

339176



SECCION TECNICA
CARBUROS N. P. C.
LINE C 10
SERIE G

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK,
N.Y. 10017, USA.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE
LA PATENTE PRINCIPAL N.º. 336.284 POR:
"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER HIDRO-
CARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 735.752 del 10-6-68

ES



1965

1

La invención presente se refiere a un procedimiento mejorado en fase de vapor para la separación de hidrocarburos de cadena lineal a partir de fracciones pesadas de petróleo que hierven en el intervalo del gas-oil. Es conocido a partir de la comúnmente atribuida patente estadounidense nº 3.373.103 que los hidrocarburos de cadena lineal $C_{10}-C_{20}$ pueden separarse de fracciones de petróleo que contienen agregados a ellos hidrocarburos de cadena no lineal mediante un ciclo de tratamiento que incluye las etapas de adsorción, purga y desorción realizadas a temperaturas y presiones elevadas.

5

10

15

El procedimiento mejorado de la invención presente está dirigido particularmente a la separación y recuperación de hidrocarburos lineales de alto peso molecular a partir de fracciones petrolíferas pesadas, tales como las fracciones que hierven en los intervalos de ebullición del queroseno pesado y gas-oil.

20

25

30

La invención presente comprende a grandes rasgos una etapa de adsorción efectuada a una temperatura elevada y a presión superatmosférica, poniendo la fracción de petróleo vaporizada en contacto con una zona de adsorción que contiene un lecho de adsorbente selectivo de tamiz molecular de estructura Tipo 5Å para efectuar la saturación de los poros del tamiz molecular con los hidrocarburos lineales alimentados, terminando la etapa de adsorción cuando el recipiente de adsorción contiene una sobrecarga de hidrocarburo lineal comprendida entre 0,5 y 15 % en peso; en una etapa de despresurización que reduce la presión de adsorción a un valor no inferior a la presión atmosférica; una etapa de purga en la que el adsorbente se pone en contacto con un gas de purga de hidrocarburo lineal en fase de



1 vapor para separar los hidrocarburos adsorbidos en la su-
perficie y los hidrocarburos en los espacios huecos del
lecho; cuando está terminada la etapa de purga, se efectúa
una etapa de represurización hasta llegar a una presión ma-
5 yor que la presión de adsorción en el recipiente de adsor-
ción; una etapa de desorción en la que los hidrocarburos
lineales adsorbidos en los poros son desorbidos en la fase
de vapor con un hidrocarburo lineal que tiene un peso mo-
lecular menor que el peso molecular del hidrocarburo lineal
10 más ligero de los hidrocarburos adsorbidos, concluyendo la
etapa de desorción cuando del 50 a 70 % aproximadamente de
los hidrocarburos lineales adsorbidos en los poros han sido
desorbidos del tamiz molecular; y una etapa de despresuri-
zación, disminuyendo la presión a la presión de adsorción,
15 y repitiendo el ciclo.

El procedimiento de la presente invención es parti-
cularmente adaptable para el tratamiento de fracciones de
petróleo de alto punto de ebullición en los intervalos de
queroseno pesado y de gas-oil, es decir, los que tienen pun-
20 tos de ebullición comprendidos entre 325 y 670°F (163 a
354°C) y contienen hidrocarburos lineales C₁₀-C₂₀ en can-
tidades relativamente significativas del orden del 15 % o
más en peso y especialmente hidrocarburos lineales C₁₃-C₂₀.

La expresión "hidrocarburos adsorbidos en la super-
25 ficie", tal como se utiliza anteriormente, incluye toda la
adsorción sobre el tamiz que no sea en la estructura del
tamiz (dentro del cristal de ceolita). La expresión incluye
todos los compuestos no normales adsorbidos en los macropo-
ros del tamiz (poros intercristalinos), así como aquellos
30 adsorbidos sobre la superficie.



1 El método de la presente invención es particularmen-
te adaptable para producir parafinas normales de alta pu-
reza con rendimientos excelentes, de una manera rápida,
eficaz y económica.

5 En conformidad, es un objeto de la presente inven-
ción el proporcionar un procedimiento mejorado para tratar
hidrocarburos. Otro objeto es proporcionar un método mejo-
rado de producir hidrocarburos lineales de peso molecular
relativamente elevado de un alto grado de pureza con rendi-
10 mientos comercialmente atractivos a partir de mezclas de
dichos hidrocarburos y de hidrocarburos no lineales, Un ob-
jeto adicional es proporcionar un procedimiento mejorado
para separar hidrocarburos cíclicos, el cual se lleva a ca-
bo en un periodo de tiempo relativamente corto.

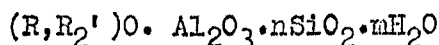
15 El cómo estos y otros objetos de esta invención se
cumplen se pondrá de manifiesto haciendo referencia a la
memoria que se acompaña. En por lo menos una realización
de la invención se conseguirá por lo menos uno de los an-
teriores objetos.

20 Por hidrocarburo "lineal" se entiende cualquier
hidrocarburo alifático, acíclico, o de cadena abierta, que
no posea ramificación lateral. Hidrocarburos lineales repre-
sentativos son las parafinas normales y las olefinas norma-
les, mono o poliolefinas, incluyendo los hidrocarburos ace-
25 tilénicos lineales. Los hidrocarburos "no lineales" compren-
den los hidrocarburos aromáticos y nafténicos, así como los
hidrocarburos isoparafínicos, isocolefínicos, etc.

30 La práctica de esta invención es aplicable a cual-
quier adsorbente sólido selectivo que adsorba selectivamen-
te hidrocarburos lineales hasta la exclusión sustancial de



1 hidrocarburos no lineales. Esta invención, sin embargo,
es particularmente aplicable a un adsorbente selectivo de
tamiz molecular que comprenda ciertas ceolitas naturales
o sintéticas o aluminosilicatos, tales como un aluminosili-
5 cato cálcico, que exhiba la propiedad de un tamiz molecu-
lar, es decir sustancia constituida por cristales porosos
donde los poros de los cristales sean de dimensiones mole-
culares y de tamaño sustancialmente uniforme. En general,
las ceolitas pueden ser descritas como aluminosilicatos
10 que contienen agua y poseen la fórmula general



donde R puede ser un metal alcalinotérreo tal como calcio,
estroncio o bario, o incluso magnesio y donde R' es un me-
tal alcalino tal como sodio, potasio o litio. Generalmente,
15 estos materiales cuando se les deshidrata para la separa-
ción de sustancialmente toda el agua de ellos, retienen su
estructura cristalina y son particularmente apropiados como
adsorbentes selectivos.

Un adsorbente sólido particularmente apropiado para
20 hidrocarburos lineales es un aluminosilicato cálcico, aparen-
temente en realidad un aluminosilicato sódico cálcico, sumi-
nistrado por Linde Company, y denominado Linde Molecular
Sieve Tipo 5A o 5A-45. Los cristales de este aluminosilica-
to cálcico particular tienen un tamaño de poro o abertura
25 de unas 5Å unidades, un poro suficientemente grande para
admitir hidrocarburos lineales, tales como las parafinas
normales y las olefinas normales, hasta la exclusión sustan-
cial de los hidrocarburos no lineales, es decir, nafténicos,
aromáticos, isoparafínicos e isocolefínicos. Este adsorbente
30 selectivo particular está disponible en varios tamaños, ta-



1 les como en forma de extrusiones de diámetro 1/8" (3,2 mm)
o bien 1/16" (1,6 mm), o como un polvo finamente dividido
que tiene un tamaño comprendido entre 0,5-5,0 micras. En
general, un adsorbente selectivo empleado en la práctica
5 de esta invención puede estar en cualquier forma o configuración apropiada, granular, esferoidal o microesferoidal.

El método de la presente invención debe efectuarse
en la fase de vapor y bajo condiciones esencialmente isotérmicas. Las condiciones particulares de trabajo seleccionadas dependen de la naturaleza de la corriente alimentadora de la zona de adsorción, del intervalo de número de átomos de carbono de la corriente alimentadora y de la corriente deseada de producto, así como de la distribución del número de carbonos (cantidades relativas de cada número de átomos de carbono) dentro del intervalo, del porcentaje en hidrocarburos lineales de la corriente alimentadora y de la proporción de olefinas, azufre, nitrógeno y aromáticos de la misma. En general, la corriente alimentadora debe ser preferiblemente relativamente baja en porcentaje de olefina,
10 azufre, nitrógeno y aromático, pudiendo estas impurezas ser fácilmente reducidas a límites aceptables o separadas de una manera bien conocida en la técnica, tal como por hidrogenación suave que incluya un reformado catalítico suave. Además, la corriente alimentadora debe estar relativamente
15 exenta de hidrocarburos de bajo peso molecular, tales como los comprendidos en el intervalo C₁-C₆ aproximadamente, ya que tales hidrocarburos ligeros complican la recuperación del medio desorbente.

En el esquema que se acompaña la figura aislada del
20 mismo ilustra una diagrama de flujo esquemático de un método



1 do de llevar a cabo la invención presente. El esquema mues-
tra los recipientes 14, 14A y 14B como si fueran tres re-
recipientes, siendo en realidad un recipiente en tres etapas
diferentes del ciclo de operación, las etapas de adsorción,
5 purga y desorción.

En el esquema se carga una mezcla en fase de vapor
de hidrocarburos lineales y no lineales de peso molecular
relativamente altos, a través de los tubos 10 y 12 dentro
de un extremo inferior de un recipiente de adsorción 14
10 mantenido a una temperatura elevada y a presión superatmos-
férica, que contiene un lecho de aluminosilicato sódico
cálcico sintético de la estructura Tipo 5A, tal como un
tamiz molecular Linde 5A-45. En el recipiente de adsorción
14 los componentes lineales de la mezcla alimentadora son
15 adsorbidos por el adsorbente selectivo. Del extremo de sa-
lida del recipiente 14, a través del tubo 16, se recupera
una mezcla efluente tratada que contiene ahora una cantidad
sustancialmente reducida de hidrocarburos lineales, así co-
mo el agente desorbente presente en las jaulas del tamiz
20 procedente de una etapa anterior de desorción, y el efluen-
te se pasa a un fraccionador 18 a partir del cual se recu-
pera una corriente de producto hidrocarburado no lineal, a
través del tubo 21, que puede pasarse a un recipiente de
almacenamiento no señalado para su uso como una fuente de
25 combustible y como corriente desorbente de reciclado a tra-
vés del tubo 19, que puede ser devuelta al tubo alimenta-
dor de desorción 40 a través del tubo 23. El agente desor-
bente presente en el efluente de adsorción se obtiene a
partir del ciclo anterior durante la desorción siendo adsor-
30 bida una parte del agente desorbente por los poros del ta-



1 miz de los cuales se han separado los componentes lineales
de mayor peso molecular.

5 Al terminar la etapa de adsorción, descrita con más
detalles a continuación, se interrumpe la alimentación en
el tubo 10 al recipiente de adosrción 14. En la etapa de
despresurización, el recipiente 14A se despresuriza venti-
lando a través de los tubos 26, 27, 28 y el acumulador 54
mantenido a presión aproximadamente atmosférica. Cuando el
recipiente 14A está a la baja presión seleccionada en la
10 etapa de despresurización, comienza la etapa de purga. En
la etapa de purga, una corriente del agente desorbente ali-
mentado contenido en los tubos 40, 42 y 44 se introduce en
contracorriente al flujo de la corriente alimentada 10 en
el interior del recipiente 14A y se retira del mismos una
15 corriente efluente de purga a través de los tubos 26, 27 y
28 y se pasa al acumulador de purga 54. Al final de la eta-
pa de purga comienza la etapa de represurización.

20 En la etapa de represurización, se continúa el flu-
jo de la corriente del agente desorbente dentro del recipien-
te 14A a través del tubo 44 para aumentar la presión en el
recipiente hasta la presión desorbente seleccionada. Cuando
se alcanza la presión desorbente seleccionada dentro del
recipiente 14A, comienza la etapa de desorción.

25 En la etapa de desorción, el agente desorbente en
el estado de vapor se pasa a través de los tubos 40, 42 y
43 dentro del recipiente adsorbente 14B que contiene los com-
ponentes hidrocarbonados lineales adsorbidos por el adsor-
bente selectivo. El flujo del agente desorbente está tam-
bién a contracorriente del flujo alimentador durante la
30 etapa de adsorción.



1 El flujo de desorción a contracorriente (es decir, contrario al flujo en el recipiente durante la adsorción) es muy deseable para que ayude a separar los hidrocarburos lineales adsorbidos del adsorbente selectivo.

5 El efluente de desorción resultante es retirado del recipiente 14B a través del tubo 36 y se hace pasar a través de los tubos 38 y 39 al fraccionador 60, donde el desorbato y agente desorbente se recuperan por separado. Los hidrocarburos lineales adsorbidos se recuperan en el desorbato a través del fraccionador 60 por el tubo 64. El agente desorbente se recupera por el tubo 62 y puede ser devuelto al tubo 40 para su uso posterior.

10 Al terminar la etapa de desorción, se despresuriza el recipiente 14B para conseguir la presión inferior utilizada en la etapa de adsorción, y se repite el ciclo introduciendo una cantidad adicional de alimentación nueva dentro del recipiente 14 a través del tubo 10 y el tubo 12.

15 La etapa de adsorción en el procedimiento de la presente invención se realiza estando la corriente alimentadora en la fase de vapor.

20 La temperatura particular de adsorción utilizada varía con el tipo de material de carga contenido en número de carbonos del mismo, y gama deseada de los hidrocarburos lineales a ser recuperados del material de carga. Sin embargo, es necesario efectuar la etapa de adsorción a una temperatura superior al punto de rocío de la corriente alimentadora vaporizada para hacer mínima la adsorción superficial de los hidrocarburos no adsorbidos sobre el adsorbente selectivo y también para disminuir la retención del material de carga en los huecos del tamiz. Otro requisito, que con-

25

30



1 trola el límite superior de temperatura de la etapa de ad-
sorción, es la necesidad de evitar el craqueo del material
de carga. Teniendo en cuenta estas limitaciones en tempera-
tura inferior y superior, se ha encontrado que un margen de
5 temperatura de 575-675°F (302-357°C) en la etapa de adsor-
ción permitirá separaciones excelentes.

En la etapa de adsorción, el recipiente de adsorción
debe mantenerse a una presión positiva por encima de la pre-
sión atmosférica para permitir que el adsorbente selectivo
10 adsorba una cantidad adicional de hidrocarburos lineales
normales en la etapa de adsorción. Se ha encontrado que man-
teniendo el recipiente de adsorción a una presión de 10 a
50 psig (0,7 a 3,5 kg/cm²) durante la etapa de adsorción se
obtienen buenos resultados debido a la rápida adsorción de
15 los componentes adsorbibles de la corriente alimentadora
por el adsorbente selectivo.

El material de carga se introduce en el recipiente
de adsorción a una velocidad seleccionada y la alimentación
se continúa hasta que el adsorbente selectivo va cargado
20 con componentes lineales normales de la alimentación. La
introducción de la alimentación se continúa preferiblemen-
te más allá del punto en el cual los componentes lineales
de la alimentación comienzan a "irrupir" dentro del efluen-
te de adsorción (parte no adsorbida de la alimentación). La
25 introducción de la alimentación dentro del recipiente de
adsorción se termina preferiblemente cuando hay una "sobrecarga de parafinas normales" entre 0,5 aproximadamente y
15 % en peso.

30 "La sobrecarga de parafinas normales" se define como
la cantidad de n-parafinas en el material de alimentación



1504

1 al recipiente de adsorción que se carga durante la etapa
de adsorción en exceso sobre la cantidad total tomada en
peso de parafinas normales recuperadas durante la desorción
y las parafinas normales recuperadas en las corrientes
5 efluentes despresurizantes y purgadoras, expresadas como
porcentaje de parafinas normales cargadas. La utilización
del adsorbente selectivo a eficacia máxima es un factor ma-
terial en el procedimiento de la presente invención, ya que
compensa la desorción no completa de los hidrocarburos line-
10 les adsorbidos en la etapa de desorción posterior. El inter-
valo de sobrecarga de 0,5-15 % en peso es apropiado para una
excelente utilización del tamiz en un tiempo breve de tra-
tamiento.

15 Una vez concluida la etapa de adsorción, se despre-
suriza el recipiente de adsorción en una etapa de despresu-
rización hasta llegar a una presión inferior a la presión
de adsorción. Se requiere esta etapa de despresurización pa-
ra eliminar algunos de los hidrocarburos no lineales, adsor-
bidos en la superficie, del adsorbente selectivo y para co-
20 menzar también a separar del recipiente de adsorción, par-
ticularmente de los espacios huecos entre el adsorbente se-
lectivo, algo de la parte no adsorbida del material de car-
ga, mientras que se hace mínima la pérdida de hidrocarburos
lineales adsorbidos de los poros del tamiz.

25 La etapa de despresurización se da por finalizada
cuando la presión de adsorción disminuye más o menos hasta
la presión atmosférica, ventajosamente en el intervalo de
0-10 psig (0-0,7 kg/cm² manométricos). La etapa de despre-
surización se lleva a cabo a la misma temperatura, práctica-
30 mente, que se utilizó en la etapa de adsorción.



1 Una vez concluida la etapa de despresurización, co-
mienza una etapa de purga utilizando como agente purgador
una corriente-deslizante vaporizada del mismo material em-
pleado como agente desorbente. La etapa de purga se lleva
5 a cabo a la misma temperatura, prácticamente, que las eta-
pas de adsorción y despresurización, y a la presión reduci-
da alcanzada en la etapa de despresurización. En esta etapa
de purga se introduce una corriente del agente de desorción
vaporizado dentro del recipiente de adsorción en una direc-
10 ción a contracorriente del flujo del material de carga al
mismo. El agente de purga separa la parte restante del ma-
terial de carga del recipiente de adsorción, así como los
componentes no lineales adsorbidos superficialmente del ad-
sorbente selectivo. En la etapa de purga es necesario mante-
15 ner el agente purgador en el estado de vapor para una opera-
ción eficaz, y la velocidad de flujo del mismo a un valor
comprendido entre 50 y 1000 de velocidad espacial horaria
del vapor (volumen de vapor por hora por volumen de adsor-
bentes) y el volumen del agente purgador a un valor compren-
20 dido entre 0,1 y 10 volúmenes, variando la relación de la
velocidad del agente purgador al volumen del agente purga-
dor entre 40 y 7000 a fin de que sea mínima la separación
de los componentes lineales adsorbidos en los poros de la
corriente alimentadora y que sea máxima la separación de
25 componentes contaminadores adsorbidos en la superficie y
retenidos en el lecho. La expresión "volumen de purga" se
refiere a la cantidad de agente purgador en la corriente
efluente de purga por cada ciclo y es equivalente a un des-
plazamiento de un volumen de vapor (en las condiciones de
30 purga) del volumen total ocupado por el lecho del tamiz.



1 Las operaciones de máxima eficacia se efectúan utilizando
una velocidad del agente de purga de 170 a 680 de velocidad
espacial horaria del vapor y un volumen del agente de purga
de 0,2 a 6,0, cuando se desea alcanzar una pureza de produc
5 to excepcionalmente alta en la n-parafina. El efluente de
la etapa de purga comprende el agente de purga, el material
de carga no adsorbido y los componentes adsorbidos en la
superficie del material de carga, junto con algunas n-para-
finas adsorbidas separadas de los poros del tamiz por el
10 agente de purga devuelto al tubo de nueva alimentación como
carga complementaria al recipiente de adsorción. Este iti-
nerario del efluente de purga permite la readsorción por el
tamiz de los componentes hidrocarburos lineales normales
de la alimentación que han sido separados de allí en la
15 etapa de purga. Además en el procedimiento se recuperan las
parafinas normales en el efluente de corriente de purga.

Una vez concluida la etapa de purga, se represuriza
el recipiente hasta la presión de desorción, que es venta-
josamente unas 11-75 psig (0,8-5,2 kg/cm²) preferiblemente
20 unas 1,25 psig (0,07-1,8 kg/cm²) superior a la presión má-
xima en el recipiente del tamiz durante la etapa de adsor-
ción. Esta etapa de represurización es necesaria para per-
mitir la desorción rápida de los componentes lineales adsor-
bidos en los poros a partir del adsorbente, y facilitar la
separación de estos componentes del tamiz por medio del
25 agente desorbente en la etapa de desorción. La presión de
desorción se consigue interrumpiendo el flujo de la corrien-
te efluente purgadora al acumulador de purga por medio del
tubo 28, mientras que se continúa el flujo del agente de
30 purga dentro del recipiente de adsorción. La velocidad de



1 flujo del agente desorbente al interior del recipiente de
adsorción es aproximadamente 0,25-3 de velocidad espacial
horaria de líquido (LHSV) para separar del tamiz los hidro-
carburos lineales adsorbidos en los poros. El efluente de
5 desorción que comprende una mezcla de hidrocarburos lineales
desorbidos y de agente desorbente se recupera del recipien-
te de adsorción y se trata luego para recuperar por separa-
do el agente desorbente y los hidrocarburos lineales desor-
bidos.

10 En la etapa de desorción, el agente desorbente emplea-
do tiene esencialmente la misma composición que el agente
de purga. El usar la misma composición de hidrocarburos que
los agentes de purga y desorción evita el problema de la
contaminación del producto con otros hidrocarburos, mientras
15 que simplifica los requerimientos del tratamiento. La elec-
ción de un agente de desorción apropiado para utilizarlo en
la práctica de la presente invención depende en gran medida
de la composición de la alimentación nueva, beneficios de
desorbente y distribución final deseada del número de car-
20 bonos del producto. En general se ha encontrado que los re-
sultados más ventajosos se obtienen cuando el agente de de-
sorción tiene una composición que comprende una cantidad
principal de un hidrocarburo lineal o una mezcla de hidro-
carburos lineales que tienen por término medio aproximada-
25 mente 1 a 3 átomos de carbono menos que el hidrocarburo
lineal más ligero en la carga alimentadora nueva al recipien-
te de adsorción. Manteniendo una dispersión de número de car-
bonos de aproximadamente 1 a 3 entre los agentes de purga-
desorción y el componente más ligero de carga de nueva ali-
30 mentación, son posibles tiempos de desorción efectivos y



1 rápidos en el procedimiento de la presente invención, ade-
más de proporcionar una fácil separación, del agente desor-
bente de la corriente de producto deseada, mediante frac-
cionamiento. Ventajosamente en el tratamiento de materia-
5 les de carga C₁₀-C₁₅, se ha encontrado que es satisfacto-
rio un agente de purga-desorción constituido por 80 % apro-
ximadamente en peso de heptano normal. En el tratamiento de
materiales más pesados, por ejemplo, materiales contien-
do C₁₄-C₂₀, se ha encontrado que da excelentes resultados
10 un medio de desorción compuesto de componentes lineales
C₁₀-C₁₂.

En los procedimientos anteriores, la etapa de desor-
ción es generalmente el factor limitador en el tiempo glo-
bal del procedimiento, debido a la cantidad de tiempo reque-
rida para efectuar la separación de los componentes adsor-
15 bidos de los poros del tamiz. El procedimiento presente pro-
porciona un medio de acortar el tiempo de desorción de pro-
cedimientos anteriores mediante la combinación de (a) em-
pleo de un agente de desorción en el estado de vapor que
20 comprende en sí mismo un hidrocarburo parafínico normal ad-
sorbible y/o mezcla de tales hidrocarburos parafínicos nor-
males, (b) una velocidad espacial del agente de desorción
de 0,25 a 3 LHSV, y (c) adicionalmente en acabar la etapa
de desorción cuando permanecen en los poros del tamiz del
25 30 al 50 % en peso aproximadamente de los componentes hidro-
carburos lineales adsorbidos en los poros, Tal combinación
desorbente mejorará materialmente la desorción de los compo-
nentes lineales adsorbidos de los poros del tamiz. Se ha
encontrado que una temperatura de desorción de unos 655°F
30 (346°C) empleando un agente de desorción de n-heptano en la



1 desorción de componentes n-C₁₀-C₂₀ de los poros adsorbentes
a una velocidad espacial del agente de desorción del orden
de unos 2,0 LHSV, volumen desorbente líquido/hora/volumen
adsorbente, los componentes adsorbidos pueden separarse en
5 una proporción de 50-70 % en unos 12 a 28 minutos; a una
LHSV de 0,6, en un tiempo de unos 40 a 81 minutos.

En la etapa de desorción de la presente invención,
el flujo de agente desorbente en la zona de adsorción va
a contracorriente de la carga de nueva alimentación, la
10 cual es preferiblemente ascendente. Operando de esta forma,
son desorbidos primero los componentes hidrocarburos li-
neales más ligeros de la carga adsorbida en los poros del
adsorbente durante la etapa de adsorción, y, a su vez ellos
ayudan al agente desorbente en la desorción de los componen
15 tes hidrocarburos lineales más pesados adsorbidos, más
cerca del extremo de salida de desorción de recipiente. La
terminación del ciclo de desorción cercano a la separación
prácticamente completa de hidrocarburos lineales adsorbidos
de los poros del tamiz, permite disminuir notablemente el
20 tiempo de desorción por ejemplo del orden del 50-95 %. Ade-
más, el caudal de la carga puede aumentarse notablemente
con el resultado de que puede tratarse más material de car-
ga por día de trabajo y obtenerse corrientes con más pro-
ducto.

25 Al terminar la etapa de desorción, se despresuriza
el recipiente de adsorción hasta la presión de adsorción
y se repite la operación cíclica.

Aunque la descripción antes detallada del procedi-
miento de la presente invención se ha referido para mayor
30 sencillez a una operación en un solo recipiente, está den-



1 tro del alcance de la invención producir lo mismo a base de
recipientes múltiples, utilizándose uno o más recipientes
separados en cada una de las etapas principales del proce-
dimiento, es decir, adsorción, purga y desorción, mientras
5 que otro grupo de recipientes está en un ciclo de regene-
ración. La regeneración periódica del adsorbente selectivo
es necesaria para restaurar la actividad del mismo después
de usarlo en el procedimiento durante un periodo prolonga-
do de tratamiento. Pueden utilizarse técnicas apropiadas
10 de regeneración conocidas en este campo como, por ejemplo,
el procedimiento descrito en la patente estadounidense
2.908.639 de Carter et al.

El procedimiento de la presente invención es esencial-
mente un procedimiento cíclico. Se ha encontrado en casos
15 donde se requiere un tiempo de desorción relativamente lar-
go, que pueden conseguirse resultados satisfactorios si la
etapa de adsorción se efectúa en cerca de un tercio del tiem-
po total de tratamiento, empleándose los dos tercios restan-
tes en el resto de las etapas de tratamiento, es decir, des-
presurización, purga, represurización, desorción y represu-
20 rización. En general, en el tratamiento de materiales de car-
ga tipo gas-oil para recuperar sus componentes hidrocarbura-
dos lineales, se ha encontrado que es ventajosa la siguiente
secuencia de tiempo: adsorción, 7,5 minutos; despresuriza-
ción, 0,50 minutos; purga, 3,0 minutos; represurización,
25 0,50 minutos; desorción, 11 minutos, un tiempo total de ci-
clo de 22,5 minutos.

Bajo ciertas circunstancias en las que las propieda-
des del material alimentado, distribución del número de áto-
30 mos de carbono del producto hidrocarburado lineal, agente



1 desorbente empleado, etc., dan por resultado tiempos de de-
sorción muy cortos, es más ventajoso realizar la etapa de
adsorción en cerca de la mitad del tiempo total de trata-
miento, empleando la mitad restante en las etapas de des-
5 presurización, purga, represurización, desorción y despresu-
rización. Bajo estas circunstancias es ventajosa la siguien-
te secuencia de tiempos: adsorción, 6,5 minutos; despresu-
rización, 0,5 minutos; purga, 0,5 minutos; represurización,
0,5 minutos; desorción, 5,0 minutos; un tiempo total de ci-
10 clo de 13 minutos.

El procedimiento de la invención puede efectuarse
utilizando tres cajas de tamices por grupo y en tales cir-
cunstancias el tiempo de adsorción será igual a un tercio
aproximadamente del tiempo de ciclo, asumiendo las restan-
15 tes etapas del procedimiento el resto del tiempo de ciclo.
En un sistema de dos cajas por grupo, el tiempo de adsor-
ción asciende a la mitad aproximadamente del tiempo total
del ciclo.

En la etapa de desorción de la presente invención,
20 es particularmente ventajoso efectuar estas etapas de la
siguiente manera.

En la etapa de adsorción, las válvulas de los tubos
26, 36, 41, 43 y 44 están en posición cerrada. Al finalizar
la etapa de adsorción la válvula del tubo 41 se abre y per-
25 mite que el agente desorbente mantenido en los tubos 40 y
41 bajo presión y a temperatura elevada, sean derivados al-
rededor del recipiente de adsorción. Al mismo tiempo la vál-
vula del tubo 26 se abre para reducir la presión en el re-
cipiente de adsorción 14A (en el ciclo de purga). Entonces
30 se abre la válvula del tubo 44 para permitir que pase una



1909

1 corriente de agente desorbente dentro del recipiente 14A
para la etapa de purga. Al concluir la etapa de purga, se
representa el recipiente mediante el flujo de la corrien-
te del agente desorbente dentro del recipiente, hasta que se
5 alcanza la presión de desorción. Entonces se cierran las
válvulas de los tubos 41 y 44, mientras que las válvulas de
los tubos 43 y 36 se abren prácticamente de forma simultá-
nea con el cierre de las válvulas de los tubos 41 y 44. Al
terminar la etapa de desorción, se cierran las válvulas
10 de los tubos 43 y 36. El operar con esta secuencia de ce-
rrado de válvulas permite aumentar el rendimiento de para-
finas normales de alta pureza, sin perjudicar el lecho del
tamiz por las variaciones de presión durante esta parte del
ciclo. Esta realización permite además usar pequeños despla-
15 zamientos de volumen en la purga durante la etapa de purga
y reduce al mínimo la pérdida de parafinas normales adsor-
bidas de los poros del tamiz durante el ciclo de purga.

Al llevar a cabo el procedimiento de la presente
invención, se ha encontrado ventajoso emplear un sistema
20 de tres cajas de tamiz en el que se requiere un tiempo de
desorción relativamente largo, en el que una caja del tamiz
está en el ciclo de adsorción y las dos cajas restantes es-
tán en el ciclo de desorción (es decir, incluye las etapas
de despresurización, purga, represurización y desorción).
25 Operando con dos cajas en el ciclo de desorción es posible
emplear una velocidad espacial menor del medio desorbente,
puesto que el tiempo disponible de desorción es prolongado
para un tiempo determinado del ciclo total. Los resultados
beneficiosos obtenidos operando de esta forma incluyen la
30 utilización incrementada del tamiz a una velocidad deter-



JUN 1969

1 minada de desorción o con unas exigencias menores de me-
dio de desorción a la misma velocidad de desorción. Es ne-
cesario efectuar en paralelo la desorción de las dos cajas
del tamiz en el ciclo de desorción, a fin de impedir la
5 readsorción de las parafinas normales desorbidas en la
entrada de la segunda caja de tamiz. Por esta razón ha
de evitarse la desorción en serie en las cajas del tamiz.

A continuación se da una descripción a título de
ejemplo de un método de llevar a cabo la invención pre-
10 sente.

EJEMPLO COMPARATIVO A

Una fracción de gas-oil hidrotratada que tiene un
intervalo de ebullición de 500 a 574°F (260 a 301°C) y que
contiene 22,1 % en peso de hidrocarburos lineales C₁₄-C₁₈
15 se carga a una temperatura de unos 660°F (349°C) y una pre-
sión de unas 12 psig (0,84 mg/cm²) y a una velocidad de
alimentación de 2400 cc/hr. en el extremo inferior de un
recipiente de adsorción que mide 43 pulgadas (1,09 m) por
3 pulgadas (76,2 mm) de diámetro, teniendo un volumen in-
20 terior de unos 0,2 pies³ (5,7 lt) y conteniendo unas 8,7
libras (3,95 kg) de adsorbente selectivo de tamiz molecu-
lar extruído de 1/16 pulgadas (1,6 mm), vendido bajo el
nombre comercial Linde Molecular Sieve Type 5A-45. Del
otro extremo del recipiente se recupera una corriente
25 efluente de adsorción que comprende principalmente hidro-
carburos no lineales C₁₄-C₁₈, con una cantidad pequeña de
hidrocarburos lineales C₁₄-C₁₈, así como algo de agente
desorbente. El efluente de adsorción recuperado se fraccio-
na, recuperándose por separado los hidrocarburos no linea-
30 les C₁₄-C₁₈. En el recipiente de adsorción, el adsorbente



1 selectivo adsorbe los componentes hidrocarburos lineales
de la alimentación hasta que ha transcurrido un tiempo to-
tal de 39,4 minutos, en cuyo tiempo hay en aquél una so-
brecarga del 10 % de hidrocarburos lineales. La alimenta-
5 ción dentro del recipiente de adsorción es entonces inte-
rrumpida y el recipiente se despresuriza hasta unas 1,0
psig (0,07 kg/cm²) en 0,5 minutos. Una vez alcanzada la
presión reducida de purga, una corriente de purga del
agente desorbente en estado de vapor y comprendiendo 98,2 %
10 en peso de n-undecano, y el resto de hidrocarburos no line-
les en el intervalo de ebullición de 364-396°F (185-202°C),
se hace pasar al interior del recipiente de adsorción en
una dirección a contracorriente de la dirección del mate-
rial de carga del mismo. Se continúa el flujo de agente de
15 purga durante 7,7 minutos, al cabo de cuyo tiempo se han
utilizado 3,2 volúmenes de purga. El efluente de purga,
que comprende principalmente agente de purga con una canti-
dad pequeña de materiales adsorbidos en la superficie e hi-
drocarburos lineales C₁₄-C₁₈ adsorbidos, separados de los
20 poros del adsorbente selectivo, se hace pasar a través de
un refrigerante-acumulador para reducir la temperatura y
presión del efluente hasta un valor de unos 95°F (35°C) y
1,0 psig (0,07 kg/cm²).

Tras el periodo de purga de 7,7 minutos, se inte-
25 rrumpe el flujo del efluente de purga del recipiente de
adsorción. El agente desorbente, que tiene la misma compo-
sición que el agente de purga descrito anteriormente, se
hace pasar al recipiente de adsorción en la misma dirección
que el agente de purga (en contracorriente a la alimenta-
30 ción en el ciclo de adsorción) a una velocidad de 0,6 de



1 velocidad espacial horaria de líquido $V_0/hr \cdot V_A$ para repre-
surizar el recipiente hasta la presión de desorción de unas
15 psig (1,1 kg/cm²). La operación de represurización se
termina en unos 0,6 minutos. El flujo el agente desorbente
5 se continúa durante el resto del ciclo de desorción de 70
minutos. Se recupera un efluente de desorción que en la se-
paración siguiente produce las siguientes fracciones: hidro-
carburos lineales C₁₄-C₁₈, y el agente desorbente. El valor
de utilización del tamiz asciende a 0,481 libras (0,218 kg)
10 de hidrocarburo lineal C₁₄-C₁₈ producido/día/libra (0,45 kg
de tamiz molecular de 98,3 % de pureza.

Se interrumpe el flujo de agente desorbente al reci-
piente de adsorción, cuando de los poros del tamiz se ha
separado el 90 % de hidrocarburos lineales adsorbidos en
15 los mismos.

EJEMPLO COMPARATIVO B

Se repite el procedimiento del Ejemplo Comparativo A,
excepto que el periodo de desorción es de 45 minutos, para
desorber el 80 % en peso de los hidrocarburos lineales
20 C₁₄-C₁₈ adsorbidos.

El valor de utilización del tamiz es 0,519, represen-
tando sólo un aumento del 7,9 % sobre el valor del Ejemplo
Comparativo A.

EJEMPLOS I - III

25 El procedimiento del Ejemplo Comparativo A se repi-
te en cada uno de estos ejemplos, salvo en los siguientes:
Ejemplo I - un periodo de desorción de 29 minutos para 70 %
de desorción; Ejemplo II - un periodo de desorción de 19 mi-
nutos para 60 % de desorción; Ejemplo III - un periodo de
30 desorción de 12 minutos para 50 % de desorción.



1 Los valores de utilización del tamiz son 0,538,
0,549 y 0,545, respectivamente, representando un aumento
de 11,9 %, 14,1 % y 13,1 %, respectivamente, sobre el va-
lor de utilización del Ejemplo Comparativo A.

5 EJEMPLO COMPARATIVO C

El procedimiento del Ejemplo Comparativo A se repi-
te, salvo que el periodo de desorción es de 7 minutos para
desorber únicamente el 40 % de los hidrocarburos lineales
adsorbidos. El valor de utilización del tamiz es 0,504.

10 Este Ejemplo Comparativo C ilustra que la desorción
de sólo el 40 % de los hidrocarburos lineales adsorbidos
no es satisfactoria, ya que el valor de utilización del ta-
miz es únicamente 4,8 % mayor que el valor de utilización
obtenido con Ejemplo Comparativo A. Además el operar a
15 sólo 40 % de desorción es ineficaz, puesto que la pérdida
resultante en la capacidad del tamiz en el ciclo de adsor-
ción contrapesa el ahorro en el tiempo del ciclo.

En el procedimiento de la presente invención, se ha
encontrado que es ventajoso efectuar la desorción de hidro-
20 carburos lineales adsorbidos, en el intervalo comprendido
entre 50 y 70 % en peso, y particularmente en el intervalo
de 55-65 % en peso.

En resumen, el primer Certificado de Adición que se
solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

25 -----
-
-
-
-
30 -----



- 9 JUN 1969

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en el objeto de La Patente principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" que consisten en introducir una mezcla en fase de vapor de hidrocarburos lineales y no lineales C₁₀-C₂₀ dentro de una zona de adsorción a una temperatura elevada y presión superatmosférica para efectuar la adsorción de los componentes hidrocarburos lineales por un adsorbente selectivo de tamiz molecular en dicha zona de adsorción; retirar de la zona de adsorción un efluente de adsorción que comprende los componentes hidrocarburos no lineales de la mezcla tratada resultante; despresurizar la zona de adsorción en una etapa de despresurización para reducir la presión en ella hasta una presión inferior a la presión de la zona de adsorción; en una etapa de purga, introducir una corriente de purga de un agente desorbente que comprende una parte principal de hidrocarburos lineales que tienen un peso molecular menor que el componente más ligero de la mezcla de carga dentro de la zona de adsorción despresurizada, a fin de separar los componentes de la carga adsorbidos en la superficie de la misma; represurizar la zona de adsorción a una presión mayor que dicha presión de adsorción; en una etapa de desorción, introducir en estado gaseoso un agente desorbente que tiene la misma composición que el agente de purga, a fin de efectuar la separación de los hidrocarburos lineales adsorbidos del adsorbente selectivo; separar del efluente de desorción los hidrocarburos lineales en forma de una corriente de producto; concluir la etapa de desorción cuando han sido separados por el agente desorbente

1

5

10

15

20

25

30



1 entre el 50 y el 70 % en peso de los hidrocarburos adsor-
bidos en los poros del adsorbente selectivo, y repetir el
ciclo consecutivamente.

5 2. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según la Reivindicación 1,
en las que las temperaturas de adsorción y desorción están
en el intervalo de unos 575-675°F (302-357°C) y la presión
de adsorción está en el intervalo de 10-50 psig (0,7-3,5
10 kg/cm²).

15 3. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según la Reivindicación 1
o 2, en las que el adsorbente selectivo de tamiz molecular
es de estructura Tipo 5A.

20 4. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, en las que la presión de de-
sorción es por lo menos 1 a 25 psi (0,07-1,75 kg/cm²) ma-
yor que la máxima presión en la zona de adsorción durante
la etapa de adsorción.

25 5. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, en las que la etapa de despre-
surización se termina cuando la presión de adsorción dis-
minuye hasta el intervalo de 0-10 psig (0-0,7 kg/cm²).

30 6. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER



1 HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, en las que el agente de purga
gaseoso comprende una cantidad principal de hidrocarburos
lineales que tienen aproximadamente 1 a 3 átomos de carbono
5 no menos que el componente mas ligero de la alimentación nueva a la zona de adsorción.

7. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
10 HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el agente de purga gaseoso y el agente desorbente se introducen en una dirección a contracorriente del flujo de alimentación nueva a la zona de adsorción.

8. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
15 HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la presión durante la etapa de purga está próxima a la presión atmosférica.

9. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
20 HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según cualquier reivindicación anterior, en las que el flujo del agente de purga varía entre 0,1 y 10 volúmenes de purga.

10. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
25 HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según cualquier reivindicación anterior, en las que la velocidad espacial del agente desorbente varía entre 0,25 y 3 LHSV.

11. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
30 HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀" según cualquier reivindicación anterior, en las que la velocidad espacial del agente desorbente varía entre 0,25 y 3 LHSV.



1 NER HIDROCARBUROS LINEALES $C_{10}-C_{20}$ " según cualquier reivin-
dicación anterior, en las que el tiempo para dicha etapa
de adsorción es aproximadamente un tercio del tiempo total
de ciclo.

5 12. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTEN-
NER HIDROCARBUROS LINEALES $C_{10}-C_{20}$ " según cualquier reivin-
dicación anterior, en las que la alimentación a la zona
de adsorción comprende una mezcla de hidrocarburos $C_{13}-C_{20}$
10 y el agente de purga-desorbente comprende una cantidad
principal de heptano normal.

15 13. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTEN-
NER HIDROCARBUROS LINEALES $C_{10}-C_{20}$ " según cualquiera de las
Reivindicaciones 1 a 11, en las que la alimentación a la
zona de adsorción comprende una mezcla de hidrocarburos
 $C_{13}-C_{20}$ y el agente de purga-desorbente comprende una can-
tidad principal de por lo menos un hidrocarburo lineal se-
leccionado del grupo que consiste en hidrocarburos $C_{10}-C_{12}$
20 y mezclas de los mismos.

25 14. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
HIDROCARBUROS LINEALES $C_{10}-C_{20}$ " según cualquier reivindica-
ción anterior, que consiste en terminar la etapa de adsor-
ción cuando la zona de adsorción contiene una sobrecarga
de hidrocarburo normal comprendida entre aproximadamente
0,5 y 15 % en peso.

30 15. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 336.284, por "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
HIDROCARBUROS LINEALES $C_{10}-C_{20}$ " según cualquier reivindi-



1 cación anterior, en las que el efluente de adsorción, con-
teniendo una cantidad reducida de dichos hidrocarburos
lineales y dichos hidrocarburos lineales más ligeros desor-
bidos de dicho adsorbente selectivo, es fraccionada, sien-
5 do recuperados dichos hidrocarburos lineales más ligeros y
utilizados como una parte del agente desorbente durante la
etapa de desorción.

16. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se so-
10 licita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE ---
PRINCIPAL Nº. 336.284 POR: "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER
HIDROCARBUROS LINEALES C₁₀-C₂₀".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva, que consta de veintiocho pá-
ginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 9 de junio de 1969

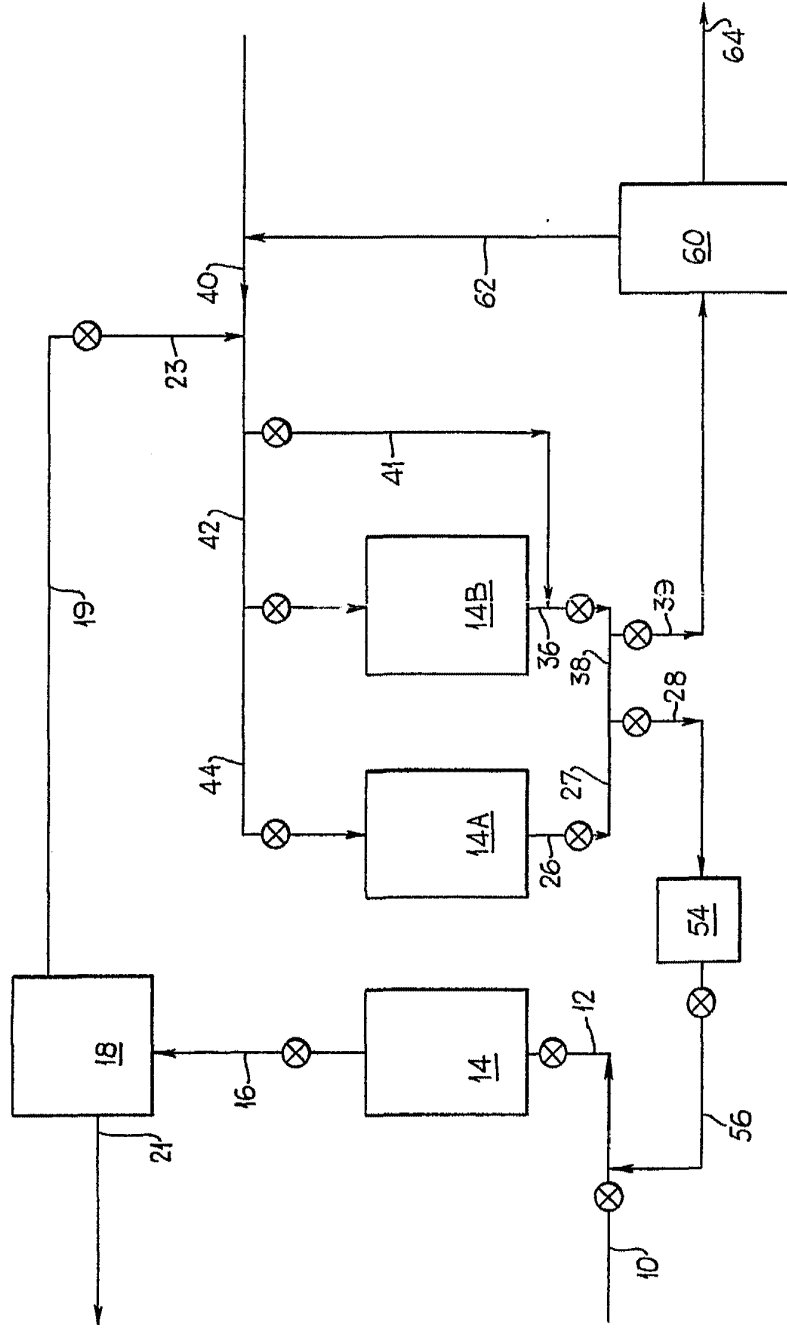
BERNARDO UNGRIA

p.p.

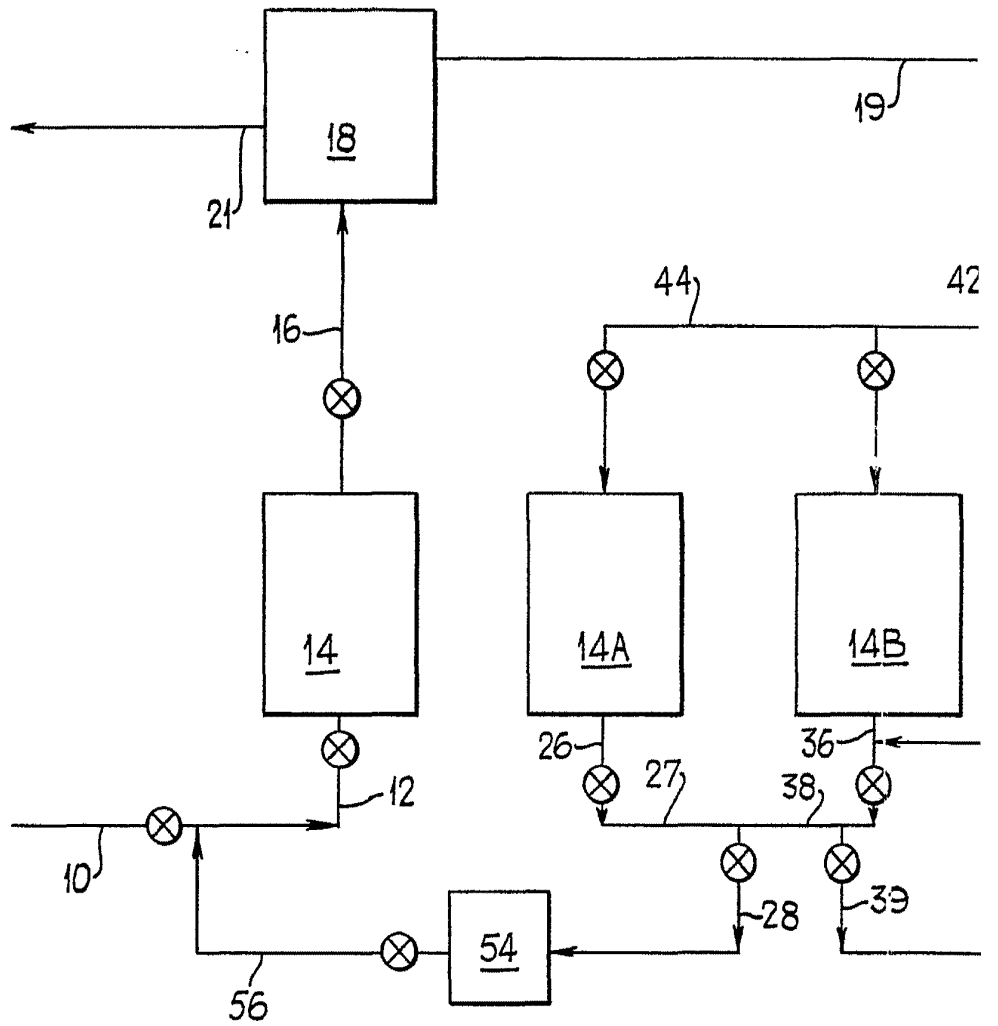
20 

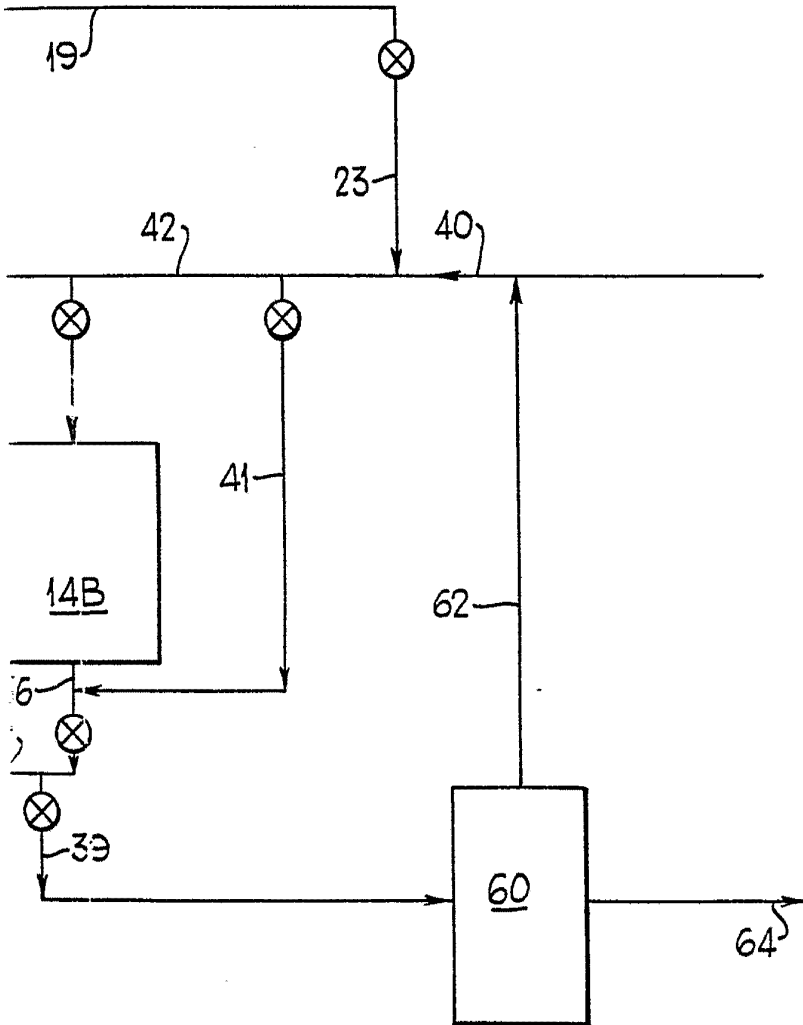
25

30



ESCALA VARIABLE
MADRID, 9 DE JUNIO DE 1969
REGISTRADO UNICAMENTE
R.T.





ESCALA VARIABLE
MADRID, 9 DE junio DE 1969

BERNARDO UNGRIG
R.P.