



750 0598

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBU
RANTS ET LUBRIFIANTS.

Residencia: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau, 92 RUEIL MAL
MAISON (Hauts de Seine) Francia.

Enunciado: "PROCEDIMIENTO Y APARATO DE CRISTALIZA-
CION SELECTIVA DE UNO DE LOS CONSTITUYEN
TES DE UNA MEZCLA LIQUIDA DE SUSTANCIAS".

Prioridad: de la solicitud de patente francesa No.
P.V. 92.199 del 23 de Enero de 1.967.

tm.



Se refiere la invención a un procedimiento de cristalización perfeccionado, que permite obtener en estado prácticamente puro un constituyente cristalizabile a partir de una mezcla líquida de este constituyente con otros constituyentes, siendo estos otros constituyentes menos fácilmente cristalizables por enfriamiento que el constituyente que se pretende.

Se conocen diversos procedimientos en los cuales el enfriamiento regulado de una mezcla líquida de diversos constituyentes permite obtener la cristalización de uno de estos constituyentes, prácticamente con exclusión de los demás constituyentes, siempre que el enfriamiento no sea demasiado acusado.

Sin embargo, estos procedimientos presentan varios inconvenientes, en grados diversos, en particular un rendimiento térmico mediocre, una pureza insuficiente de los productos cristalizados obtenidos y/o una gran complejidad tecnológica.

Según un primer procedimiento conocido (patente de los Estados Unidos de América nº 2.912.469 del 16 de marzo de 1955 cuya descripción se incorpora aquí como referencia), se efectúa la cristalización por contacto directo y a contra-corriente entre (a) un líquido de carga contentivo de varios constituyentes cristalizables, y (b) un líquido inmiscible de densidad diferente de la del líquido de carga y de la de los cristales que se trata de formar, introduciéndose este líquido inmiscible a una temperatura suficientemente baja para permitir la formación de oristales de un constituyente cristalizabile, pero por encima, sin embargo, de la tempe-



5

10

15

20

25

ratura que conduciría a la cristalización de todos los constituyentes cristalizables. Se separa, por una parte, el líquido empobrecido en constituyente cristalizable y, por otra parte, el líquido inmisible. Los cristales se acumulan bajo la forma de lecho en una zona de purificación; se funden progresivamente en su base y se ponen los cristales fundidos en contacto con cristales nuevamente formados, para lavar y purificar estos últimos, enviándose a continuación los cristales fundidos así utilizados a la zona de cristalización, en tanto que los cristales lavados obtenidos se funden y constituyen el producto puro buscado.

En una forma de realización específica, el contacto se realiza en una columna cilíndrica vertical, entre una mezcla líquida ascendente de sustancias orgánicas constitutiva de la fase continua y una salmuera acuosa dispersada, de densidad superior a las de la mezcla líquida y de los cristales que permite obtener, siendo, sin embargo, la mezcla líquida y los cristales fundidos menos densos que los cristales sólidos.

El lecho de cristales flota, pues, en la superficie de la fase de líquido inmisible acumulada en la parte inferior de la columna. Una reja de caldeo permite fundir los cristales en la base de este lecho, y una parte de los cristales fundidos asciende a contra-corriente del sentido de acumulación de los cristales, lavando estos últimos, en tanto que la otra parte de los cristales fundidos es extraída al nivel de la reja y constituye el producto purificado que se pretendía. Este dispositivo permite, desde luego,



obtener el constituyente cristalizabile en un estado de pureza bastante elevado, pero ello al precio de diversos inconvenientes:

- la altura de la zona de purificación ha de ser elevada;
- el grado de pureza no es suficiente para ciertas aplicaciones, y esto se debe probablemente al hecho de que la corriente descendente de salmuera agita el lecho de cristales y se opone a un buen lavado por la corriente ascendente de cristales fundidos;
- el rendimiento térmico es malo, debido al hecho de que la salmuera, obligada a atravesar el lecho de cristales fundidos y pasar cerca de la reja de caldeo, sale a una temperatura relativamente elevada y ha de sufrir un enfriamiento ulterior intenso, antes de poder ser reciclada como agente de enfriamiento.

Un segundo procedimiento conocido efectúa la cristalización igualmente por contacto térmico directo entre una mezcla que contiene el constituyente que se trata de cristalizar selectivamente y el líquido refrigerante inmisible, pero esta vez el contacto se realiza en el mismo sentido de corriente; se trata, de hecho, de una mezcla de los chorros de estos dos líquidos, cayendo estos últimos, así como los cristales formados en el curso del contacto, a la base del aparato de cristalización, por gravedad.

En este lugar, el refrigerante inmisible más pesado se decanta y es extraído. La suspensión de cristales en la mezcla agotada en constituyente cristalizabile, suspensión situada por encima de la fase pesada, es enviada entonces a una zona de purifi-



cación en la que se filtra la mezcla agotada y se lavan y funden los cristales.

Se comprueba aquí también que este procedimiento presenta algunos inconvenientes:

5 - la cristalización es brusca e incompleta, lo que se traduce en particular en un grado de pureza insuficiente de los cristales, debido probablemente al aprisionamiento de impurezas en el curso de esta rápida cristalización.

10 - la altura de la zona de purificación debe igualmente ser bastante elevada.

 - el rendimiento térmico es bastante débil, como lo muestran las pruebas comparativas descritas a continuación, en la presente solicitud.

15 Los defectos mencionados quedan, si no totalmente eliminados, al menos fuertemente reducidos por el perfeccionamiento que constituye el objeto del invento.

20 Según este perfeccionamiento, se realiza una cristalización selectiva de uno de los constituyentes de una mezcla líquida de sustancias por un procedimiento caracterizado por el hecho de que se introduce dicha mezcla en una zona de cristalización alargada y sensiblemente vertical, que presenta dos extremos, en un punto intermedio de esta última, formando dicha mezcla en esta zona una fase continua; por el hecho de que se introduce por el extremo superior de esta zona de cristalización
25 un refrigerante líquido inmiscible que fluye bajo forma disper-



sada hacia el extremo inferior de la zona y a contra-corriente de la fase continua para obtenerse una cristalización parcial de la mezcla líquida inicial; por el hecho de que se extrae la fase continua de la mezcla agotada en uno de los constituyentes por el extremo superior de la zona; por el hecho de que se dejan los cristales formados fluir por gravedad en el mismo sentido que el líquido refrigerante hacia el extremo inferior de la zona; por el hecho de que se separa por decantación el refrigerante inmiscible en la parte inferior de la indicada zona, donde forma una fase continua coronada por un lecho de cristales; por el hecho de que se envían los cristales del lecho, sensiblemente exentos de refrigerante y de mezcla agotada pero en suspensión en un líquido definido más abajo, desde dicho lecho a la parte superior de una zona de purificación alargada y sensiblemente vertical, donde los cristales se acumulan; por el hecho de que se funden los cristales en la parte inferior de la zona de purificación; por el hecho de que el producto de fusión se evacúa en parte por la parte inferior de la mencionada zona; por el hecho de que la otra parte del producto de fusión asciende por esta zona de purificación, lavando a contra-corriente los cristales, y por el hecho de que esta otra parte del producto de fusión, tras haber lavado los cristales, se envía a la parte inferior de la zona de cristalización, a título de líquido de suspensión de los cristales.

Según formas de realización preferidas, la parte del producto de fusión que lava los cristales a contra-corriente y



que es enviada al extremo inferior de la zona de cristalización representa de 0,1 a 2 veces la cantidad de líquido evacuado por la parte inferior de la zona de purificación. De preferencia, la zona de purificación presenta una sección creciente hacia abajo.

5

Describiremos el invento a continuación con ayuda de las figuras 1 a 4 adjuntas, dadas a título de ejemplos ilustrativos pero no limitativos.

La figura 1 ilustra una forma de realización del invento.

10

La figura 2 ilustra una modificación del dispositivo de purificación de los cristales.

La figura 3 ilustra otra modificación del dispositivo, en la que las zonas de cristalización y de purificación están más completamente separadas.

15

El dispositivo de la figura 1 comprende una columna o recinto de contacto sensiblemente vertical 1, que comunica por su extremo inferior con un recinto de purificación 2, por intermedio de por lo menos un conducto 4 solidario de las paredes por un tabique estanco 3. Las dos zonas están igualmente comunicadas por el conducto 5 que lleva una bomba 6. Un casquete 7, más ancho que el conducto 4, pero menos ancho que la columna 1, se halla situado por encima del conducto 4, sin obturar éste, sin embargo.

20

En la parte inferior del recinto de purificación 2 se ha previsto un dispositivo de caldeo 8, por ejemplo un serpentín recorrido por un fluido de caldeo, o una resistencia

25



eléctrica.

La forma del recinto 2 es, de preferencia, la de un tronco de cono que se ensancha hacia abajo, aun cuando puede también convenir una forma cilíndrica cuando baste con una pequeña altura, por ejemplo inferior a 2 veces el diámetro medio, permitiendo una purificación menos acusada. Con mayores alturas, hay peligro de que el lecho se bloquee.

Encontramos también una reja 9, destinada a sustentar un lecho de cristales, así como los conductos 10 a 15 y los dispositivos servo de nivel 16, 17 y 18.

Puede describirse el funcionamiento, por ejemplo, como sigue.

Se llena inicialmente el aparato con la mezcla líquida de alimentación introducida por ejemplo por el conducto de alimentación 10 y extraída por el conducto 12, y se admite el líquido refrigerante inmiscible por el conducto 11.

Como este líquido es más pesado que la mezcla de alimentación, fluye de arriba a abajo por la zona 1 bajo la forma de gotitas tales como 19 y 20. Gracias a la protección asegurada por el casquete 7, no caen las gotitas al conducto 4, sino que se reúnen bajo la forma de fase líquida continua 21 cuyo nivel superior se mantiene inferior al extremo superior del conducto 4, gracias a un dispositivo servo de nivel de tipo ordinario 16 que regula, por ejemplo, el caudal de extracción del refrigerante por el conducto 13.



5 Los cristales obtenidos tales como 22 y 23 descien-
den también por la columna, dada su densidad superior a la del
líquido de alimentación del conducto 10. El caudal de los conduc-
tos 10 y 12 se establece de modo que no sea demasiado elevado,
a fin de evitar que los cristales sean arrastrados al conducto 12,
pero suficiente, en cambio para asegurar una buena producción ho-
raria. El caudal de agente refrigerante y las frigorías que aporta
se establecen en grado suficiente para que el constituyente cris-
talizable deseado pueda cristalizar en una mayor parte, pero, sin
10 embargo, no demasiado elevados, a fin de que no cristalicen otros
constituyentes cristalizables no deseados.

15 Los cristales se reúnen en la superficie de la fase
líquida 21 sobre la cual flotan: caen entonces en el conducto 4,
y se reúnen bajo la forma de lecho 24 bañado inicialmente de lí-
quido de alimentación.

20 Se calienta el serpentín 8, de modo que se funden los
cristales a proximidad de este serpentín: el líquido de fusión
reemplaza progresivamente al líquido de carga inicial y se divide
en dos corrientes. La primera asciende a través del lecho 24
de cristales y lava a este último a contra-corriente. Sale nueva-
mente, por ejemplo, por el conducto 5 y es reenviado por la bomba
6 hacia la parte superior del aparato, sea a la zona de contacto
superior, sea preferiblemente al nivel del casquete 7: este lí-
quido sirve entonces en parte para arrastrar los cristales por
25 el conducto 4, de arriba a abajo. Puede asimismo realizarse una



circulación ciclica bastante intensa de líquido a través de los conductos 4 y 5, para favorecer aún más el arrastre de los cristales hacia la zona de purificación 2.

5 La segunda corriente de cristales fundidos atraviesa el filtro 9 y es extraída por el conducto 14: constituye el producto buscado. Si han sido arrastradas trazas de refrigerante, con los cristales, en el recinto 2, éstas se reúnen en el fondo del aparato bajo la forma de una fase 25 que se extrae por el conducto 15 a razón de un caudal regulado por el detector de nivel 17.

10 La cúspide del lecho de cristales se mantiene en la zona de purificación a un nivel constante, situado a una altura suficiente, para la obtención de la purificación deseada por lavado de este lecho, mediante un detector de nivel 18.

15 No es, sin embargo, indispensable proceder a esta separación en esta fase entre el producto de fusión y el refrigerante eventualmente arrastrado, y se puede, por ejemplo, utilizar el aparato de la figura 2 en el cual la segunda corriente de cristales fundidos se extrae por el conducto 14a, al mismo tiempo que las trazas eventuales de refrigerante.

20 En la figura 3, la zona de purificación 2 está separada materialmente de la zona de contacto 1.

25 El conducto 5a inyecta el producto de fusión de los cristales en la parte inferior de la columna 1, producto que arrastra los cristales del conducto 4a hacia el purificador 2.



Puede entonces suprimirse el casquete 7.

Podrán aportarse numerosas modificaciones a los dispositivos que quedan descritos, sin cambiar su naturaleza. Estas modificaciones quedan igualmente cubiertas por el invento.

5 Asimismo, para la puesta en marcha del dispositivo, podrán adoptarse otras disposiciones. Se podrá, por ejemplo, llenar el aparato con el producto de fusión de los cristales, o también disponer cristales en el aparato y fundir éstos. Los especialistas concebirán otras modalidades operatorias equivalentes.

10 Para una descripción más detallada de los líquidos refrigerantes, de las mezclas que se trata de cristalizar y para cualquier otro detalle no dado aquí, nos referiremos a la patente de los Estados Unidos de América nº 2.912.469 antedicha.

15 El procedimiento presenta un interés particular para el fraccionamiento de mezclas difícilmente separables por otros métodos, en particular para el fraccionamiento de compuestos inseparables o difícilmente separables por destilación, en particular los isómeros de posición tales como los isómeros orto-, meta- y/o para- de bencenos disustituídos, por ejemplo por átomos de
20 cloro, radicales metil, etc...

El procedimiento puede servir también para cristalizar y separar parafinas sólidas, y/o para separar hidrocarburos aromáticos de sus mezclas con parafinas.

25 Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el invento:



EJEMPLO I

Se utiliza como carga una mezcla de xilenos contenidos de 70,1 % en peso de paraxileno. Se consigue el enfriamiento mediante una solución acuosa de cloruro de calcio a razón de un 27 % en peso, con una densidad de 1,25 a 20°C, enfriada a la temperatura de -14,5°C. Los cristales formados en la zona de cristalización van a acumularse en la zona de fusión bajo la forma de un lecho que se mantiene a una altura conveniente. El lavado de este lecho por una parte del producto de fusión permite obtener la purificación. En régimen estacionario, se consiguen los resultados siguientes: una solución madre que sale a la temperatura de -11°C y contiene 54,0 % en peso de paraxileno y paraxileno al 97,85 % en peso de pureza.

EJEMPLO II

Se utiliza el mismo procedimiento que en el ejemplo I, pero introduciendo una carga al 79 % en peso. La temperatura de la salmuera introducida es de -15°C. Se obtiene una solución madre que sale a una temperatura de -7°C y contiene 61,2 % en peso de paraxileno, así como paraxileno purificado a razón del 99,75 % en peso.

EJEMPLO III

Este ejemplo se refiere a la separación por cristalización de benceno de una mezcla de benceno y de n-heptano.

Se utiliza un aparato conforme al invento, del tipo del que se ha representado en la figura 1.



Las condiciones operatorias son las siguientes:

Se introduce la alimentación que contiene en peso un 62 % de benceno en la columna de cristalización por el conducto 10 a la temperatura de -14°C . Se utiliza como líquido refrigerante una salmuera que llega a la cabeza de la columna (conducto 11) a la temperatura de -42°C .

El licor madre agotado que sale de la columna por el conducto 12 no contiene más que un 30 % en peso de benceno; su temperatura es de -35°C .

La suspensión de cristales en el líquido de reciclado que llega por el conducto 5 está a -15°C . Esta suspensión pasa por el conducto 4 al cono de purificación 2 donde se acumulan los cristales, donde se lavan los mismos y se funden. El producto de fusión, compuesto en peso de 99,9 % de benceno, sale por el conducto 14 a una temperatura próxima a $+5,5^{\circ}\text{C}$.

El rendimiento en benceno, habida cuenta de los volúmenes y de las concentraciones, es de 51,5 %.

EJEMPLO III bis

A título de comparación, se utiliza el segundo procedimiento conocido descrito más arriba. Se realiza a tal efecto un contacto en un mismo sentido de corriente entre la mezcla benceno-heptano, el líquido refrigerante y los cristales formados, es decir, que la mezcla de alimentación se introduce bajo la forma de chorro en cabeza de la columna por el conducto 11, y el refrigerante inmisible lateralmente, por ejemplo por el conducto



20

12, igualmente en forma de chorro. Se trata, bien entendido, de la misma salmuera. Se puede facilitar el contacto de los dos chorros de líquidos por deflectores. Contrariamente al ejemplo III, no hay fase continua por encima del nivel del casquete 7, sino solamente gotitas de líquidos y cristales que caen por gravedad.

5

La mezcla de los dos líquidos y de los cristales formados cae a la base de la zona de cristalización 1, donde se decanta el refrigerante y es evacuado como anteriormente por el conducto 13. Los cristales en suspensión en la solución orgánica agotada pasan al piso inferior, por el conducto 4, a la zona de purificación 2. Un filtro lateral de dos pisos permite evacuar por el piso superior el licor orgánico agotado. Este filtro va colocado en el tercio superior del cono de purificación 2.

10

15

Se acumulan entonces los cristales en este cono y se funden en la base como anteriormente. Una parte del producto de fusión es evacuada por la línea 14, la otra parte lava los cristales a contra-corriente; esta otra parte es evacuada a través del piso inferior del filtro.

20

Quede bien entendido que el conducto 10 se suprime, sirviendo el conducto 5 para evacuar y reciclar los líquidos filtrados a través de los dos pisos mencionados más arriba. Estos líquidos son el licor orgánico agotado, por una parte, y una parte del producto de fusión de los cristales, por otro lado.

25



Una parte del producto de filtración procedente de estos dos pisos o fases es reenviada a la alimentación de la columna (conducto 11).

5 Con todas las condiciones de funcionamiento idénticas a las de la prueba precedente (volumen de solución y de refrigerante introducidos, temperaturas y concentraciones a la entrada de la zona de cristalización),

se comprueba que:

10 - el producto de fusión que sale de la zona de purificación a una temperatura próxima a los $5,5^{\circ}\text{C}$ no contiene más que el 99 % en peso de benceno,

- la suspensión de cristales en el licor orgánico agotado que atraviesa el conducto 4 está a -30°C ,

15 - este licor orgánico filtrado en el primer piso o fase contiene un 38 % en peso de benceno.

Habida cuenta de los volúmenes y las concentraciones, el rendimiento en benceno es del 38 %.

Evidentes son, pues, las ventajas que aporta el procedimiento de la invención:

20 con una misma alimentación y, bien entendido, con el mismo líquido refrigerante (puesto a la misma temperatura) se obtiene benceno mucho más puro (99,9 % en lugar de 99 %) con un rendimiento mucho más elevado.

25 Además, la energía necesaria para fundir los cristales se reduce con relación a la necesaria en la prueba comparativa.



De cuanto antecede resulta que el liquido refri-
gerante se extrae cuando su temperatura es inferior a la
temperatura de fusión de los cristales, y que los cristales,
en la zona de fusión no arrastran, como máximo, más que una
5 fracción mínima de este liquido refrigerante.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes

10

15

20

25



REIVENDICACIONES

1. Procedimiento y aparato de cristalización selectiva de uno de los constituyentes de una mezcla líquida de sustancias caracterizado el procedimiento por el hecho de que se introduce dicha mezcla en una zona de cristalización alargada y sensiblemente vertical, que presenta dos extremos, por un punto intermedio de esta última, formando la citada mezcla en esta zona una fase continua; por el hecho de que se introduce por el extremo superior de esta zona de cristalización un refrigerante líquido inmiscible que fluye bajo forma dispersada hacia el extremo inferior de la zona y a contracorriente de la fase continua, para obtener una cristalización parcial de la mezcla líquida inicial; por el hecho de que se extrae la fase continua de la mezcla agotada en uno de los constituyentes por el extremo superior de la zona; por el hecho de que se dejan fluir por gravedad los cristales formados, en el mismo sentido que el líquido refrigerante, hacia el extremo inferior de la zona; por el hecho de que se separa por decantación el refrigerante inmiscible en la parte inferior de dicha zona, donde forma una fase continua sobre la que queda un lecho de cristales; por el hecho de que se extrae la fase continua de refrigerante; por el hecho de que se envían los cristales del lecho, sensiblemente exentos de refrigerante y de mezcla agotada pero en suspensión en un líquido definido más lejos, desde dicho lecho a la parte superior de una zona de pu



20

5 rificación alargada y sensiblemente vertical, donde se acumulan los cristales; por el hecho de que se funden los cristales en la parte inferior de la zona de purificación; por el hecho de que el producto de fusión se evacúa parcialmente por la parte inferior de dicha zona; por el hecho de que la otra parte - del producto de fusión asciende por esta zona de purificación lavando a contra-corriente los cristales, y por el hecho de que esta otra parte del producto de fusión, tras haber lavado los cristales, es enviada a la parte inferior de la zona de cristalización, a título de líquido de suspensión de los cristales.

10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la parte del producto de fusión que lava a contra-corriente los cristales representa de 0,1 a 2 veces la otra parte, evacuada a título de producto.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, aplicado a la cristalización y a la separación de paraxileno de una mezcla de xilenos y de etilbenceno.

4. Procedimiento y aparato de cristalización selectiva de uno de los constituyentes de una mezcla líquida de sustancias, caracterizado el aparato por el hecho de que comprende un cristalizador que presenta la forma de una columna sensiblemente vertical y un purificador sensiblemente vertical, por lo menos un conducto de alimentación para la mezcla de sustancias en un punto intermedio del cristalizador, por lo menos un conducto de evacuación para la mezcla agotada en el extremo supe-

20

25



rior del cristalizador, por lo menos un conducto de alimenta-
ción en líquido refrigerante en el extremo superior del cris-
talizador, por lo menos un conducto de evacuación del líquido
refrigerante en la parte inferior del cristalizador, por lo
5 menos un conducto de evacuación de cristales que pone en comu-
nicación la parte inferior del cristalizador con el extremo su-
perior del purificador, medios de caldeo y de fusión de los -
cristales en la parte inferior del purificador, por lo menos
un conducto de evacuación de una parte del producto de fusión,
10 y por lo menos un conducto de reciclado de la parte del produc-
to de fusión no evacuado que pone en comunicación la parte su-
perior del purificador a la parte inferior del cristalizador.

5. Un aparato según la reivindicación 4, en el
cual el conducto de reciclado desemboca en el cristalizador al
15 nivel del conducto de evacuación de los cristales.

6. Un aparato según la reivindicación 4, en el cual
el cristalizador está situado por encima del purificador, sien-
do estos dos aparatos solidarios entre sí, y siendo el conducto
de evacuación de los cristales interior al conjunto formado .-
20 por estos dos aparatos y de sección inferior a la de cada uno de
estos aparatos.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PRO-
CEDIMIENTO Y APARATO DE CRISTALIZACION SELECTIVA DE UNO DE LOS
25 CONSTITUYENTES DE UNA MEZCLA LIQUIDA DE SUSTANCIAS".



Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 20 de enero de 1.968

BERNARDO UNGRIA
p.p.

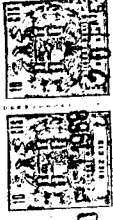
5

10

15

20

25



20

1068R

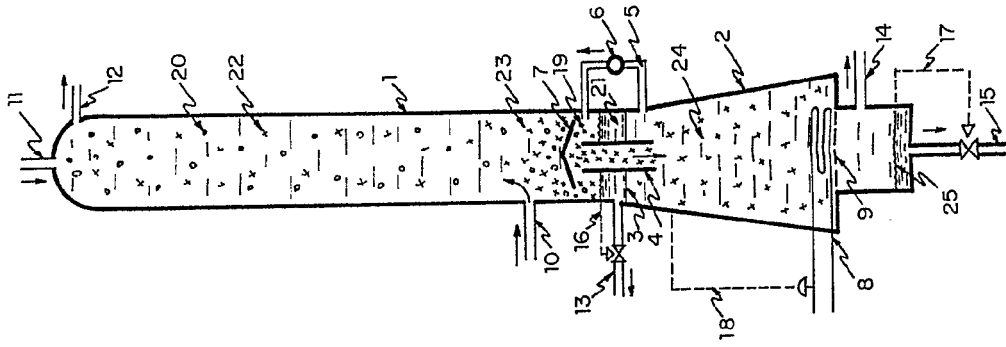


Fig. 1.

20 enero 1968

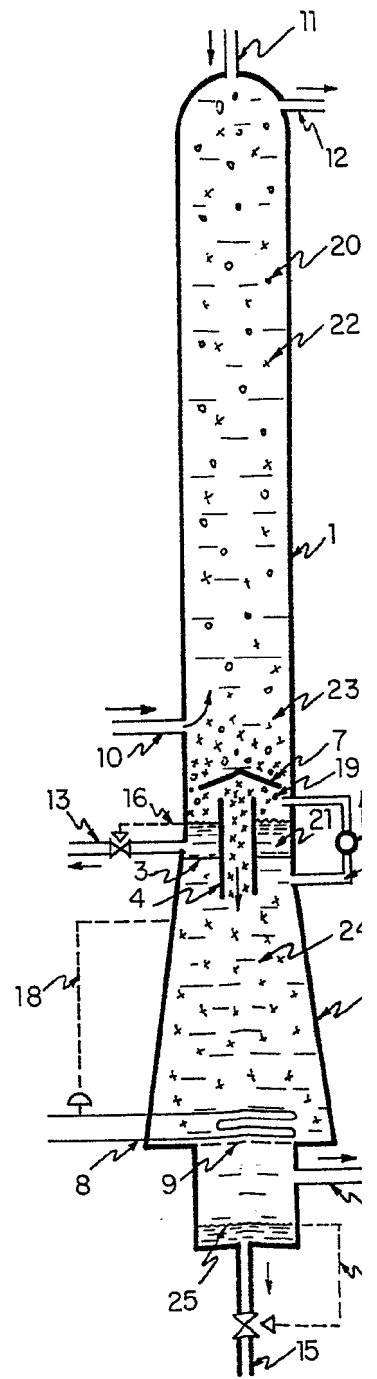


Fig. 1.

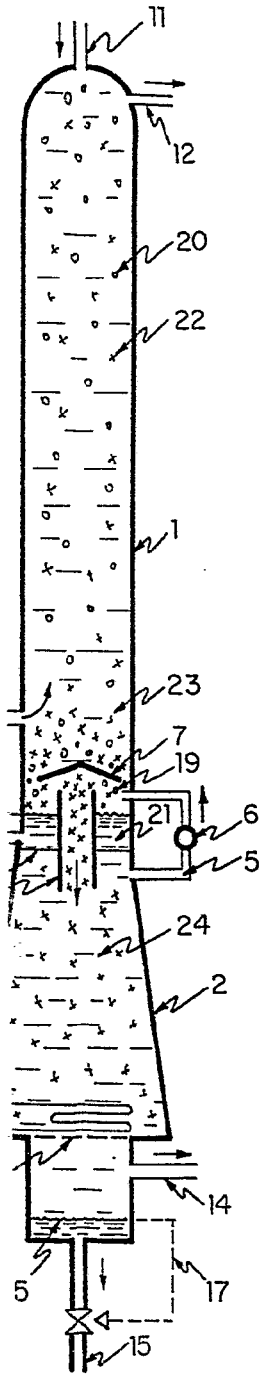
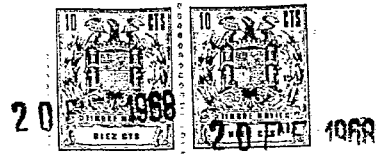


Fig.1.

20 de enero 1968
INGENIERO QUÍMICO
C.A.

70 1968

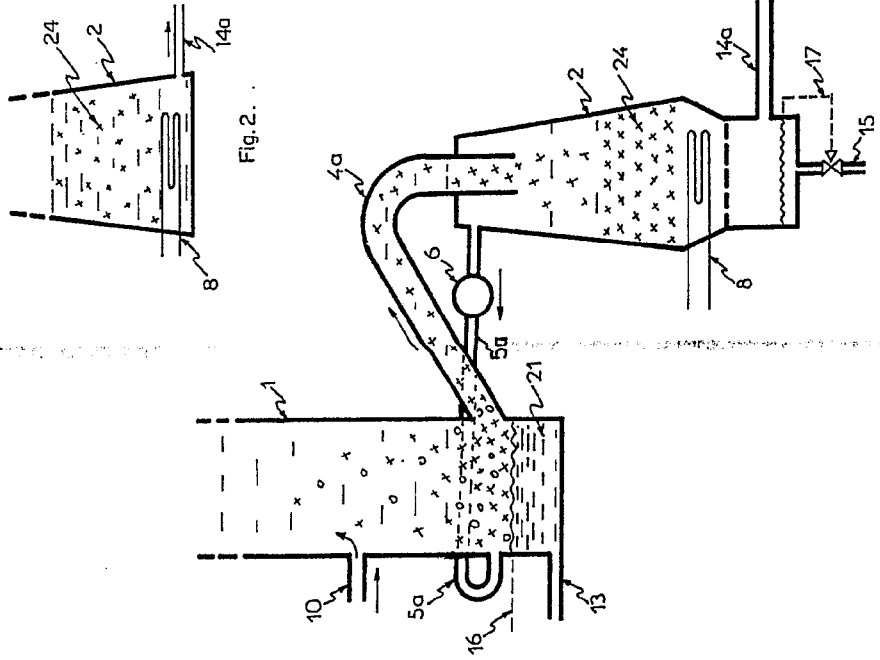


Fig. 2. . .

Fig. 3

1968, 20 de Enero de 1968
DEPARTAMENTO TECNICO
S. P.

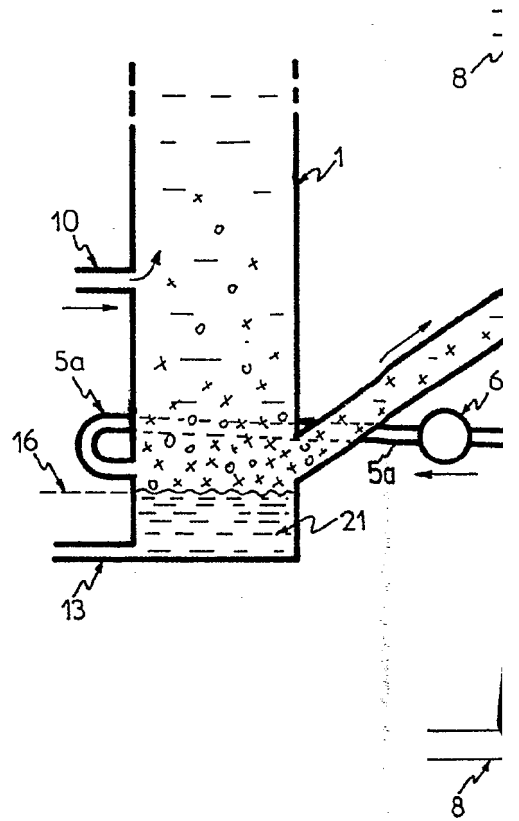


Fig. 3

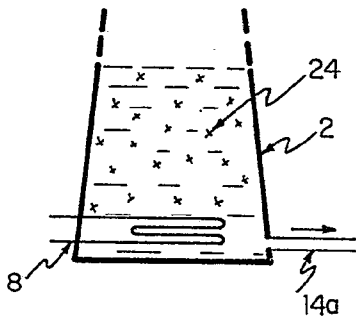


Fig. 2. ...

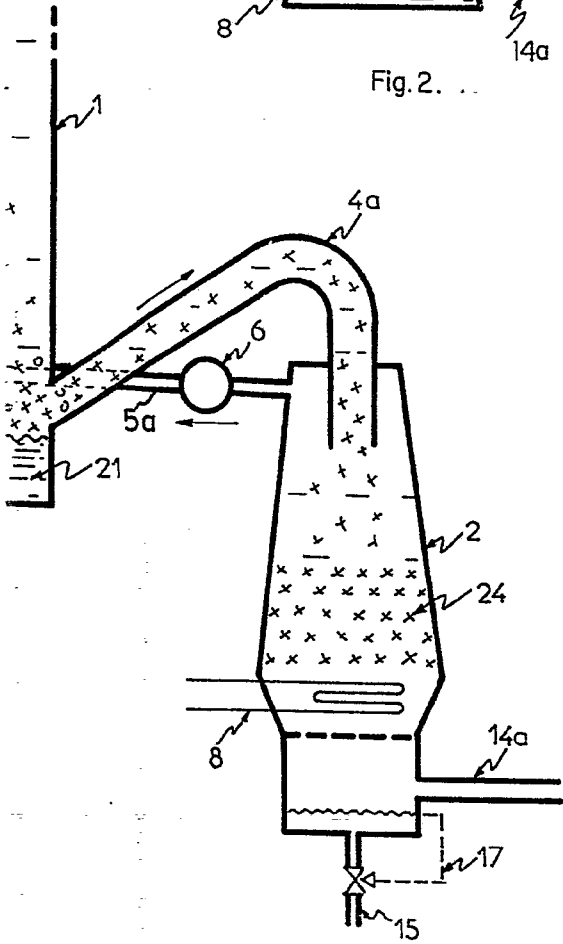


Fig. 3

Madrid, 20 de enero de 1968
SERPANDO UNGER
S. P.