriquecimiento o purificación continuo de un constituyente de una mezcla gaseosa.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

20 La presente Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 FEB 1969

P.A.

30.1.69

A.A.B.



335717

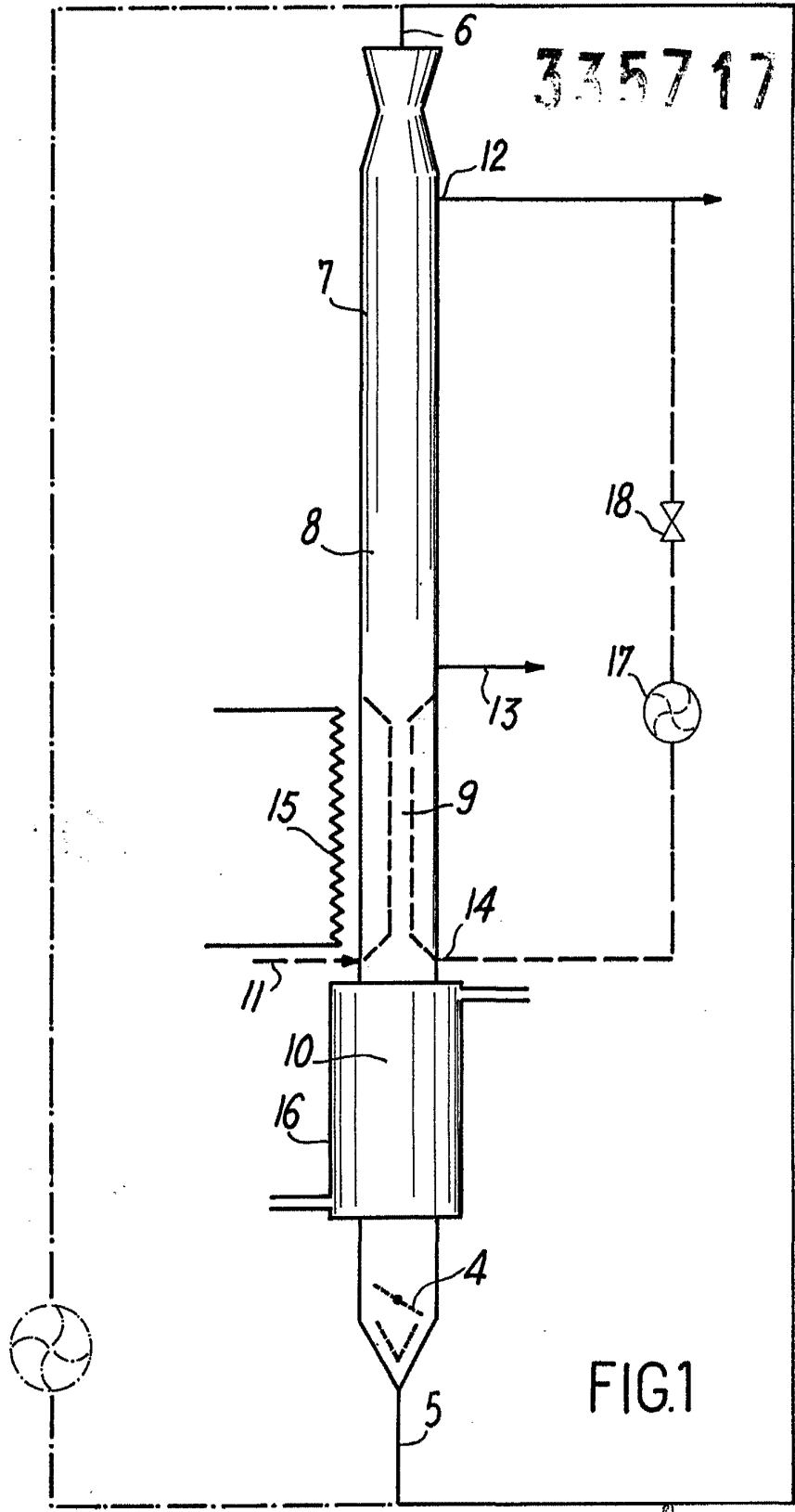


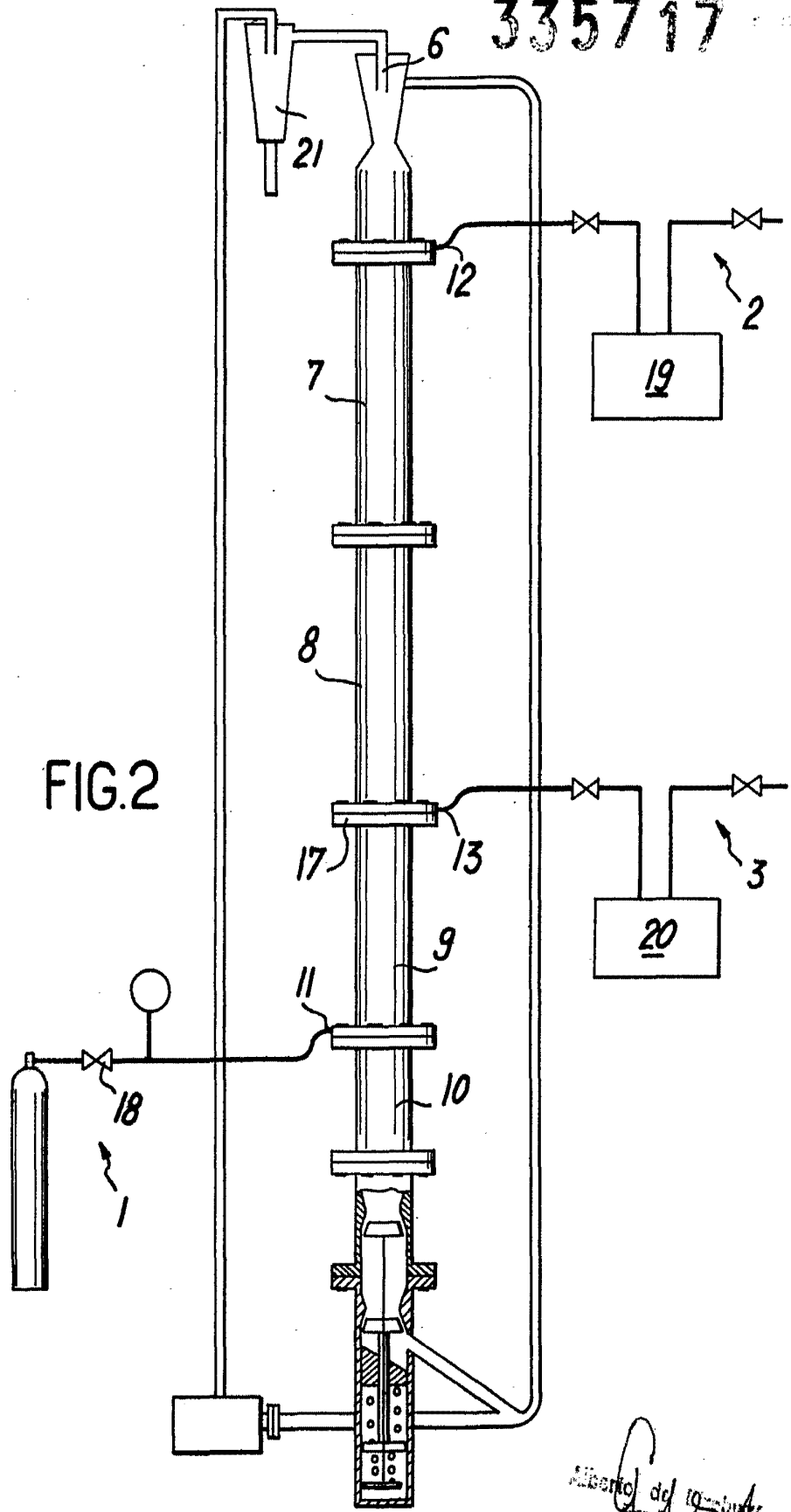
FIG.1

Alberto du
F. P. M.



335717

FIG.2



Libretto del 10 minuti
per l'uso