

P - 34.719

Case 1156



6 MAY

Memoria descriptiva

338170

para solicitar **PATENTE DE INVENCIÓN** por **20 años**

a nombre de **UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY**

entidad / ~~de~~ nacionalidad **norteamericana**

con domicilio en **30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América,**

por: **"PERFECCIONAMIENTOS EN UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR CONTINUAMENTE DE UNA MEZCLA DE ALIMENTACION DE HIDROCARBUROS AL MENOS UN COMPONENTE SORBATO"**

6 MAY



La presente invención se refiere a un procedimiento para separar los componentes de una mezcla hidrocarbonada que contiene isómeros estructurales. El procedimiento proporciona el contacto de la mezcla con uno o más lechos fijos de partículas sorbentes sólidas que tienen una capacidad selectiva para recuperar al menos uno de los componentes presentes en la mezcla, mientras rechaza al menos otro de los componentes también presente en la mezcla de alimentación. Más específicamente, la invención se refiere a perfeccionamientos en un procedimiento cíclico continuo para separar componentes hidrocarbonados normales de una mezcla que también contiene hidrocarburos de cadena ramificada y/o cíclicos, utilizando lechos fijos de un sorbente, dispuestos en serie, y entradas y salidas móviles a y de los lechos de sorbentes. Los perfeccionamientos se refieren al descubrimiento de condiciones de funcionamiento y técnicas del procedimiento que permiten obtener mayores grados de pureza del componente sorbido selectivamente (sorbato) o del refinado. En la presente invención se correlacionan las condiciones de procedimiento requeridas en el procedimiento anterior para hacer máxima la pureza de uno o más componentes de una mezcla hidrocarbonada de material de alimentación.

El procedimiento perfeccionado de la invención se aplica en un sistema de flujo en contracorriente simulado, para separar en sus constituyentes una mezcla de material de alimentación que comprende hidrocarburos fluidos, utilizando partículas sólidas de un sorbente selectivo para una clase de componentes del material de alimentación. Otro objeto de la invención es proporcionar condi

338170



ciones selectivas para hacer funcionar un procedimiento del tipo anterior, con lo que se puede obtener la máxima purificación de la corriente de producto sorbido selectivamente o del refinado relativamente menos sorbido.

5 Por tanto, la presente invención proporciona un perfeccionamiento en un procedimiento para separar continuamente, de una mezcla de alimentación de hidrocarburos, al menos un componente sorbato que es retenido selectivamente por un sorbente selectivo, y al menos un componente re-

10 fino que es rechazado selectivamente por dicho sorbente selectivo, donde se hace circular continuamente una corriente fluida a través de una masa alargada de partículas sólidas de dicho sorbente selectivo, que comprende al menos cuatro zonas; dicha mezcla de alimentación es in-

15 troducida en dicha corriente de circulación, y la corriente resultante se pone en contacto con sorbente, en una zona de sorción, donde el sorbente retiene el componente sorbato al tiempo que rechaza al componente refinado, el cual ocupa entonces los espacios huecos entre las parti-

20 culas de sorbente; se retira de la masa de sorbente una corriente que comprende el componente refinado, por un punto situado aguas abajo del punto de introducción de dicha mezcla de alimentación; una porción de dicho refinado es llevada, como reflujo secundario, a una zona de rectificación secundaria que comprende la sección de sor-

25 bente situada inmediatamente aguas abajo del punto por el que se retira el refinado; un desorbente, que tiene un punto de ebullición que difiere del punto de ebullición de dicho componente sorbato, es introducido en dicha corriente de circulación, por un punto situado aguas abajo

30

338170



del punto por el que se retira el refinado; la corriente mezclada resultante se pone en contacto con sorbente gastado, en una zona de desorción, desplazando así al componente sorbato de dicho sorbente gastado; una corriente que comprende componente sorbato es retirada de la masa de sorbente, por un punto situado aguas abajo del punto de introducción de dicho adsorbente; una porción de dicho sorbato es llevada como reflujo primario a la zona de rectificación primaria que comprende la sección de sorbente situada inmediatamente aguas abajo del punto por el que se retira el componente sorbato; y los puntos de introducción de mezcla de alimentación y adsorbente, y de retirada de sorbato y refinado, son cambiados periódicamente, por igual y simultáneamente, en dirección aguas abajo en relación a dicha masa de partículas sorbentes; comprendiendo dicho perfeccionamiento: (1) ajustar dicho reflujo primario para proporcionar un volumen del mismo que esté comprendido entre más del 100% y aproximadamente el 140% del volumen de espacios huecos de la zona de rectificación primaria, y ajustar dicho reflujo secundario para proporcionar un volumen del mismo que esté comprendido entre aproximadamente 80% y menos del 100% del volumen de espacios huecos de la zona de rectificación secundaria, cuando se desee la pureza óptima del producto sorbato; y (2) ajustar dicho reflujo primario para proporcionar un volumen del mismo que esté comprendido entre aproximadamente 80% y menos del 100% del volumen de espacios huecos de la zona de rectificación primaria, y ajustar dicho reflujo secundario para proporcionar un volumen del mismo que esté comprendido entre más del 100% y aproximadamente

338170



el 140% del volumen de espacios huecos de la zona de rec-
tificaci3n secundaria, cuando se desee la pureza 3ptima
del producto refinado.

Se han ideado antes de ahora procedimientos de sepa-
racion para efectuar la divisi3n de mezclas de compuestos
org3nicos cuyos componentes difieren en configuraci3n mo-
lecular, tal como, por ejemplo, el m3todo de separar ni-
drocarburos de cadena rectil3nea, de hidrocarburos de ca-
dena ramificada o c3clicos, utilizando como sorbentes ta-
mices moleculares que retienen selectivamente a los com-
ponentes de cadena rectil3nea dentro de los poros del sor-
bente. Estos m3todos se basan generalmente en la capaci-
dad del compuesto de cadena rectil3nea para entrar en la
estructura interior porosa del sorbente, a trav3s de po-
ros o canales. As3, el componente de cadena rectil3nea,
aqu3 denominado componente "sorbato", es sorbido selecti-
vamente por el sorbente, que al mismo tiempo rechaza a
los componentes c3clicos y de cadena ramificada de la mez-
cla, ya que estas 3ltimas clases estructurales no se ajus-
tan en los poros del sorbente. Por tanto, los componentes
c3clicos y de cadena ramificada ocupan los espacios hue-
cos entre part3culas sorbentes adyacentes, y son denomi-
nados aqu3 componentes "refinados". Debido a que estos
agentes separadores del tipo de tamiz molecular son s3li-
dos porosos, y en general d3biles estructuralmente, el pre-
sente sistema de lecho fijo, con entradas y salidas m3vi-
les, para poner en contacto con las part3culas de sorbente,
se adapta especialmente para su uso en sistemas en que se
emplean tales tamices moleculares.

El presente procedimiento de separaci3n se puede

338170



aplicar también a otros adsorbentes activados estructuralmente inestables, tal como partículas de gel de sílice, diversos carbones orgánicos activos, alúminas activas; etc., que sorben compuestos insaturados tales como hidrocarburos olefínicos, diolefínicos y aromáticos, como componentes sorbato, de mezclas de ellos con hidrocarburos saturados tales como los hidrocarburos parafínicos y nafténicos. Como sucede en el caso de tamices moleculares sorbentes, el hidrocarburo insaturado sorbato, retenido por el sorbente activado a partir del material de alimentación, puede ser desplazado del adsorbente haciendo pasar a través de la masa de adsorbente gastado una corriente de desorbente.

La clase de agentes de separación especialmente preferida aquí, y denominada tamices moleculares sorbentes, son los aluminosilicatos metálicos del tipo zeolita, que, cuando son deshidratados para desarrollar una estructura porosa, son capaces de separar los hidrocarburos normales de los hidrocarburos de cadena ramificada y/o cíclicos. Estas zeolitas sólidas deshidratadas contienen en su estructura poros que tienen diámetros, en sección transversal, de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 unidades \AA , según la composición del sorbente y su método de preparación. Los derivados metálicos alcalinotérreos deshidratados son especialmente adecuados para separar mezclas de compuestos orgánicos que contienen componentes normales o de cadena rectilínea, como componente sorbato, y compuestos de cadena ramificada o cíclicos, que tienen diámetros moleculares mayores que 5 unidades \AA , como componentes refinados, que ocupan los espacios nue-

338170



5 cos entre las partículas sorbentes. Los aluminosilicatos de metal alcalino son útiles para separar hidrocarburos que contienen menos de 4 átomos de carbono, de hidrocarburos de mayor contenido de átomos de carbono, ya sean de estructura cíclica, de cadena ramificada o de cadena rectilínea. Son bien conocidas las diversas formas de aluminosilicatos metálicos que se pueden usar como sorbentes selectivos, y sus métodos de producción.

10 El presente procedimiento es aplicable a todos los métodos de separación que se basen en el efecto de separación del tipo de tamiz molecular o adsorción, pretendiéndose incluir aquí en el término "sorción" tanto la adsorción de compuestos insaturados o polares, por fuerzas electrostáticas, sobre la superficie de sólidos activados tales como carbón orgánico (especialmente carbón orgánico de nuez de coco), alúmina, gel de sílice, etc, como los métodos de separación con tamiz molecular en los que se emplean zeolitas deshidratadas porosas de aluminosilicatos de metal alcalino y metal alcalinotérreo.

15 El presente procedimiento es denominado también aquí procedimiento cíclico y continuo en el que las diversas corrientes de entrada y salida, que fluyen a y de las zonas de sorción y rectificación del procedimiento, son cargadas y retiradas, respectivamente, de forma sustancialmente continua, sin interrupción de continuidad de flujo ni de composición de las varias corrientes. En el presente método de operación en lecho fijo, la "masa cargada" de sorbente, aquí mencionada, se puede mantener en el aparato como lecho único continuo (usualmente en una columna de contacto dispuesta verticalmente), disponiéndose

30 338170



5 dose las entradas y salidas de las diversas corrientes
fluidas a lo largo de la longitud de la columna, o las
partículas sorbentes se mantienen como una serie de
puntos estacionarios adyacentes, por ejemplo como se ilus-
tra en la fig. 1 de los dibujos adjuntos. Los puntos de
10 entrada y salida de fluidos son cambiados constantemente
en secuencia continua y progresiva, en dirección aguas
abajo (en relación al flujo de fluido a través del apa-
rato), mediante un sistema distribuidor de tuberías y
válvulas, o mediante una válvula rotatoria diseñada de
15 forma adecuada, que cambie los puntos de carga y descar-
ga de las corrientes de entrada y salida, según un esque-
ma previamente determinado.

20 una de las características deseables del presente
procedimiento, que le hace particularmente ventajoso co-
mo método para separar mezclas hidrocarbonadas, es el he-
cho de que la totalidad del procedimiento puede funcionar
de forma sustancialmente isotérmica, en las varias etapas
del procedimiento. Esto reduce notablemente las cargas
25 térmicas y el consumo de aparatos, en comparación con los
procedimientos de sorción de la técnica anterior, en los
que la desorción se efectúa generalmente a temperaturas
mucho más altas que la temperatura a que se hace funcio-
nar la etapa de sorción del procedimiento.

30 para los fines del control del procedimiento, la co-
lumna de separación se divide preferiblemente en cuatro
zonas adyacentes, definidas por la etapa concreta del pro-
cedimiento de sorción que en ellas se efectúa. La etapa
concreta del procedimiento está regida por las corrientes
que entran y salen de esa zona, y, por tanto, los límites



de la zona son determinados por la posición relativa de las corrientes de entrada y salida. Aunque cada una de las cuatro zonas puede ser definida por cámaras independientes, el lecho continuo único de sorbente sólido, en el que las zonas son definidas por los puntos por los que entran y salen del lecho de sorbente las corrientes de entrada y salida, es también una disposición factible.

En la fig. 1 del dibujo adjunto se ilustra una disposición típica de las varias zonas que comprende el presente flujo de procedimiento, en un instante dado del ciclo de procedimiento. La mezcla de material de alimentación se introduce por el punto más alejado, aguas arriba, de la llamada zona I de sorción del procedimiento, donde tiene lugar la separación de la mezcla mediante la sorción selectiva de uno o más componentes de la mezcla, por un sorbente sólido. La zona de sorción está situada aguas arriba, relativamente, respecto a la zona siguiente, que es la zona IV de rectificación secundaria. Esta última está aguas arriba respecto a una zona III de desorción, la cual, a su vez, está aguas arriba en relación a una zona II de rectificación primaria. Debido al flujo cíclico de la corriente fluida, la zona de rectificación primaria, a su vez, está también aguas arriba respecto a la mencionada zona I de sorción.

Los términos "aguas arriba" y "aguas abajo", tal como aquí se usan, indican puntos de referencia relativos al flujo de la corriente fluida, de efecto en contra corriente respecto a las partículas sólidas de sorbente. Se proporciona un sistema de flujo en contracorriente simultáneo, en relación a la corriente de fluido que fluye,

338170



desplazando los puntos de entrada y salida de las corrientes fluidas en la misma dirección que el flujo de fluido por la columna.

5 Se ha de observar que la etapa del movimiento cíclico de los puntos de entrada y salida, de la fig. 1, se muestra solo con fines de ilustración, para indicar la relación de las diversas entradas y salidas y los flujos de las diversas corrientes en el instante concreto en que las zonas ocupan las posiciones indicadas. En una etapa posterior del ciclo, por ejemplo después de haber cambiado 10 tres veces las entradas y salidas, en dirección aguas abajo, la zona I de sorción ocuparía los lechos que antes comprendían la zona IV de rectificación secundaria, esta última zona ocuparía los lechos que antes comprendían la zona III de desorción, y la zona II de rectificación primaria ocuparía los lechos que antes comprendían la zona I de desorción. Cada zona se divide preferiblemente en una pluralidad de lechos, para proporcionar así mayor control y flexibilidad de funcionamiento del procedimiento, lo que en definitiva produce mayor recuperación de componentes, 20 en estado de mayor pureza. En el procedimiento ilustrado en el diagrama adjunto, cada zona comprende tres lechos, y en la etapa concreta del ciclo ilustrada en la fig. 1 la zona I de sorción está definida por los tres primeros lechos en serie, en la parte de arriba de la columna. Sin embargo, se entiende que el diagrama solo se destina a fines ilustrativos, y no se pretende restringir al mismo el ámbito de la invención.

30 La columna en que se efectúa el contacto en contracorriente del presente procedimiento puede ser, por

338170



5
10
15
20
25
30

ejemplo, una columna 101 tubular alargada, en la que se alojan una serie de compartimentos que contienen el sorbente sólido en forma de lechos interconectados, 1' a 12'. Cada uno de los lechos es preferiblemente un compartimen-
to en forma de embudo, que tiene un tubo (tal como 102) en su extremo inferior, el cual dirige el flujo de fluido al lecho siguiente. Los conductos (103) están llenos también de sorbente, proporcionando así una masa continua de sorbente en toda la longitud de la columna. Cuando el flujo de la corriente fluida por el aparato es descendente, como se ilustra, las corrientes que entran lo hacen en cada uno de los lechos por tuberías conectadas a los tubos situados entre cada uno de los lechos. Así, la tubería de entrada al lecho 1' es la 104, y la salida del lecho 1' es la tubería 105, que también sirve de entrada al lecho 2', según la etapa del ciclo que se esté considerando. Como se muestra en la fig. 1, el retinado, que comprende el componente no sorbido del material de alimentación, sale del lecho 3' por el tubo 106, pasando a la tubería 107, mientras que, al mismo tiempo, el desorbente fluye a la zona III de desorción del procedimiento, por la tubería 108, que conduce al tubo 109, y entra por la parte superior del lecho 7', primer lecho de la serie de lechos que forman la zona III de desorción. En el mismo instante en que el material de alimentación entra en el lecho 1', y el desorbente en el lecho 7', el efluente de desorción (el componente sorbido del material de alimentación) sale del último lecho de la zona III de desorción (lecho 9'), por el tubo 110, a la tubería 111.

según se prevé específicamente en el procedimiento



de la invención, una porción del efluente refinado de la zona de sorción, en cantidad suficiente para proporcionar la corriente de reflujó para la zona IV de rectificación secundaria, como se describe más específicamente más adelante, se deja fluir continuamente por el tubo 100 a la parte superior del lecho 4', que en la etapa del procedimiento ilustrada en la fig. I es el primer lecho de la serie de lechos que forman la zona IV de rectificación secundaria. Análogamente, todo el efluente de la zona de sorción, que entra en el tubo 110, es dividido en dos porciones: la mayor parte se retira como uno de los productos del procedimiento, por la tubería 111 (como se ha descrito antes), y se deja que una segunda porción fluya continuamente a la parte superior del lecho 10', como corriente de reflujó primaria introducida en la zona II de rectificación primaria. El control de los caudales de reflujó primario y reflujó secundario, juntos, constituye una importante variable del presente procedimiento, que proporciona la base de la invención, como se indica más adelante con más detalle.

Para mantener el presente procedimiento de forma cíclica continua, el fluido efluente retirado del fondo del lecho 12', último lecho de la zona II de rectificación primaria, se retira por el tubo 112 y tubería 113 mediante la bomba 114, y luego es llevado por la tubería 115 a la parte superior del lecho 1'. Esta corriente también es denominada aquí fluido de bombeo cíclico, y su composición varía continuamente, según de qué zona forme parte el lecho 12' en cualquier etapa concreta de la operación cíclica.

338170



Para conseguir el tipo de flujo proporcionado por el presente método de funcionamiento, se proporciona un dispositivo programador adecuado, para cambiar los puntos de entrada a y salida de los lechos de contacto, y para hacer avanzar a cada uno de éstos, en incrementos iguales, en dirección aguas abajo. Preferentemente, el principio de programación puede ser también efectuado de forma adecuada por una válvula de canales múltiples y lumbreras múltiples, tal como se ilustra esquemáticamente en la adjunta fig. 1, en la que se representa una vista de una válvula rotatoria 116, en sección transversal.

La mezcla de material de alimentación fluye por la tubería 117, lumbrera 1 y tubería 104 al lecho 1', donde tiene lugar la sorción, y el residuo de la misma fluye por los lechos 2' y 3'. El componente sorbible del material de alimentación es separado de la corriente fluida, por sorción sobre las partículas sólidas de sorbente contenidas en los lechos de contacto, quedando el residuo del material de alimentación enriquecido en refinado, que comprende componente (no sorbido) del material de alimentación, y desorbente anteriormente sorbido, a medida que la corriente fluida fluye hacia la salida del lecho 3'. El residuo que entra en el tubo 106, a la salida del lecho 3', es refinado sustancialmente puro, si en la zona de sorción se proporciona la capacidad de sorción suficiente para captar todo el componente sorbato del material de alimentación, en la cantidad correspondiente al caudal de flujo de material de alimentación proporcionado. Dado que ninguna de las lumbreras 2 y 3 de salida está conectada a un canal del obturador o macho de la válvula, por



5 donde pudiera escapar fluido de los lechos 1' y 2', el re-
siduo fluido continúa su flujo aguas abajo, a través de
la serie de lechos, hasta que se llega a la tubería 107
de salida, conectada al tubo 106 de bajada, del lecho 3',
conectando la tubería 107, por la lumbrera 4 de salida,
del cuerpo de la válvula, con el canal 121 interior del
obturador B de la válvula. La corriente de refinado fluye
luego por el separador 119, hasta la tubería 22, en can-
tidad controlada por la válvula 123.

10 Sin embargo, la descarga de refinado por la válvula
123 se mantiene en tal cantidad que obligue a una porción
de la corriente de refinado a fluir más allá de la salida
del tubo de bajada 106, en dirección aguas abajo, hasta
el lecho 4', definiéndose dicha porción como reflujo se-
15 cundario. Según la invención, si se desea hacer máxima la
pureza del sorbato, el caudal de reflujo secundario será
de menor volumen que aquel que desplazaría completamente
al fluido residente en los espacios huecos entre partícu-
las de sorbente, en el lecho 4', durante el periodo de
20 tiempo en que el material de alimentación entra en el le-
cho 1', y antes del cambio de los puntos de entrada a y
salida de los lechos de sorbente, es decir, antes de la
etapa del ciclo en la que el material de alimentación em-
pieza a entrar en el lecho 2'. Por otra parte, si se de-
25 sea hacer máxima la pureza del refinado, el caudal de re-
flujo secundario puede ser de mayor volumen que aquel que
desplazaría completamente al fluido residente en los espa-
cios huecos entre partículas de sorbente, según se ha des-
crito antes.

30 Al mismo tiempo que el material de alimentación en



tra en el lecho 1' por la tubería 104, y el producto refi-
nado es descargado por la tubería 107, el desorbente es
cargado en el procedimiento por la tubería 124 y válvula
125, entrando la corriente de desorbente en el miembro 119
de reparto, que dirige el flujo de desorbente al canal 126
del obturador interior de la válvula, por la lumbrera 7 de
salida del cuerpo A de la válvula, y luego a la tubería
108, que lleva a la corriente de desorbente a la parte su-
perior del lecho 7', por conexión con el tubo 109 de baja-
da. El desorbente es un material que separa del sorbente
el componente sorbato del material de alimentación, que ha
sido depositado o sorbido sobre el mismo durante una etapa
precedente del ciclo de procedimiento, cuando los lechos
7' y 9' actuaban en el procedimiento como zona de sorción,
y vuelve a llevar al sorbente a un estado en el que es re-
ceptivo para la sorción de sorbato del material de alimen-
tación, cuando el sorbente del lecho 7' se vuelve a poner
en contacto con material de alimentación, en una etapa pos-
terior del ciclo.

El desorbente utilizado en el presente procedimien-
to, tal como aquí se especifica, es preferiblemente un hi-
drocarburo que tiene un punto de ebullición que difiere del
punto de ebullición del componente sorbato del material de
alimentación lo suficiente para permitir que el desorbente
sea separado fácilmente de la mezcla del desorbente con
cualquiera de los componentes del material de alimentación,
por simple destilación. Por ejemplo, cuando se separan para
finas normales de hidrocarburos cíclicos o de cadena rami-
ficada, o hidrocarburos de menos de 4 átomos de carbono de
hidrocarburos de mayor peso molecular, el desorbente es,



de forma adecuada, un hidrocarburo normal que tiene uno o dos átomos de carbono menos o más que el componente sorbato del material de alimentación, y preferiblemente es un hidrocarburo normal que tiene al menos un átomo de carbono menos, por molécula, que el componente de menor peso molecular del material de alimentación.

El sorbato, de mayor peso molecular, es desplazado del sorbente durante la etapa de desorción, principalmente en virtud del gran exceso molar de desorbente en y al rededor de las partículas de sorbente gastado. El resultante efecto de acción de masas, a medida que el desorbente fluye en contracorriente por la zona de desorción, contra la corriente ascendente de desorbente nuevo, efectúa eficazmente el deseado desplazamiento del sorbato por el desorbente, a la mezcla fluida resultante. El caudal de desorbente en la entrada de la zona de desorción se mantiene en un valor al menos suficiente para desplazar todo el componente sorbato que está sobre o en el sorbente gastado, preferiblemente a velocidad suficiente para proporcionar al menos 1,5 volúmenes de desorbente por volumen de componente sorbato del material de alimentación, y más preferiblemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 8,5 volúmenes de desorbente por volumen de sorbato del material de alimentación. En general, los caudales mínimo y máximo de desorbente, esenciales para conseguir un producto refinado de 95% de pureza y al menos un 90% de recuperación de refinado, dependen de otras variables del procedimiento, incluyendo la cantidad de sorbente (según se determina por la velocidad de avance de las entradas a y salidas de la columna de separación) y el caudal de material de alimen-



tación a la zona de sorción.

A medida que el desorbente fluya por la zona de desorción tiene lugar el desplazamiento o desorción del sorbato, a la corriente de desorbente, y, en general, la retención de desorbente dentro de la estructura de las partículas de sorbente. Así, a medida que la mezcla de sorbato y desorbente continúa fluyendo aguas abajo, a los lechos 8' y eventualmente al 9', la relación entre desorbente y sorbato en la mezcla disminuye hasta que la corriente que entra en el tubo 110 de bajada del lecho 9' está compuesta por una proporción sustancial de sorbato. Una porción de la corriente que contiene sorbato sale del tubo 110 de bajada, por la tubería 111, que está conectada a la lumbrera 10 de salida del cuerpo A de la válvula, fluyendo luego por el canal 127 del obturador B de la válvula, a través de la abertura dispuesta en el miembro 119 de reparto, y pasa por la tubería 128 a un receptor de producto sorbato. El flujo de la corriente de sorbato que sale del procedimiento está controlado por la válvula 129, que determina el caudal de descarga de sorbato, fluyendo el sorbato restante, como reflujo primario, por el tubo 110 de bajada, hasta el lecho 10', primer lecho de la serie de lechos que constituya la zona de rectificación primaria. El caudal del reflujo primario es otra variable crítica del procedimiento, cuyo control ha hecho factible el funcionamiento del procedimiento para recuperar corrientes de producto sustancialmente puro, en rendimientos que se aproximan mucho a la separación completa de la mezcla de material de alimentación, y constituye una parte de la base de la presente invención. La introducción controlada de

338170



la corriente de reflujo primario en el siguiente lecho de
aguas abajo, más allá de la zona de desorción, permite que
los espacios huecos entre las partículas de sorbente de es
te lecho sean barridos, arrastrando el fluido (refinado)
5 que queda en los espacios huecos. En caso contrario, el
residuo de refinado en los espacios huecos permanecería
entre las partículas, y se mezclaría con el producto sor-
bato deseado cuando se cambian las entradas y salidas, con
tamando así a este último producto con la porción de re
10 finado del material de alimentación.

El residuo de refinado en los espacios huecos entre
las partículas de sorbente del lecho 10' es forzado hidros-
táticamente a pasar al lecho 11' de aguas abajo, sustan-
cialmente en forma de "flujo en tapón", debido al relleno
15 compacto de partículas de sorbente. Simultáneamente, el re-
siduo fluido (refinado) de los espacios huecos entre las
partículas de sorbente, en el lecho 11', es forzado a pa-
sar al lecho 12', y el residuo fluido (refinado) de los es-
pacios huecos entre las partículas de sorbente del lecho
20 12' es también forzado simultáneamente a pasar desde el
fondo del lecho 12' al conducto 113 de recirculación, sien-
do luego bombeado por la tubería 115 hasta la parte supe-
rior del lecho nº 1', donde se une al material de alimen-
tación nuevo que entra, cargado por la tubería 104.

Será evidente que cada una de las operaciones antes
descritas tiene lugar de forma sustancialmente simultánea,
a medida que el obturador B de la válvula 116 gira conti-
nuamente en dirección contraria a la de las agujas del re-
loj, y que, al pasar el tiempo, cada lecho se convierte
30 progresivamente en un lecho de más aguas arriba, respecto



a la corriente fluida que fluye continuamente hacia aguas
abajo, respecto al mismo. Se observará que a medida que
cambia continuamente la entrada de alimentación, la salida
de refinado, entrada de desorbente y salida de sorbato cam
5 bian también en la misma porción correspondiente del ciclo
total, y a medida que cambian estos puntos cambia también
la composición de la corriente fluida en diferentes puntos,
y la composición de los lechos sorbentes, ocupando el com
ponente refinado los espacios huecos entre las partículas
10 de sorbente solo en aquellos lechos situados a cualquiera
de los lados de la salida de refinado, en general solo uno,
dos o tres lechos más allá de la salida de refinado. Analo
gamente, el componente sorbato está presente en los poros
del sorbente sólido que ocupa los lechos cuya posición re
15 lativa es de aguas arriba de la salida de refinado. Así,
la corriente fluida que llega al lecho que es la salida de
refinado, en el punto de descarga de refinado, que cambia
continuamente, es componente refinado esencialmente puro,
mezclado con desorbente, y la corriente fluida que llega
20 al lecho que es la salida de sorbato (que también es un
punto de descarga que cambia continuamente) es sorbato esen
cialmente puro, mezclado con desorbente. Estas corrientes
solo están contaminadas hasta el pequeño grado que resulta
de la corriente de fluido residual que permanece en las tu
25 berías que conducen desde la columna de puesta en contacto
a la lumbrera de la válvula de un ciclo anterior de opera
ción. Sin embargo, esta fuente de contaminación se puede
eliminar si se suministra a la válvula una quinta corrien
te de entrada, y se dispone un canal en el obturador de la
30 válvula, en el sentido de las agujas del reloj desde el



canal de material de alimentación, para quitar el material de alimentación de las tuberías y equipo que llevaron la última vez material de alimentación.

5 El caudal de fluido en la columna 101 se ajusta para proporcionar la máxima velocidad de carga que sea consistente con la manutención de condiciones de lecho fijo, que depende de que se utilice un contacto con fase gaseosa o fase líquida, y también del tamaño de las partículas de sorbente y del grado de relleno de sorbente en los confines del lecho de sorbente. El tamaño de éste puede variar desde polvos finamente divididos (partículas de hasta 149 micras de tamaño, preferiblemente no menores de aproximadamente 297 micras de tamaño) hasta partículas granulares relativamente grandes, preferiblemente no mayores de aproximadamente 6 mm de tamaño. Cuando se utilizan materiales de alimentación y desorbentes gaseosos, la velocidad de carga no debe exceder, preferiblemente, de aproximadamente 3 volúmenes de material de alimentación por volumen de sorbente por minuto. Los caudales preferidos están comprendidos entre aproximadamente 0,1 a 1 y aproximadamente 1,5 a 1 volúmenes de alimentación por volumen de sorbente por minuto. Cuando se utilizan condiciones de contacto en fase líquida, la velocidad de carga de material de alimentación no es mayor, deseablemente, que aproximadamente 1,5 volúmenes de alimentación por volumen de sorbente por minuto, y más deseablemente es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 volúmenes de alimentación por volumen de sorbente por minuto. Desde luego, estos caudales dependen del tamaño de las partículas de sorbente, de la profundidad y anchura de los lechos de sorbente, y de otros factores que

338170



dependen del diseño del aparato y de las condiciones del procedimiento.

Las variables del procedimiento implicadas en el presente método de funcionamiento, y que son de importancia crítica en la obtención de la máxima pureza de una de las corrientes de producto (al menos 90%, y más preferiblemente por encima de aproximadamente 95% de concentración), son los caudales de las corrientes de reflujo primario y secundario. La esencia de la invención es el descubrimiento del papel crítico que juegan estos factores en las anteriores especificaciones de producto, ya que la recuperación de uno de los productos, con purezas de al menos 90% de concentración, sólo se consigue manteniendo los caudales de reflujo, tanto primario como secundario, dentro de los intervalos aquí indicados. Así, para hacer máxima la pureza del sorbato, en cualquier etapa dada de la operación el flujo de componente refinado purificado al lecho de aguas arriba de la zona de rectificación secundaria ha de ser, según la invención, de menor volumen que el requerido para reemplazar todo el residuo fluido residente en los espacios huecos entre las partículas de sorbante, antes del siguiente cambio de las entradas y salidas de fluido, a y de los lechos fijos de la columna de separación. Además, el flujo de reflujo primario ha de ser mayor que el volumen requerido para reemplazar todo el residuo fluido residente en los espacios huecos del lecho de aguas arriba de la zona de rectificación primaria. Como alternativa, si se desea hacer máxima la pureza de refinado, el flujo de componente refinado purificado al lecho de aguas arriba de la zona de rectificación secundaria ha de ser, según la invención, de mayor



volumen que el requerido para reemplazar todo el residuo fluido residente en los espacios huecos entre las partículas de sorbente, antes del siguiente cambio de las entradas y salidas de fluido, a y de los lechos fijos de la columna de separación. Además, el flujo de reflujo primario ha de ser menor que el volumen requerido para reemplazar todo el residuo fluido residente en los espacios huecos del lecho de aguas arriba de la zona de rectificación primaria.

Para hacer máxima la pureza del sorbato son adecuados los flujos de reflujo secundario de aproximadamente 80% a menos del 100% del volumen acumulado de los espacios huecos y de reflujo primario de más del 100% a aproximadamente 140% del volumen acumulado de los espacios huecos. Así, la zona de rectificación secundaria está en estado de sub-reflujo, mientras que la zona de rectificación primaria está en estado de super-reflujo. Aunque hay una pequeña disminución del rendimiento de recuperación de sorbato del material de alimentación, de todas formas hay un refuerzo de la pureza del sorbato. Hay muchos ejemplos en los que se necesita recuperar un sorbato de gran pureza, aunque se sacrifique el rendimiento. Tal caso es la producción de parafinas normales del intervalo de átomos de carbono de C_{10} a C_{14} (que son muy adecuadas para ser unidas a un grupo arilo, para formar la parte hidrófuga de detergentes biodegradables, tal como alcohilsulfonatos lineales). El uso de hidrocarburos muy ramificados en el intervalo de C_{10} a C_{14} produce detergentes que tienen una resistencia reforzada a la biodegradabilidad, y producen una formación de espuma estable en los rios y corrientes,

338170



incluso pequeñas concentraciones de parafinas normales en
gasolinas producen una disminución sustancial del índice
de octano. Si se emplean aluminosilicatos metálicos como
sorbentes, en el procedimiento de la invención, mientras
5 se mantiene la zona de rectificación secundaria en estado
de super-reflujo, y la zona de rectificación primaria en
estado de sub-reflujo, se produce finalmente un refinado
que tiene alto índice de octano y sustancialmente ninguna
parafina normal.

10 Cuando un lecho se encuentra en estado de sub-reflujo,
ello significa que el volumen de reflujo que entra en
dicho lecho es menor que el volumen acumulado de espacios
huecos entre las partículas de sorbente de dicho lecho.
Análogamente, cuando un lecho se encuentra en estado de
15 super-reflujo, ello significa que el volumen de reflujo
que entra en el lecho es mayor que el volumen acumulado
de espacios huecos entre las partículas de este último
lecho. Para ilustrarlo más, si la zona de rectificación
secundaria se encuentra en estado de sub-reflujo, a medi-
20 da que el frente fluido que representa la demarcación en-
tre el fluido desorbente, que ocupa los espacios huecos
del lecho siguiente, aguas abajo de la salida de refina-
do, y la corriente de reflujo secundario, que entra desde
el lecho siguiente de aguas arriba, avanza a la zona de
25 rectificación secundaria, a una velocidad que está deca-
lada respecto a los sucesivos avances de las entradas y
salidas de fluido, el frente no llega nunca a alcanzar
del todo el fondo del lecho, antes de que las entradas y
salidas sean avanzadas a los siguientes lechos de aguas
30 abajo. Así, la corriente de reflujo secundario, que con-



5 tiene algo de refinado, no entrará nunca directamente en contacto con el desorbente que entra, ni entra, por tanto, en la zona de desorción, evitando así que entre refinado en la zona de desorción y contamine el producto sorbato.

10 Análogamente, si la zona de rectificación primaria se encuentra en estado de super-reflujo, el correspondiente frente de fluido avanza a la zona de rectificación primaria a velocidad tal que se anticipa a los sucesivos avances de las entradas y salidas de fluido, y el frente siempre llega y pasa del fondo del lecho de aguas abajo, antes de que las entradas y salidas sean avanzadas a los siguientes lechos de aguas abajo. Por tanto, cuando las 15 entradas y salidas son avanzadas aguas abajo, la salina que lleva el sorbato desde la columna de puesta en contacto descargará sorbato no contaminado, en el momento en que se descargue fluido del siguiente lecho de aguas abajo. El mantenimiento conjunto de la zona de rectificación secundaria en estado de sub-reflujo y de la zona de rectificación primaria en estado de super-reflujo es lo que permite producir una corriente de producto sorbato de pureza reforzada. 20

25 El procedimiento de la invención es hecho funcionar bajo condiciones de temperatura, presión, y otras condiciones del procedimiento, que dependen del material de alimentación concretamente implicado, del sorbente o adsorbente concretamente utilizado en las zonas de contacto, y de la pureza requerida para los productos. Por ejemplo, en un procedimiento para separar compuestos normales 30 e isoparafínicos, o normales y cíclicos, el procedimiento

338170



se efectuará, más deseablemente, en fase gaseosa cuando los componentes del material de alimentación contienen menos de aproximadamente 5 átomos de carbono por molécula, y preferiblemente en fase líquida para compuestos de mayor peso molecular; por lo demás, la presión requerida para mantener al fluido en fase líquida puede hacerse excesiva. Para funcionar en fase gaseosa, la temperatura de procedimiento adecuada puede variar entre aproximadamente 60 y aproximadamente 300°C, y las presiones pueden estar comprendidas entre sustancialmente la atmosférica y 10 atm, o más. Las condiciones típicas en fase líquida son, por ejemplo, temperaturas de 0 a 200°C, y presiones de la atmosférica a 30 atm, o más, según el material de carga. En una separación típica, tal como la separación de una mezcla de hidrocarburos aromáticos y parafinas alifáticas que contienen al menos 6 átomos de carbono por molécula, utilizando gel de sílice como adsorbente, la operación se puede efectuar en estado de fase gaseosa o líquida, a temperaturas de aproximadamente 30 a aproximadamente 250°C, y a presiones desde sustancialmente la atmosférica hasta 10 atm, o más.

La invención se ilustra más, respecto a varias de sus realizaciones específicas que se refieren a las condiciones del procedimiento, sorbente sólido, material de alimentación ilustrativo, y un desorbente ilustrativo, en los ejemplo siguientes.

Ejemplo 1

El procedimiento de la presente invención, tal como se aplica a un flujo de procedimiento en lecho fluido, se

338170



5 ilustra en la siguiente serie de experiencias comparati-
vas para separar una mezola, consistente en 30% en peso
de n-hexano y 70% en peso de isómeros de hexano de cadena
ramificada, cargándose el mismo material de alimentación
en todas las experiencias, con fines de comparación. Uno
de los productos del procedimiento es una corriente con-
sistente en concentrado de n-hexano (que contiene al me-
nos 95% en peso de n-hexano), y una segunda corriente de
10 producto, de isómeros C₆ de cadena ramificada, esencialmen-
ta exentos de n-hexano, que puede ser el producto final
del procedimiento, por ejemplo cuando el objetivo es un
combustible para motores que tenga alto índice de octano.
El sorbente se mantuvo, en cada una de las zonas de pue-
ta en contacto, en forma de una serie de lechos fijos en
15 los que las entradas y salidas de cada uno de los lechos
fueron cambiadas mientras se mantenía el sorbente en la
serie de lechos fijos adyacentes, proporcionando así, en
efecto, un procedimiento que simula un lecho móvil.

En el aparato utilizado en la serie de experiencias
20 se incluían cuatro columnas verticales, de aproximadamen-
te 2,4 m de altura y 8,9 cm de diámetro, conteniendo cada
columna seis cámaras individuales de puesta en contacto,
de igual tamaño, interconectadas en serie por conductos
de transmisión de fluidos, estando conectado el fondo de
25 una columna, por uno de tales conductos, a la parte supe-
rior de la siguiente columna adyacente, en serie. Cada
una de las seis cámaras de cada columna es un cilindro
de aproximadamente 35,6 cm de longitud, que tiene una cu-
bierta de forma cónica en cada extremo, con un tupo de
30 2,5 cm en forma de accesorio en T, que conecta el cono del



fondo de una cámara con el cono de la parte superior de la siguiente cámara subadyacente, proporcionando así cuatro columnas que comprenden una serie de seis cámaras apiladas en cada columna, a través de las cuales se puede hacer circular una corriente de fluido, en sentido ascendente, desde la cámara del fondo, a través de las cámaras subadyacentes. Los accesorios de tubo en T que se encuentran entre cada cámara están conectados a tuberías exteriores, por las que se pueden introducir en el flujo del procedimiento, o retirar del mismo, según se desee, unas corrientes de fluido independientes. Una bomba situada en la parte superior de la columna nº 1 (la primera columna de la serie) transfiere al menos una porción del líquido que sale de la parte superior de tal columna, al fondo de la columna nº 4 de la serie, a presión de 0,6 atm manom., presión suficiente para forzar a la corriente de líquido para que ascienda por la serie de cámaras de las cuatro columnas conectadas en serie, proporcionando en efecto un flujo en contracorriente a través de la serie de 24 lechos fijos de sorbente sólido, en las cuatro columnas. Cada una de las cuatro columnas verticales está encerrada dentro de un cuerpo, por el cual se hace circular aire a una temperatura constante de 95°C, para mantener a la misma temperatura a todas las secciones del aparato, y a las corrientes de fluido.

Las partículas de sorbente sólido utilizado en las siguientes experiencias son tamices moleculares, en forma de partículas de aluminosilicato cálcico, empaquetadas en cada uno de los 24 lechos de contacto conectados en serie, conteniendo cada lecho aproximadamente 1755 cm³ de

338170



tamices moleculares de tamaño tal que el 90% en peso pasa por un tamiz de 2,79 mm de abertura, pero el 5% es retenido en un tamiz de 2,36 mm de abertura.

Los accesorios de tubo en forma de T, que conectan a las cámaras adyacentes, tienen un diámetro interior transversal de aproximadamente 0,63 cm, proporcionando el tallo del accesorio en T un brazo lateral por el que se puede retirar o introducir en los lechos una corriente de fluido, según en cuál etapa del ciclo del procedimiento esté trabajando la columna. Los brazos laterales de cada uno de los conductos de conexión están conectados, a su vez, mediante una tubería, a una válvula de lumbreras múltiples, de diseño y construcción especiales, para permitir el control del flujo de material de alimentación y desorbente a las cámaras, y también para controlar el flujo de las corrientes de reflujo primario y secundario, corriente de producto sorbato, y corriente de producto refinado, desde la columna. La válvula contiene un obturador que gira a velocidad constante y continua, cambiando así regular y continuamente las lumbreras de entrada y salida para los lechos concretamente implicados, según un programa previamente determinado. Los caudales de las corrientes que van a y vienen de las diversas secciones en funcionamiento del procedimiento, se pueden variar así a voluntad, como es requerido en la siguiente investigación de las variables del procedimiento.

Las cuatro zonas dispuestas en serie, cada una de las cuales contiene seis lechos, se disponen en el orden siguiente, respecto a su función: zona I de sorción, IV de rectificación secundaria, III de desorción, y II de reo



5 tificación primaria. Dado que el procedimiento es cíclico, y que los lechos de sorbente son estacionarios, una serie de seis lechos que desempeñan una función en cualquier instante dado, desempeñan subsiguientemente otra función, en un instante posterior dado, dependiendo de la velocidad de rotación de la válvula central distribuidora.

10 En un instante dado del flujo del procedimiento, en el que el material de alimentación entra en el fondo de la columna 1, que contiene los lechos nº 1 a 6, por ejemplo, la válvula central distribuidora dirige la corriente de material de carga al brazo lateral del accesorio de tubo en T que está debajo del lecho nº 6 (es decir, numerando desde la parte superior de la columna 1), abre el brazo lateral del accesorio en T que está por encima del lecho nº 1 (es decir, seis lechos aguas abajo desde el lecho en que entra el material de alimentación), por el que se descarga una corriente efluente de refinado y desorbente mezclados, abre el brazo lateral del accesorio en T que está debajo del lecho nº 12 (es decir, 10 lechos aguas abajo desde el lecho en que entra el material de alimentación), por el que se descarga una corriente de producto sorbato, abre el brazo lateral del accesorio en T que está debajo del lecho nº 10 (doce lechos aguas abajo desde el lecho en que entra el material de alimentación), para admitir desorbente en la columna, y mantiene simultáneamente en posición cerrada a los brazos laterales de los accesorios en T que están por debajo de todos los demás lechos de la serie. Las válvulas de las tuberías de descarga de productos refinado y sorbato se fijan de forma que controlen el caudal de descarga de productos sorbato y refinado, que

5

10

15

20

25

30

338170



simultáneamente determina el caudal de las corrientes de
reflujo secundario y primario a los siguientes techos de
aguas abajo, conectados en serie a los techos de los que
se descargan las corrientes de sorbato y refinado. Los
caudales de reflujo son variados, como se indica más aue-
lante, para determinar el efecto de sus caudales sobre
las purezas y rendimientos de producto.

El material de alimentación hidrocarbonado líquido,
a la temperatura de 95°C antes indicada, y a una presión
de aproximadamente 6,8 atm manom., se carga por los bra-
zos laterales de los accesorios en T que están en el fondo
del techo nº 6, uniéndose a una corriente hidrocarbonada
líquida que circula internamente, que asciende desde el te-
cho nº 7 de la columna 2 al techo nº 6 del fondo de la co-
lumna 1. Simultáneamente, a medida que el material de ali-
mentación entra en la columna por la lumbrera de entrada
del techo nº 6, la válvula distribuidora de fluido dete-
ne el flujo de fluido exterior a 0 de los techos 1 a 5,
que están aguas abajo del techo nº 6. Dado que las salidas
y entradas exteriores proporcionadas por los brazos late-
rales de los conductos de unión en T, que conectan a cada
una de las cámaras, son cerradas por la válvula de distri-
bución, la corriente de fluido continúa ascendiendo por la
serie de seis techos superadyacentes, por encima de la en-
trada al techo nº 6, hacia el techo nº 1. En el mismo ins-
tante en que el material de alimentación es introducido en
el techo nº 6, la unión en T que está encima del techo nº
1 (en la parte superior de la columna 1) se mantiene en po-
sición abierta, mediante la válvula distribuidora de fluid-
o, para permitir la descarga de una mezcla de refinado y

338170



5 desorbente, retirada en cantidad que se indica más adelante. Esta corriente se divide en dos porciones, una de las cuales, con caudal que se indica más adelante, se descarga del flujo del procedimiento, a una columna de fraccionamiento exterior, para separar unas cabezas que comprenden desorbente (que luego es recirculado), de un producto refinado (colas) que comprende isómeros de isohexano. La segunda porción, que en el ciclo de operación que se está considerando se utiliza como corriente de reflujo a la zona de rectificación secundaria del procedimiento, es transferida en diversas cantidades, especificadas más adelante como una de las variables del procedimiento de la invención, a una tubería de recirculación, y bombeada a una presión de 7,46 atm manom. al fondo del lecho nº 24 (columna nº 4), donde se efectúa la función de rectificación secundaria del procedimiento, ascendiendo luego por el lecho nº 24, y por los lechos 23 a 19 superadyacentes, de aguas abajo, como se describe más adelante de forma más completa.

20 En el mismo instante en que la entrada de material de alimentación al lecho nº 6 está en posición abierta, y la salida de refinado del lecho nº 1 está en posición abierta, las uniones en T que están debajo de los cinco lechos siguientes de aguas arriba (es decir, los lechos 7 a 11 de la columna 2) son cerradas por la válvula central distribuidora de fluido. Más aguas arriba (es decir, aguas arriba respecto al fluido que luego fluirá al lecho 6-1), el brazo lateral de la unión en T que está debajo del lecho nº 18, en el fondo de la columna 3, se abre para admitir una corriente de desorbente que comprende n-butano líquido, cargado en cantidad que se especifica más adelante.

25-4-67



En el mismo instante en que se abren las entradas y salidas de los lechos nº 6, 18 y 24, antes mencionadas, la válvula central mantiene también cerrados a los brazos laterales de las uniones en T que están debajo de los cinco lechos de aguas abajo, que están por encima del lecho nº 18 (es decir, los lechos 17 a 13 de la columna 3). El desorbente así introducido en la corriente de fluido en circulación, que asciende por la unión en T que está debajo del lecho nº 18, fluye aguas abajo a través de los lechos 18 a 13, desorbiendo de los tamices moleculares al n-hexano previamente sorbido. Dado que las llaverosas de salida exteriores de los lechos 18 a 13 (en dirección de aguas abajo) son cerrados en virtud de la operación de la válvula central distribuidora, la corriente de hidrocarburo que comprende una mezcla del desorbente n-butano y n-hexano desorbido fluye en contracorriente respecto al flujo simulado de sorbente que es mantenido en la serie de lechos fijos, desorbiendo su componente n-butano al n-hexano de los tamices "gastados", haciéndole pasar a la corriente hidrocarbonada ascendente, hasta que se llega al brazo lateral de la unión en T que conecta a los lechos 12 y 13. Este último brazo lateral es mantenido en posición abierta mediante la válvula central distribuidora, para permitir que salga del procedimiento una porción de la corriente hidrocarbonada ascendente, que comprende una mezcla del desorbente n-butano y n-hexano como producto sorbato. El caudal de esta última corriente es fijado en diversos valores, en las experiencias siguientes, para determinar el efecto del caudal de reflujó primario (controlado por el caudal de descarga de sorbato), como una



de las condiciones de procedimiento del presente procedimiento de separación. La porción de la corriente ascendente que se descarga por la salida de sorbato es cargada en una columna de destilación exterior, donde se destila de la mezcla el n-butano, como cabezas, y se recupera n-hexano como colas del aparato.

La cantidad de descarga de mezcla sorbato-desorbente está controlada, mediante la válvula central distribuidora de forma tal que una porción de la corriente fluida ascendente, que fluye por la unión en T que conecta a los lechos 12 y 13, continúa ascendiendo hasta el lecho 12, para proporcionar una corriente de reflujo primario en los lechos 12 a 7. Los brazos laterales de las uniones en T que conectan a los lechos, aguas abajo del lecho 18, al lecho 13 de la columna 3, se mantienen en posición cerrada mediante la válvula central, asegurando así el flujo de la corriente hidrocarbonada en dirección aguas abajo.

Los lechos sorbentes 24 a 19, inclusive, todos los cuales están contenidos en la columna 4, constituyen la zona de rectificación secundaria del flujo del procedimiento a través de la cual se deja ascender el reflujo, derivado de la corriente de refinado retirada del lecho nº 1, para desplazar al desorbente de los espacios huecos entre las partículas de sorbente, en los lechos 24 a 19. El desorbente así desplazado de los huecos asciende desde el lecho 24 al 19, y luego desde el 19 ascendiendo al lecho 13, ocupando después el componente refinado de la corriente de reflujo los espacios huecos entre las partículas de sorbente.

Se ha de dar énfasis al hecho de que los flujos de corrientes de entrada y de salida son determinados automá-



ticamente por el diseño de la válvula central distribuido
ra, y que tales corrientes fluyen continua y simultánea-
mente. El obturador de la válvula central gira a una velo-
cidad que proporciona los flujos indicados durante un lap-
so de tiempo previamente determinado, según está prescri-
to por las variables del procedimiento. A medida que gira
el obturador de la válvula, las lumbreras de la válvula,
que se abren a las tuberías que se conectan a las uniones
en T que están debajo de los lecnos nº 23, 9, 11 y 17, son
abiertas gradualmente, al tiempo que las lumbreras de las
tuberías que se conectan a las uniones en T que están de-
bajo de los lecnos 24 (es decir, encima del lecono nº 1),
6, 12 y 16 son cerradas gradualmente, teniendo así las co-
rrientes que fluyen continuamente unas salidas y entradas
para alojar las corrientes en flujo ininterumpido, a me-
dida que las entradas y salidas son cambiadas en dirección
de flujo aguas abajo.

Al cambiar así las tuberías de entrada y de salida,
a y de los lecnos, simultáneamente, de forma equidistante
y en la misma dirección que la corriente de fluido que flu-
ye a través de la serie de lecnos, se consigue un verdade-
ro efecto de contracorriente. Es decir, las corrientes de
desorbente y material de alimentación, en efecto, ascien-
den contra sorbente sólido estacionario, lo que es equiva-
lente a que descienda el sólido contra una corriente de
fluido que fluye, introducida por entradas estacionarias.
Aunque los cambios de las entradas de alimentación y desor-
bente, y de las salidas de sorbato y refinado, son conti-
nuos, cada uno de los lecnos permanece en funcionamiento
durante un período medio continuo de tiempo, especificado



más adelante como variable del procedimiento, pero a velocidad tal que proporcionará una relación entre tamiz molecular y material de alimentación de magnitud suficiente para sorber sustancialmente todos los componentes normales de la alimentación suministrada al procedimiento, y proporcionar el rendimiento requerido de productos sorbato y refinado, en su grado de pureza.

Lo que sigue es un informe sobre los datos de varias experiencias, en las que se variaron las condiciones del procedimiento para determinar los caudales mínimos de las corrientes de material de alimentación y desorbente para proporcionar las separaciones anteriores y unas purezas de productos del 95% en peso de isohexano refinado, y 90% en peso de n-hexano sorbato, con recuperaciones del orden indicado.

A. Se cargó material de alimentación, en cantidad de 3,79 litros/hora, en el lecho nº 6, y desorbente (n-butano líquido), en cantidad de 5,69 litros/hora, en el lecho nº 18 de aguas abajo. Del lecho nº 1 se descargó un efluente refinado, consistente en 70% en peso de C_6 y 30% en peso de C_4 , que se cargó en una columna de fraccionamiento rellena de cuerpos cerámicos en forma de montura de 0,64 cm, en la que se destiló C_4 por la cabeza, dejando un residuo de destilación consistente exclusivamente en isómeros C_6 . El análisis infrarrojo de este último producto "refinado" indica que contiene 4,1% en peso de n-hexano, y 95,9% en peso de hexanos de cadena ramificada.

Los lechos estuvieron en funcionamiento durante 2,5 min cada uno, por término medio, completándose en



aproximadamente 1 hora el ciclo de 24 lechos.

5 Por la salida de la unión en T que está encima del lecho nº 13 se descargó una corriente de sorbato, de 5,69 litros/hora, consistente en 20% en peso de hidrocarburos C_6 y 80% en peso de n-butano, descargándose así la corriente de sorbato en igual cantidad que el caudal de desorbente a la columna. El desorbente C_4 fué separado por destilación fraccionada de la corriente de sorbato, en una columna de destilación independiente, siendo recuperado como cabezas de ella. Por análisis infrarrojo, se analizó en 10 cada experiencia el contenido de n-hexano en el residuo de sorbato C_6 , indicándose la composición más adelante, en la tabulación de los resultados.

15 El conducto de efluente desde la parte superior del lecho nº 1 (columna 1) está conectado por una tubería permanente con el fondo del lecho nº 24 (columna 4), por una bomba que eleva la presión de la corriente así recirculada, desde la atmosférica hasta aproximadamente 6,8 atm manom., a la entrada del lecho nº 24.

20 La porción de la corriente descargada del efluente del lecho nº 1, para fines de recirculación, está determinada directamente por los caudales de descarga de refinado, descarga de sorbato, material de alimentación cargado y desorbente cargado, estando controladas las cantidades 25 de estas últimas corrientes para proporcionar una corriente de recirculación de refinado (reflujo secundario) de volumen suficiente para desplazar al líquido que ocupa los espacios huecos entre las partículas de sorbente, pasando las lumbreras de entrada y salida de la columna, en 30 virtud del cambio de los puntos de entrada y salida de la

338170



columna, en relación a los lechos de partículas de tamiz. La anterior relación entre caudal de recirculación y espacios huecos proporciona el suficiente refinado, en el lecho 24, para desplazar desorbente de los espacios huecos entre las partículas, con un reflujo consistente en la mezcla, antes indicada, de refinado y desorbente, aproximadamente a la misma velocidad que la velocidad a que pasan por el lecho sorbente las salidas y entradas de influente y efluente.

5

10 Para el aparato presente, los lechos, como se ha indicado antes, están rellenos de partículas de tamiz que proporcionan un lecho que contiene aproximadamente $0,60 \text{ m}^3$ de huecos por m^3 de volumen global del lecho. Dado que cada lecho contiene un volumen medio de aproximadamente

15 $0,0272 \text{ m}^3$ de partículas de tamiz, y el tiempo de funcionamiento de cada lecho es igual a 2,5 min, los caudales de reflujo de recirculación a la zona de rectificación secundaria y reflujo a la zona de rectificación primaria (ensayados también en cantidades de 80% a 120% del volumen

20 de espacios huecos) son de 566 a 849 litros/min, equivalentes a de 1200 a aproximadamente 1800 litros/hora por m^3 de sorbente. El caudal preferido para la corriente de reflujo secundario (refinado de recirculación) es de 90 a

25 100% del volumen de espacios huecos entre las partículas de sorbente que pasan por la entrada de material de alimentación (caudal volumétrico de 1335 a aproximadamente

30 1540 litros/hora/ m^3 de sorbente). Para la corriente de reflujo primario, la cantidad de carga preferida es de 100% a 110% del volumen de espacios huecos entre las partículas de sorbente que pasan por la entrada de material de

338170



alimentación, lo que en el presente aparato, tomando como base el caudal volumétrico, es de 1540 a aproximadamente 1670 litros/hora/m³ de sorbente.

Utilizando las anteriores condiciones del procedimiento, y particularmente una cantidad de reflujo primario y secundario dentro del anterior intervalo preferido, la recuperación de isohexanos (refinado) es de aproximadamente el 98% en peso sobre los isohexanos cargados, consistiendo el producto en más del 95% de isohexanos y menos de 5% en peso de n-hexano.

El efecto que la variación de los caudales de reflujo primario y secundario tiene sobre la pureza (en % en peso) de los productos recuperados sorbato (ordenada Y) y refinado (abscisa X), manteniendo constantes los caudales de desorbente y material de alimentación, se ilustra en la fig. 2 adjunta, que representa los caudales primario (líneas de trazos PR) y secundario (líneas continuas SR) en el intervalo de 80% a 120% del volumen de espacios huecos entre las partículas de sorbente que pasan por la entrada de alimentación en la unidad de tiempo. Los resultados de estos experimentos, representados gráficamente en la fig. 2, indican que cuando ambos caudales de reflujo son el 120% del volumen de espacios huecos en el sorbente, aunque se consigue algo de separación, la pureza de tanto el producto refinado isoparafínico como el producto sorbato de parafina normal es relativamente baja. Cuando el caudal de reflujo primario se mantiene constante a 120%, y el caudal de reflujo secundario es disminuido de 120 a 80% en volumen, calculado sobre los espacios huecos entre las partículas de sorbente que pasan



5 por la entrada de alimentación, en la unidad de tiempo
(pasando desde la intersección de SR = 120, PR = 120 has-
ta la intersección de SR = 80, PR = 120), la pureza del
producto sorbato aumenta hasta que a un 80% de reflujo se
cundario la pureza del producto sorbato es casi 100% en
peso. Análogamente, cuando se mantiene constante el cau-
dal de reflujo secundario (véase línea SR = 120%), y el
caudal de reflujo primario se hace disminuir desde 120% a
100%, la pureza del refinado resultante aumenta desde 61%
10 hasta aproximadamente 97%. Cuando se desean con la máxima
pureza los productos tanto sorbato como refinado, un cau-
dal de reflujo primario de aproximadamente 103%, y un cau-
dal de reflujo secundario de aproximadamente 90% del volu-
men de espacios huecos que pasan por el punto de entrea-
15 de la alimentación, en la unidad de tiempo, son aproxi-
madamente los valores óptimos para tal operación.

20 La circulación simulada de partículas de tamiz mo-
lecular, en contracorriente respecto al flujo de las co-
rrientes hidrocarbonadas, en la columna, se obtiene cam-
biando las lumbreras de entrada y salida de la columna,
simultáneamente y en cambios sustancialmente equidistan-
tes en la dirección del flujo del hidrocarburo (siendo el
efecto como si se cambiasen las partículas de sorbente,
en dirección del flujo aguas abajo, a velocidad equiva-
25 lente). Para simular un flujo de partículas de tamiz mo-
lecular, correspondiente a un caudal de circulación de
sorbato de "L" litros/hora, los puntos de entrada y sali-
da se moverán, en 1 hora, a lo largo de una cantidad de
tamiz que contiene L litros de sorbato. Dado que los ta-
30 mices contienen por término medio aproximadamente 60% en



volumen de espacios huecos, y 12% en volumen de espacio de poros que tienen una capacidad igual para sorber aproximadamente 12% en volumen de sorbato, las lumbreras de entrada y salida harán un ciclo completo desde un lecho dado, volviendo al mismo lecho, en:

5

$$\frac{0,12 \times 41,6}{L} = \frac{4,98}{L} \text{ horas}$$

Si se elige una velocidad de circulación de sorbente (tamiz) para proporcionar una relación entre volumen de poros de los tamices y alimentación igual a 0,4, y si se elige arbitrariamente un caudal de alimentación de 6,63 litros/hora, el tiempo para un ciclo completo del cambio de las lumbreras de entrada y salida del aparato sería, por tanto, aproximadamente igual a 1,88 horas $\frac{4,98}{6,63}$ (0,4). Así, para proporcionar un ciclo de 2 horas, que parece estar en el intervalo óptimo, la relación entre sorbato y alimentación debe ser aproximadamente igual a 0,38.

10

15

20

25

30

Utilizando el sorbente anterior, caudales óptimos de reflujos primario y secundario, y fijando el caudal de circulación de tamiz (simulado) en un valor suficiente para proporcionar un volumen acumulado de poros (12% del volumen total de partículas sorbentes) igual a 1,2 veces el volumen del componente hexano normal introducido en el procedimiento como mezcla de material de alimentación, el caudal de desorbente (n-butano) al procedimiento fué variado entre 0,5 y 2,5 veces la cantidad de movimiento de volumen de poros por la columna (es decir, de 0,5 a 2,5 veces el caudal de sorbente multiplicado por 12%), para determinar el efecto independiente del caudal de desorbente sobre la



pureza y tanto por ciento de recuperación de refinado del material de alimentación que contiene 70% en volumen de refinado (isohexano) y 30% en volumen de sorbato (n-hexano). El efecto de variar el caudal de desorbente se indica en la siguiente tabla:

5

Caudal de desorbente (n-butano), volúmenes por volumen de n-C ₆	Pureza de iso-C ₆ , % en peso	Recuperación de iso-C ₆ , % sobre el iso-C ₆ en la alimentación
0,5	78	95
0,8	83	93
1,0	86	91,5
1,5	90	91
2,0	94	90,5
2,5	96	90

10

15

20

Si se aumenta la velocidad de circulación simulada de tamiz, simultáneamente con el aumento de caudal de desorbente, por ejemplo reduciendo la velocidad de carga de material de alimentación al procedimiento, aumentan tanto la pureza como la recuperación de refinado iso-C₆. Así, con un caudal de desorbente igual a 2,0 volúmenes/volumen de n-C₆ cargado como material de alimentación, y con un caudal de circulación de tamiz igual a aproximadamente 1,8 veces el volumen de n-C₆ cargado, la recuperación de refinado aumentó hasta 95% en peso, y el n-C₆ recuperado tiene una pureza del 98% en peso.

25

30

Por las observaciones anteriores es evidente que cuando el desorbente es suministrado al procedimiento en cantidad insuficiente para desplazar todo el componente normal sorbido del material de alimentación, la recuperación del componente sorbato es incompleta, y el n-C₆ retenido en las partículas de tamiz molecular tiende a contaminar a la corriente de refinado descargada del procedi-



miento. A medida que la relación desorbente-sorbato es aumentada y se aproxima a la unidad, se recuperan mayores proporciones de sorbato por la salida de sorbato, y también aumenta la pureza del producto refinado.

5

N O T A

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:

10

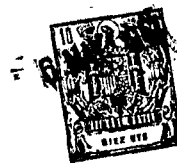
1.- Perfeccionamientos en un procedimiento para separar continuamente, de una mezcla de alimentación de hidrocarburos, al menos un componente sorbato que es retenido selectivamente por un sorbente selectivo, y al menos un componente refinado que es rechazado selectivamente por dicho sorbente selectivo, donde se hace circular continuamente una corriente de fluido a través de una masa alargada de partículas sólidas de dicho sorbente selectivo, la cual comprende al menos cuatro zonas; se introduce dicha mezcla de alimentación en dicha corriente en circulación, y la corriente resultante se pone en contacto con sorbente, en una zona de sorción en la que el sorbente retiene al componente sorbato, al tiempo que rechaza al componente refinado, que entonces ocupa los espacios huecos entre las partículas de sorbente; se descarga de la masa de sorbente una corriente que comprende componente refinado, por un punto situado aguas abajo del punto de introducción de

15

20

25

338170



dicha mezcla de alimentación; se hace pasar una porción de dicho refinado, como reflujo secundario, a la zona de rectificación secundaria, que comprende la sección de sorbente situada inmediatamente aguas abajo del punto de descarga de refinado; se introduce en dicha corriente en circulación, por un punto situado aguas abajo del punto de descarga de refinado, un desorbente que tiene un punto de ebullición que difiere del punto de ebullición de dicho componente sorbato; la corriente mixta resultante se pone en contacto con sorbente gastado, en una zona de desorción, desplazando así el componente sorbato de dicho sorbente gastado; se descarga de la masa de sorbente una corriente que comprende componente sorbato, por un punto situado aguas abajo del punto de introducción de dicho desorbente; se hace pasar una porción de dicho sorbato, como reflujo primario, a la zona de rectificación primaria, que comprende la sección de sorbente situada inmediatamente aguas abajo del punto de descarga de componente sorbato; y los puntos de introducción de mezcla de alimentación y desorbente, y de descarga de sorbato y refinado, son cambiados periódicamente, por igual y simultáneamente, en dirección de aguas abajo en relación a dicha masa de partículas de sorbente; comprendiendo dichos perfeccionamientos: (1) ajustar dicho reflujo primario, para proporcionar un volumen del mismo comprendido entre más del 100% y aproximadamente el 140% del volumen de espacio hueco en la zona de rectificación primaria, y ajustar dicho reflujo secundario, para proporcionar un volumen del mismo comprendido entre aproximadamente 80% y menos del 100% del volumen de espacio hueco en la zona de rectificación secunda-



ria, cuando se desee la pureza óptima del producto sorbato, y (2) ajustar dicho reflujo primario, para proporcionar un volumen del mismo comprendido entre aproximadamente 80% y menos del 100% del volumen de espacio hueco en la zona de rectificación primaria, y ajustar dicho reflujo secundario para proporcionar un volumen del mismo comprendido entre más del 100% y aproximadamente el 140% del volumen de espacio hueco en la zona de rectificación secundaria, cuando se desee la pureza óptima del producto refinado.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados además porque dicho sorbente es un alúmino silicato de metal alcalinotérreo, y dicho sorbato comprende un hidrocarburo normal que contiene al menos 4 átomos de carbono por molécula.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 o 2, caracterizados además porque el desorbente es un hidrocarburo que difiere del componente sorbato de la mezcla de alimentación, en al menos 1 átomo de carbono.

4.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizados además porque el hidrocarburo normal es una parafina normal, y el desorbato contiene 2 átomos de carbono menos que el componente sorbato de menor peso molecular de los de la mezcla hidrocarbonada original.

5.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados además porque el desorbente se carga en cantidad de aproximadamente 1,5 volúmenes de desorbente por volumen de componente sorbato de la mezcla hidrocarbonada original.

338170



5 6.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados además porque el desorbente y la mezcla hidrocarbonada se ponen en contacto con la masa sorbente en fase líquida, y la temperatura del fluido, en todas las etapas, es la misma.

7.- Perfeccionamientos en un procedimiento para separar continuamente de una mezcla de alimentación de hidrocarburos al menos un componente sorbato.

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.

La presente Memoria consta de cuarenta y seis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

6 MAY 1960

Alberto del Ezaburo
Por Poderes

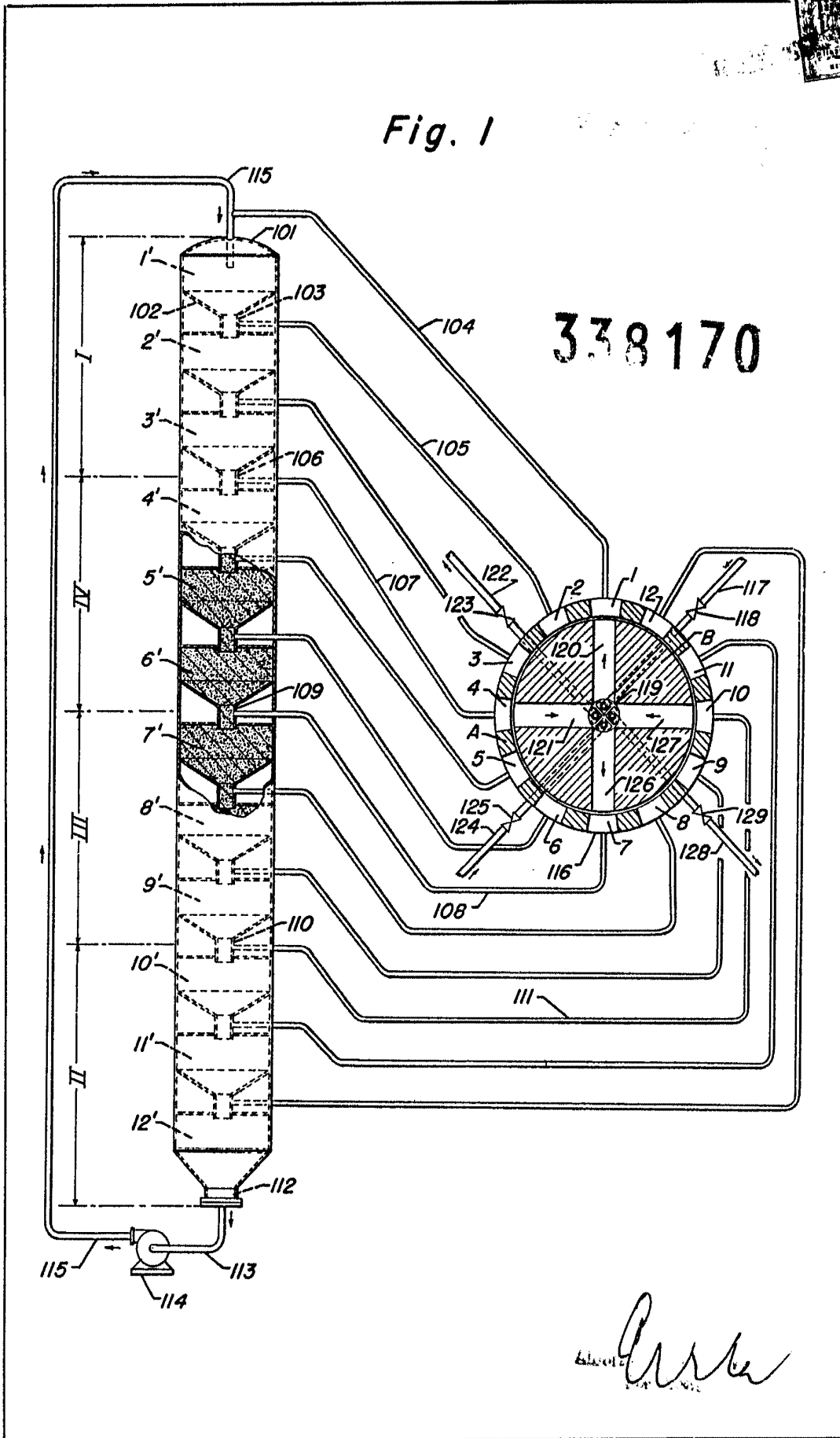


338170



Fig. 1

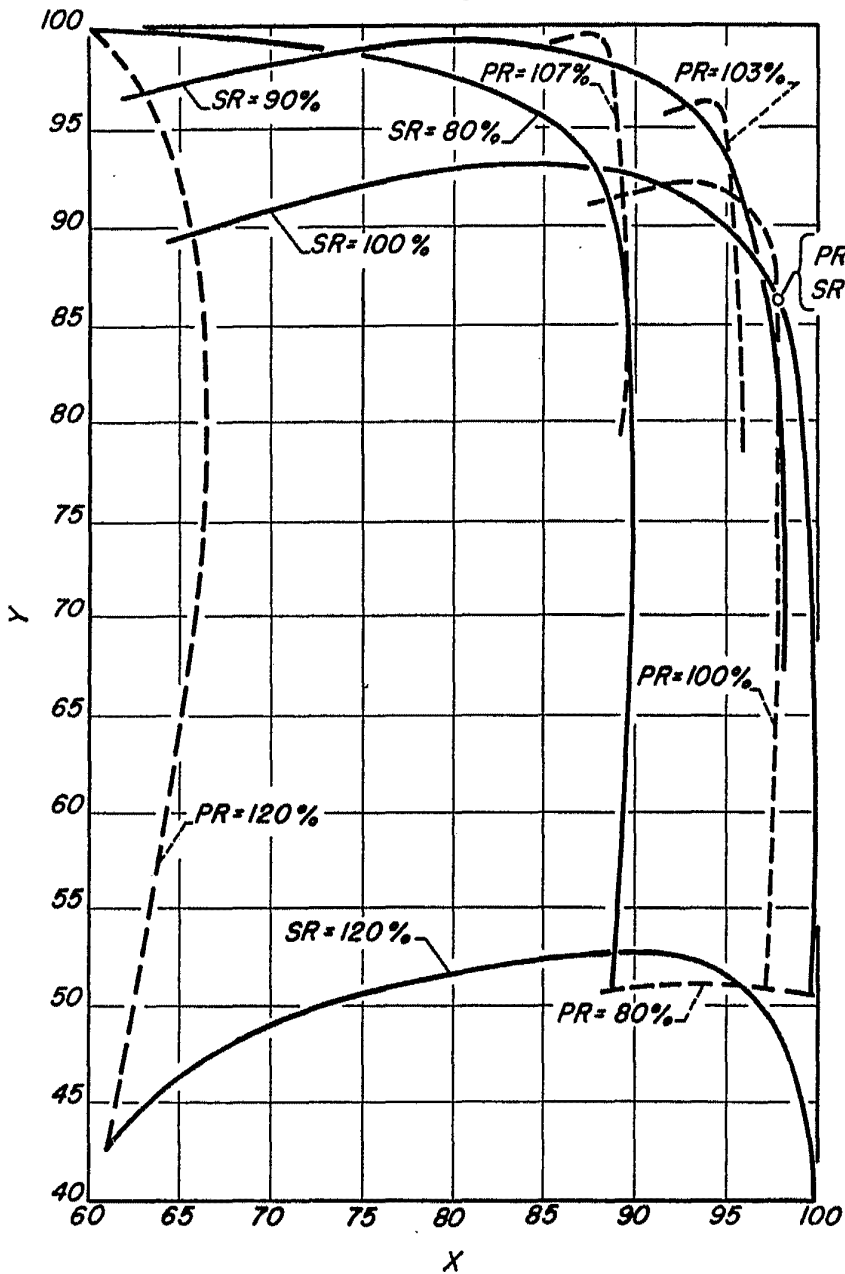
338170



Carroll
Patent Attorney

338170

Fig. 2



Alban *[Signature]*