

P-34.889

OZ-300



#5

339996

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWER-
TUNG.

entidad / ~~denacionalidad~~ suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza.

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION CONTINUA DE
MEZCLAS DE SUSTANCIAS" (Clase Internacional BOLD)



La separación de mezclas de sustancias se puede realizar en muchos casos de la manera mas conveniente, basándose en los diferentes puntos de fusión de los diversos materiales. En este se basan procedimientos de separación desde la masa fundida, tales como por ejemplo la fusión por zonas, la cristalización escalonada y la cristalización en columna.

Todos estos procedimientos muestran muy buenos efectos de separación a escala de laboratorio. Se intentó repetidas veces convertir la cristalización escalonada y la cristalización en columna en un procedimiento a escala técnica. Sin embargo, se presentaron en estos casos dificultades de tipo técnico y de realización del procedimiento. Especialmente en la cristalización en columna se conoce hasta hoy día solo una única realización técnicamente utilizable, a saber el procedimiento que se describe en la patente francesa 1.132.585. Las características esenciales del mismo consisten en lo siguiente.

La mezcla de cristales y líquido es comprimida hacia abajo por medio de un pistón o émbolo que abarca toda la sección transversal de la columna. Las lejías madres fluyen a través de un filtro que se encuentra a mitad de altura de la columna en la envolvente de la columna, mientras que los cristales son transportados hacia abajo en calidad de lecho cristalino. En la parte inferior de la columna se encuentra un calentador que funde los cristales. La cantidad principal es retirada en forma líquida como producto purificado, mientras que la parte restante sube a través del lecho cristalino, para purificar los cristales.

Para las condiciones de circulación y de presión

M 5



de la columna, la porosidad y el comportamiento general del lecho cristalino desempeñan un papel decisivo, y esto determina por lo tanto en medida considerable el funcionamiento de la columna. Una característica esencial de esta forma de realización es la filtración de los cristales desde las lejías madres. Por esta causa se produce una presión en el tubo mediante el dispositivo de pistón o émbolo, ó, en otra realización, mediante una bomba de presión. Esta presión realiza la filtración. Mediante la fusión en la parte inferior de la columna se lava la masa cristalina con masa fundida. Este efecto de lavado es favorecido por una pulsación en la parte inferior de la columna (patente USA.- 2.854.494). La acción de filtración constituye una etapa práctica de cristalización. Es reforzada por el efecto de lavado, de manera que ya no se puede considerar como una única etapa teórica. Este procedimiento y dispositivo no son apropiados, sin embargo, para la separación de cristales mixtos, la cual exige una rectificación múltiple.

En un principio esencialmente más eficaz, que es comparable con la destilación rectificativa en la separación de mezclas de líquidos, se basa la cristalización rectificativa en columna, tal como se describe en el aparato de laboratorio de Schildknecht (Zeitschrift für angewandte Chemie 1961 pag. 612-615). Para que funcione dicho sistema, son necesarias las siguientes condiciones.

1.- Conducción de los cristales en contracorriente con la masa fundida.

339996



2.- Gradiente constante de temperatura a lo largo de la columna.

3.- Intercambio adiabático de calor y de sustancia en la columna.

5 4.- Zona de caldeo en un extremo de la columna y zona de refrigeración, y respectivamente de cristalización, en el otro extremo de la columna.

5.- Incorporación del producto de nueva aportación a la altura apropiada de la columna.

10 6.- La sustancia de mayor punto de fusión es retirada en el extremo mas caliente de la columna y la sustancia de mas bajo punto de fusión es retirada en el extremo más frio de la columna.

15 7.- Reflujo regulable, análogamente a la destilación rectificada.

La cumplimentación de estas condiciones es designada como cristalización rectificativa en columna de varias etapas. Para esto, ya se propusieron los más diversos aparatos. Sin embargo hasta ahora solamente la columna de Schildknecht ha satisfecho todas estas condiciones.

Esto se hace evidente por el hecho de que en este caso se pueden separar sistemas de cristales mixtos, es decir también soluciones sólidas.

25 La columna consiste en lo esencial en dos tubos concéntricos con una espiral metálica, que gira entre los tubos en una ranura anular. Resultan cristales cuando se retira calor de la parte superior de la columna. Estos son recogidos por la espiral y son transportados hacia abajo a través de la columna. La masa

30

339996

fundida de los cristales en la parte inferior de la columna proporciona un líquido, que entra en intercambio en contracorriente con los cristales descendentes. Se introduce lateralmente en la columna producto de nueva aportación, mientras que el producto de más alto punto de fusión es retirado en forma líquida por la parte inferior de la columna y el producto de más bajo punto de fusión es retirado en forma líquida de la parte superior de la columna.

En la biografía de patentes (patentes USA. 2.659761, 2.617.273 y 2.743.996) se describen diversos aparatos, que realizan el transporte de los cristales con ayuda de tornillos sin fin y otros dispositivos, pero generalmente tienen solamente la finalidad de funcionar como refrigerante con rascador, o producen solo un transporte insuficiente de los cristales a través de la masa fundida, o no cumplen las otras condiciones de una correcta cristalización rectificativa en columna de varias etapas.

El aparato de cristalización en columna de Schildknecht no se puede realizar a escala técnica por razones de estabilidad. Por lo tanto, no se puede realizar una conversión de escala. La dificultad consiste en hacer mover a gran escala la fase sólida (cristales) de manera uniforme en contracorriente con relación a la fase líquida (masa fundida), ya que la diferencia de densidades entre ambas fases es muy pequeña, en comparación con la diferencia de densidades en el sistema de vapor y líquido. El movimiento relativo puede ser interpuesto a los cristales prácticamente solo por piezas que

359996



se mueven mecánicamente.

Se ha encontrado ahora, que se pueden transferir a una instalación a gran escala técnica todas las ventajas de la cristalización en columna en su totalidad teniendo lugar el transporte de los materiales sólidos mediante un tornillo sin fin cuyas espiras son susceptibles de ser atravesadas por el líquido que refluye, es decir, que por ejemplo están perforadas o consisten, eventualmente en telas metálicas reforzadas por refuerzos, y forzando simultáneamente a la mezcla de cristales y líquidos a un movimiento de vaivén en el sentido del eje de la columna, para impedir que los cristales giren con el tornillo sin fin. Esta disposición impide también la aparición de corrientes de convección indeseables a causa de los gradientes de temperatura en la columna.

El procedimiento según el invento para la separación continua de mezclas de sustancias por cristalización rectificadas en columnas de varias etapas en contracorriente de cristales y líquido, en una columna, por intercambio de sustancia entre la fase sólida y la líquida, resultando el producto de mayor punto de fusión en la parte inferior de la columna y siendo retirado de la misma resultando el producto de mas bajo punto de fusión en la parte superior de la columna y siendo retirado de la misma está caracterizado porque los cristales son conducidos por un tornillo sin fin rotatorio con espiras perforadas en contracorriente con el líquido hacia la parte inferior de la columna, y porque la mezcla de cristales y líquido es hecha moverse en

339996



vaivén en el sentido del eje de la columna. La columna trabaja sin presión, pero puede ser fabricada de manera estanca, de manera que pueda funcionar bajo presión y, de que sea necesario, se pueda proceder a una protección con gas inerte.

5

Las espiras perforadas del tornillo sin fin, que se ajustan estrechamente a la pared interior de la columna, pueden ser obtenidas creando una pluralidad de perforaciones en las espiras macizas del tornillo sin fin, o constituyendo las espiras apartir de un tejido de tamiz. La abertura de malla del tejido de tamiz, y respectivamente al diámetro y el número de perforaciones deben acomodarse evidentemente al tamaño de los cristales transportados y respectivamente a la mezcla de sustancias que han de ser separadas. Es válido lo mismo para el paso y el número de revoluciones del tornillo sin fin, habiéndose de hacer observar que un número de revoluciones de 0,1 a 300 vueltas por minuto se acomoda prácticamente a todos los casos imaginables. El movimiento de vaivén vertical impuesto a la mezcla de cristales y líquido que tiene de la manera mas conveniente una carrera hasta de 200 mm. y una frecuencia entre 15 y 400 minutos⁻¹. Este movimiento axial puede ser comunicado a la masa cristalina o al tornillo sin fin.

10

15

20

25

En una realización continua del procedimiento según el invento, se obtiene la ventaja de que las sustancias introducidas y retiradas pueden presentarse en estado líquido. La mezcla de sustancias que han de ser separadas, que es introducida en la columna lateralmente en el punto apropiado, puede ser introducida en forma líquida o en forma de una cristalina producida en un dispositivo de refrigeración.

30

339996



Los cristales que resultan en la parte inferior de la columna pueden ser fundidos con un dispositivo de caldeo montado dentro o fuera de la columna. La regulación de las corrientes de producción, de los números de revoluciones, de la presión, de las cantidades de calor y de las temperaturas puede efectuarse de cualquier manera hoy conocida técnicamente, y conveniente.

La figura 1, muestra un dispositivo para la realización del procedimiento según el invento. En la columna 1 gira un tornillo sin fin 8 accionado por el motor 10. A través de la conducción 11 se introduce la mezcla líquida de sustancias en el refrigerador 2, en el cual resulta una masa cristalina, que es incorporada en la columna 1 mediante el dispositivo rascador y transportador movido por el motor 12.

Una parte de la sustancia de más bajo punto de fusión, que resulta en forma líquida en la parte superior de la columna, es retirada por la conducción 3 de la parte superior de la columna y es conducida de vuelta a la parte alta de la columna por medio de la bomba 4 a través de la conducción 14, en calidad de reflujó por el refrigerador con rascador 5 movido por el motor 13. La otra parte de la sustancia de más bajo punto de fusión es retirada por la conducción 15. En la parte inferior de la columna, en la que resultan los cristales de más alto punto de fusión, se encuentra en la cámara de fusión 19 un dispositivo de caldeo 6, que funde los cristales, de manera que una parte de la sustancia de más alto punto de fusión puede ser retirada en forma de líquido a través de la conducción 7 mientras que otra parte asciende en

339996



contracorriente con los cristales. En la cámara de fusión 19 desemboca la conducción 18 llena de líquido, mientras mediante la cual es pistón o émbolo 9, movido por el motor 16 a través del engranaje 17 comunica el contenido de la columna un movimiento de vaivén vertical. La cámara de fusión 19 está dibujada dentro de la columna, pero también puede ser sacada de la columna propiamente dicha, siempre que sea necesario, y puede ser dispuesta separadamente en el exterior. Como refrigeradores 2 y 5 se puede adoptar en lugar del refrigerante con rascador cualquier otro tipo conveniente de productores de cristales. Los instrumentos de medición y regulación no están dibujados en la figura y se escogen según las necesidades entre tipos técnicamente conocidos.

Para sistemas en los que los cristales muestran una densidad menor que la masa fundida, por ejemplo sistemas de agua y hielo, se puede utilizar también la columna por variación del sentido de transporte del tornillo sin fin y por permutación entre el calentador y el refrigerador.

Ejemplo 1.- Una caprolactama bruta, que está caracterizada por los valores cualitativos siguientes: índice de permanganato: menor de 200: índice de bases volátiles = 0,64 e índice APHA mayor de 100, es purificada en la columna de cristalización de acuerdo con el invento.

En el tubo de columna 1, lleno de masa cristalina y mantenido adiabáticamente a una temperatura de 65°C y que contiene 4000 partes en volumen se introducen 1000 partes en peso por hora de caprolactama, después de cris-

talización parcial en el refrigerante con rascador 2.

El número de revoluciones del tornillo sin fin es de 10
 revoluciones por minuto y la frecuencia del movimiento de
 vaivén axial de la masa es de 100 por minuto. A través
 5 de la conducción 3 se retiran en forma líquida 6000 partes
 en peso por hora de producto de mas bajo punto de
 fusión, de las cuales 5900 partes en peso son transporta-
 das de vuelta, en calidad de reflujo, a parte superior
 de la columna por medio de la bomba 4 después de crista-
 lización parcial. En la cámara de fusión 19 son fundidos
 10 los cristales transportados hacia abajo. De este producto
 de más alto punto de fusión se retiran por la conducción
 7 de la columna 900 partes en peso por hora. Esta capro-
 lactama purificada de esta manera tiene entonces un ín-
 dice de permanganato de 14,000, un índice de bases volá-
 tiles de 0,03 y un índice APHA de 2. El punto de fusión
 es de 69,5°C.

La determinación del índice de permanganato se
 realizó de manera conocida midiendo el tiempo en segundos
 20 que se necesitaba para colocar 1 ml. de solución 1/100
 de $KMnO_4$ mezclada con 100 ml de solución acuosa de lacta-
 ma al 1% hasta el tono de color de una cantidad igual
 de solución de comparación. La solución de comparación se
 preparaba disolviendo 3 g de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ y 2 g de $CuSO_4 \cdot$
 25 $5H_2O$ en 1 litro de agua.

El índice de bases volátiles determinó desti-
 lando, desde una solución de 20 g de lactama en 200 ml.
 de NaOH 1 N, 100 ml de H_2O en un colector de cabezas car-
 gado con ácido N/10. El consumo en ml de ácido n/10, de-
 30 terminó por valoración por retorno, y equivalente a las

339996

bases que han pasado en la destilación constituye el índice de bases volátiles.

5 El índice APHA es determinado por comparación de una solución acuosa de lactama al 40% con la serie de diluciones de una solución normalizada. La solución normalizada contiene 1,245 g de cloroplatinato de potasio (K_2PtCl_6) y 1 g de cloruro de cobalto el 1 litro de agua, y corresponde a 500 unidades APHA.

10 Ejemplo 2.- Se purifica fenol con un punto de fusión de 36 a 38°C. según el procedimiento de acuerdo con el invento.

15 Con un número de revoluciones del tornillo sin fin de 10 revoluciones por minuto y una frecuencia de movimiento axial de 100 por minuto, se introducen en la columna 1200 partes por hora de fenol, después de cristalización parcial en el refrigerador con rascador 2.

20 A través de la conducción 3 se retiran 6000 partes en peso por hora de fenol líquido. De éstas se conducen de vuelta a la parte superior de la columna 5850 partes en peso, después de cristalización parcial en el refrigerante con rascador, 5. En la parte inferior de la columna se retiran, por la conducción 7, 1050 partes en peso por hora de fenol. Este fenol es totalmente in-
25 coloro y tiene un punto de fusión de 40,9°C.

30 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 2 de Mayo de 1966, bajo el núm. 6340/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

339996



N O T A

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

5

1.-Procedimiento para la separación continua de mezclas de sustancias por cristalización rectificada en columna de varias etapas en contracorriente entre cristales y líquido en una columna, por intercambio de sustancia entre la fase sólida y líquida, resultando usualmente el producto de mas alto punto de fusión en la parte inferior de la columna y siendo retirado de la misma, y resultando el producto de mas bajo punto de fusión en la parte superior de la columna y siendo retirado de ella, caracterizado, porque los cristales son conducidos hacia la parte inferior de la columna, en contracorriente con la masa fundida, por medio de un tornillo sin fin giratorio con espiras perforadas, y porque la mezcla de cristales y líquido es hecha moverse en vai vén en el sentido del eje de la columna.

10

15

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un tornillo sin fin cuyas espiras consisten en un tejido de tamiz.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un tornillo sin fin cuyas espiras macizas están perforadas con una pluralidad de perforaciones.

25

339996



4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el número de revoluciones del tornillo sin fin es de 0,1 a 300 revoluciones por minuto.

5 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el movimiento de vaivén axial de la masa cristalina tiene una frecuencia de 15 a 400 minutos⁻¹ y una carrera de 1 a 200mm.

10 6.- Dispositivo para la separación continua de mezclas de sustancias por cristalización rectificativa en columna de varias etapas, en contracorriente entre cristales y masa fundida en una columna, por intercambio de sustancia entre la fase sólida y líquida, que consiste en una columna en la que se introduce una masa cristalina que consiste en cristales y masa fundida obtenida por enfriamiento de la mezcla líquida de sustancias en un refrigerante y de la que se retira por la parte inferior la sustancia de mas alto punto de fusión y, por la parte superior la sustancia de mas bajo punto de fusión, una parte de la última de las cuales después de enfriamiento en un refrigerante, se devuelve a la columna como reflujo de nuevo en forma de una masa cristalina; un dispositivo de transporte para los cristales en contracorriente con el líquido que refluye, y un dispositivo de fusión mediante el cual son fundidos los cristales que resultan en la parte inferior de la columna; caracterizado porque como dispositivo de transporte se emplea un tornillo sin fin rotatorio con espiras perforadas, y porque en la cámara de fusión de la parte inferior de la columna, desemboca una conducción

15

20

25

30

llena de masa fundida a través de la cual se impone al contenido de la columna un movimiento de vaivén axial, mediante un dispositivo apropiado.

5

7.- Dispositivo según la reivindicación 6, caracterizado porque el tornillo sin fin con espiras perforadas consiste en un tejido de tamiz.

10

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se emplea un tornillo sin fin con espiras macizas, que están provistas con una pluralidad de perforaciones.

9.- Un procedimiento para la separación continua de mezclas de sustancias (Clase Internacional BOLD).

15

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.

Esta memoria, consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara,

15 JUN 1967

Madrid,

Alberto de
[Handwritten Signature]

339996

339996

P.34 889

INVENTION FÜR FORSCHUNG UND ANWENDUNG

I/I

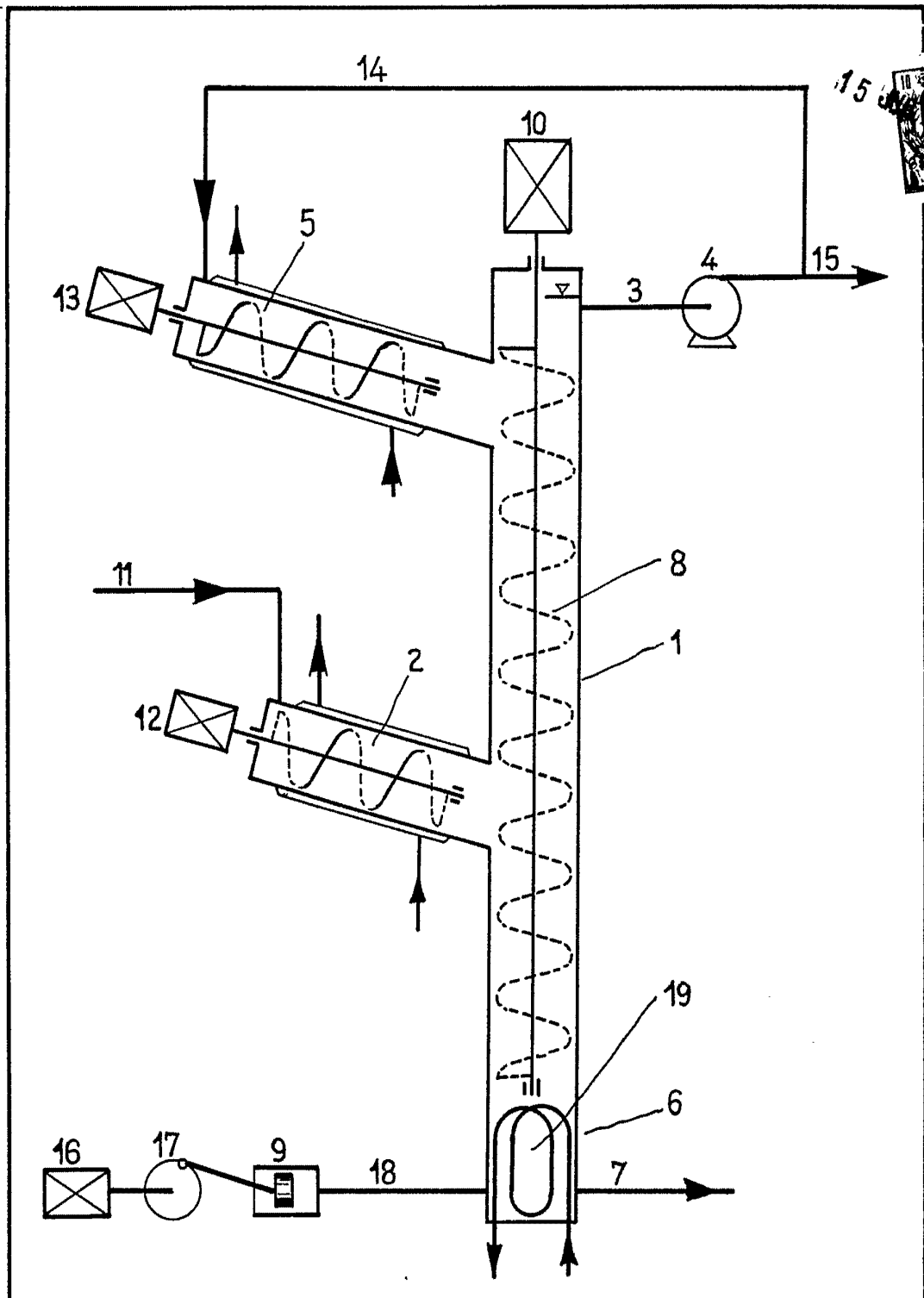


Fig. 1

339996

ESCALA VARIABLE

Albert