

373867



373867

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE B 01
SUBCLASE J

COMO DIVISIONAL DE LA SOLICITUD DE PATENTE No. 355.993 del 10-7-68

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS
ET LUBRIFIANTS

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

Enunciado: "APARATO DE CRISTALIZACION SELECTIVA"

Prioridad: de la solicitud de patente francesa No. P.V.
113.992 del 11 de Julio de 1967.



373867

Se refiere la invención a un procedimiento perfeccionado de formación y de separación de cristales a partir de una solución así como al equipo necesario para la realización del procedimiento.

5 El procedimiento consiste en enfriar una solución constituida por dos o varios componentes mediante un líquido refrigerante inmiscible que fluye a contra-corriente de la solución y en el mismo sentido que los cristales formados.

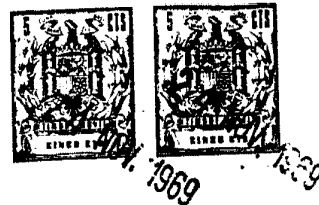
10 Las técnicas anteriores resolvían el problema de cristalización de maneras muy diferentes:

- en una primera serie de procedimientos, se enfriaba la solución y se cristalizaba por trueque indirecto de calor con el fluido refrigerante; éste circulaba en un serpentín bañado por la solución que se trataba de cristalizar. En este caso, el rendimiento termodinámico, como consecuencia de las pérdidas, era mediocre.

15 - en otra serie de procedimientos, se enviaba el fluido refrigerante, generalmente un gas licuado, directamente a la solución que se deseaba cristalizar. Era la vaporización de este fluido en el interior del reactor lo que aportaba las frigorías necesarias para la cristalización. Solución, fluido refrigerante parcialmente vaporizado y cristales se desplazaban generalmente en el mismo sentido.

20 En los dos casos, el cristalizador estaba constituido por un simple recinto cerrado provisto, algunas veces, de un agitador rudimentario. Se contaba esencialmente con la ebullición del refrigerante para realizar la agitación.

25



373867

Si bien el rendimiento termodinámico era mejor que en el primer caso, tal sistema presentaba numerosos inconvenientes.

5 Además de las dificultades inherentes a la manipulación de gases, este sistema exigía gastos importantes de compresión. Lo más frecuentemente, había que utilizar varios flúidos auxiliares unidos según un dispositivo de enfriamiento denominado en "cascada", sirviendo sólo el último de estos flúidos para la cristalización.

10 Por otra parte, como la vaporización es un fenómeno brusco, resultaba difícil obtener una regulación flexible de la velocidad de cristalización.

15 El procedimiento de la invención está destinado a resolver estos inconvenientes. Presenta, además, particulares ventajas, que se irán evidenciando en el curso de la descripción detallada del procedimiento.

20 Consiste el procedimiento en realizar un trueque directo de calor entre la solución, a partir de la cual van a depositarse cristales, y el refrigerante líquido inmiscible con ella, trueque obtenido por una circulación a contra-corriente de los dos líquidos, caracterizado por el hecho de que los dos líquidos y los cristales pasan de una zona de agitación y de mezcla en la cual se realiza un contacto íntimo de las tres fases 2 a 2, que permite una buena transferencia de calor y de materia, 25 a una zona de separación parcial, relativamente más tranquila,

373867



donde el líquido refrigerante y los cristales se separan de la segunda fase líquida, repitiéndose varias veces este paso de una zona a la otra.

5 Se ve inmediatamente que, como consecuencia del flujo a contra-corriente asociado a la mezcla íntima repetida de las tres fases, el rendimiento termodinámico de la operación es excelente.

10 Presenta igualmente el procedimiento la ventaja de ser de una aplicación mucho más flexible que los que utilizan la vaporización de gas, fenómeno particularmente tumultuoso como se ha visto.

Un equipo que responde al espíritu del invento puede esquematizarse por ejemplo por las figuras 1 a 5 unidas a la presente solicitud:

- 15 - la figura 1 es una vista general del aparato,
- la figura 2 es una vista en sección de una parte o fase de este aparato con los elementos que comprende,
- la figura 2A es una vista superior que representa estos elementos,
20 - las figuras 3 y 4 representan respectivamente la parte inferior y la parte superior del aparato,
- la figura 5 es una vista en sección de una parte del aparato en un caso particular que a continuación se detalla.

25 El cristalizador es una columna sensiblemente vertical de preferencia cilíndrica cuyo eje forma con la vertical un ángulo



373867

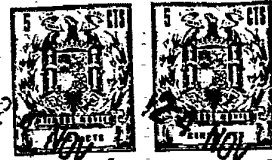
5 comprendido entre 0 y 20 grados; la cabeza de esta columna es de preferencia abocardada; la carga o solución que se trata de cristalizar se introduce en la mitad inferior de la columna por el conducto 1. La posición exacta de este conducto depende de la composición de la carga y de su temperatura.

Por la parte superior se introduce, por el conducto 2, el refrigerante líquido inmiscible. El licor madre o solución agotada es extraído igualmente por la parte alta de la columna (conducto 4).

10 Se recoge en la parte baja de la columna (conducto 3) un caldeo de cristales en suspensión en el licor madre así como una parte del refrigerante que puede ser arrastrado por esta misma tubería. La mayor parte del refrigerante es extraída por el conducto 10. El refrigerante, eventualmente arrastrado a 3, se
15 decanta posteriormente y se separan los cristales del licor madre por cualquier medio físico apropiado; este último se recicla en la parte inferior del cristalizador por el conducto 5 generalmente situado al nivel del conducto 3 de evacuación de los cristales.

20 Quede bien entendido que se puede igualmente extraer la totalidad del refrigerante por el conducto 3 simultáneamente con los cristales. En este caso, el conducto 10 deja de ser necesario.

25 La columna está atravesada por un eje de rotación generalmente vertical 8 sobre el que van fijadas alternamente unas



373867

placas 7 y unas paletas de agitación 9 (figuras 1, 2 y 2a). Estas placas se hallan ligeramente inclinadas con respecto a la horizontal, formando un cono cuya punta está vuelta hacia arriba en el caso de las figuras 1 y 2.

5 Estas placas representan unas perforaciones 11 situadas a proximidad del centro de las mismas; tales perforaciones están situadas en efecto en el interior de un círculo imaginario que tiene el mismo centro que las placas y un radio igual a la mitad del radio de dichas placas. Se han representado, en la figura 2A, 4 paletas de agitación a un mismo nivel. 10 Quede bien entendido que este número no es imperativo, ni tampoco el de las perforaciones de una misma placa.

El eje es arrastrado en rotación por un motor (M - figura 1).

15 La mezcla íntima de los dos líquidos (solución y refrigerante) se efectúa en la zona comprendida entre dos placas a proximidad de la paletas del agitador. Abandonando esta zona, la fase pesada (refrigerante) y los cristales descienden por gravedad a lo largo de la columna y encuentran las placas; como 20 consecuencia de la inclinación de estas placas, cristales y fase pesada son rechazados hacia la periferia y pasan a la planta inferior a través del espacio anular 16 comprendido entre el borde exterior de las placas y las paredes de la columna.

La fuerza centrífuga, aunque débil, contribuye a rechazar el refrigerante pesado y los cristales hacia las paredes 25

373867



5

de la columna. La velocidad de rotación del agitador es, en efecto, bastante débil, por ejemplo del orden de 20 a 50 vueltas por minuto, sin que estos valores tengan un carácter restrictivo; esta velocidad es, sin embargo, suficiente para realizar un buen contacto entre las dos fases líquidas, pero insuficiente para crear una emulsión estable que se oponga a una separación ulterior, incluso parcial, de los dos líquidos, y por ende a una nueva mezcla e incluso, pues, a la realización práctica del procedimiento.

10

Toda acumulación de cristales sobre las placas y/u obstrucción de los espacios anulares es imposible, puesto que las placas se hallan inclinadas con respecto a la horizontal y, además, arrastradas en rotación por el eje 8.

15

Por desplazamiento de volumen, la fase ligera (solución) sube; encuentra la cara inferior de las placas a lo largo de la cual se desliza; después de haber atravesado, en un movimiento ascensional, las perforaciones centrales 11, esta fase ligera se mezcla de nuevo con una nueva porción de fase pesada que le comunicará nuevas frigorías, lo que se traducirá en el nacimiento de nuevos cristales y/o el crecimiento de los antiguos.

20

La inclinación, con respecto a la horizontal, de las placas, puede ser débil, por ejemplo del orden de 5 a 10 grados, es decir que el medio ángulo en el centro del cono será entonces de 85 u 80 grados. Este medio ángulo puede presentar valores

25

373867



comprendidos entre 45 y 85 grados, de preferencia entre 70 y 85 grados, lo cual facilita la ascensión de la fase ligera y el descenso de las fases pesadas a lo largo de cada una de las caras de cada placa.

5

Quede bien entendido que, en este cristalizador como en los extractores líquido-líquido, una de las fases es continua (es el caso de la solución aquí) y las otras se dispersan en la primera (es el caso del refrigerante y de los cristales).

10

Por consiguiente, cuando se habla de separación de fases, por ejemplo la del refrigerante pesado y la de los cristales en una zona del cristalizador, se trata de una acumulación relativa de las fases pesadas, sin que el refrigerante se presente sin embargo en fase continua en dicha zona.

15

Esta forma de placas particular tiene como finalidad evitar, creando esta separación parcial, una cristalización sobre las paredes fijas o móviles del aparato, cristalización siempre perturbadora provocada por una acumulación posible del refrigerante sobre una parte cualquiera del aparato, así como las mezclas de retorno (subidas de refrigerante o descensos de la solución) siempre nefastas para la eficacia del procedimiento.

20

25

Gracias al procedimiento de la invención, los dos líquidos circulan de una manera muy regular a contra-corriente entre sí, desplazándose el refrigerante en el mismo sentido que los cristales. Se realiza, pues, a todo lo largo del cristalizador, un gradiente de temperatura y de concentración. A la inversa de los pro-



373867

cedimientos clásicos, asistimos a un crecimiento muy regular de los cristales y el producto final obtenido en la parte inferior de la columna es particularmente uniforme: en efecto, los cristales más pequeños fluyen mucho menos rápidamente que los gruesos, en razón de los numerosos obstáculos que encuentran; estos pequeños cristales tienen, pues, mucho más tiempo para desarrollarse. Se pueden así obtener cristales cuyo diámetro varía poco, por ejemplo para un producto dado, entre 0,6 y 0,8 mm.

Se ve, pues, que el cristalizador desempeña al mismo tiempo la misión de clasificador de cristales.

Estas dos ventajas son muy importantes. En efecto:

- un crecimiento regular de los cristales se traduce por una cantidad pequeña de licor madre adsorbida y/o incluida.

- una gran uniformidad en el tamaño de los cristales facilita enormemente el ulterior lavado, evitando principalmente la formación de caminos preferentes del líquido de lavado a través de la masa de los cristales.

Las figuras 1, 2 y 2 A, a que nos hemos referido, corresponden a un sistema en el cual la solución que se trata de cristalizar, más ligera, se introduce por la mitad inferior de la columna y el refrigerante líquido pesado por la cabeza de la columna.

Un ejemplo de aplicación de tal disposición es la cristalización del paraxileno a partir de un producto de destilación aromático en C_8 comprensivo de los tres isómeros del xileno



373867

24 NOV. 1969

5 (orto, meta, para) y el etilbenceno. Se puede utilizar como re-
frigerante una solución salina, por ejemplo una solución acuosa
de cloruro cálcico comprensiva de los aditivos apropiados. Los
cristales de paraxileno fluyen con el refrigerante hacia la par-
te inferior del cristalizador. En el caso de un sistema en que se
formen cristales más ligeros que su licor madre, es perfectamente
posible invertir los papeles, es decir, introducir, en cabeza de
columna, la solución que se trata de cristalizar, y en la parte
inferior el refrigerante menos denso.

10 Los cristales formados se desplazan entonces hacia
la parte superior de la columna y se evacuarán bajo la forma de
pasta. En esta nueva disposición, las placas cónicas presentarán
la punta hacia abajo (figura 5).

15 Citaremos, a título de ejemplo, la purificación del
agua por cristalización mediante un refrigerante más ligero no mis-
cible con ella. El agua fluirá entonces por las perforaciones cen-
trales 11, mientras que el refrigerante y los cristales de hielo
pasarán en un movimiento ascendente a través de los espacios anu-
lares 16.

20 El procedimiento de cristalización y de separación
puede aplicarse, pues, a mezclas homogéneas muy variadas, de por
lo menos dos componentes. Se escogerá el líquido refrigerante de
modo tal que sea más ligero que la solución si los cristales que
se forman son más ligeros que esta solución, o más pesado si los
25 cristales son, por su parte, más pesados que la solución de la que



NOV 1969

373867

proceden.

En la medida en que el equipo utilizado responde al principio de la invención, la naturaleza de los materiales que entran en la construcción del cristizador no es crucial.

5 Hemos evocado aquí la aplicación del procedimiento del invento a la purificación del agua; de hecho, la utilización es muy vasta, puesto que interviene cada vez que se trata de producir cristales, por ejemplo para la purificación de cuerpos, la concentración de soluciones (de jugos de frutas, de leche, etc....)

10

El procedimiento y el equipo pueden emplearse en particular para efectuar una reacción química entre dos líquidos cuando ésta se traduce en la aparición de un precipitado.

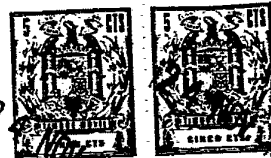
15

Si nos referimos a la figura 1, veremos que las salidas de licor madre y de pasta de cristales pueden hacerse por unos conductos acoplados simplemente a los dos extremos del cristizador. No obstante, esta solución presentaría el doble riesgo de obturación por los cristales del conducto de evacuación de la pasta o pérdida de gérmenes cristalinos por arrastre al conducto de evacuación del licor madre.

20

Estos riesgos se han evitado de la manera siguiente (será útil referirse a las figuras 3 y 4 que representan respectivamente la parte inferior y la superior del cristizador y que afectan, a título de ejemplo, a la cristalización de una solución más ligera que el refrigerante). Recordaremos que el cristaliza-

25



373867

2
1969
309

dor puede funcionar en sentido inverso, a reserva de modificaciones ya precisadas.

5 En la parte baja de la columna (figura 3) de cristalización, se decanta el refrigerante; se forma, pues, una interfase (6) que separa, por una parte, el refrigerante pesado (12) que puede evacuarse por el conducto 10, y por otra parte, una pasta de cristales (13) en suspensión en su licor madre. El conducto de evacuación (3) dirigido hacia arriba se halla inclinado con respecto a la pared de la columna, (es decir, no perpendicular a ella) y este conducto se sitúa al nivel de la interfase. Se evita así la formación de un paquete de cristales que venga a tapar el orificio de evacuación (14).

10

En efecto, los cristales no pueden topar más que sobre una sola pared fija, la constituida por la parte inferior de la V (15) formada por la envoltura de la columna y el conducto lateral (3); la segunda pared es móvil, puesto que es precisamente la interfase.

15

Este dispositivo de extracción preferido presenta la ventaja de ser auto-regulador. Funciona de la manera siguiente:

20 - si, por una razón cualquiera, se produce una acumulación de cristales en la parte inferior de la columna, desciende la interfase bajo la presión de los cristales; la abertura de evacuación del caldo o pasta aumenta y escapa una mayor cantidad de cristales por el conducto 3, lo que tiende a restablecer el equilibrio inicial.

25



373867

5 - por el contrario, si se forman menos cristales, la interfase presentará tendencia a subir, lo que cierra en parte el orificio (14), y lo cual implicará una disminución de volumen de cristales, cosa que restablece el equilibrio inicial. Para que el orificio (14) pueda desempeñar su función, es necesario que sea suficientemente alto.

10 La eliminación de los cristales y del refrigerante es facilitada por la corriente de líquido de reciclado que desemboca del conducto 5. El caudal de este líquido de reciclado es generalmente bastante elevado, por ejemplo del orden de 2 a 5 veces en peso la cantidad de cristales que se forman en la columna por unidad de tiempo. Este flujo de líquido barre los cristales situados a proximidad de la interfase y los arrastra al conducto de evacuación 3.

15 La mayor parte del refrigerante es extraída por el conducto 10, pero, como hemos visto, este conducto puede suprimirse, sin modificación apreciable del funcionamiento de las otras partes de la columna.

20 Por lo que se refiere a la parte superior de la columna, una fórmula adoptada particularmente ventajosa en el caso de un refrigerante pesado es la que se ha representado por la figura 4.

25 El fluido refrigerante se vierte en lluvia a través de la tobera horizontal (17) situada al nivel de un tapón de gas (18) (esencialmente aire y vapores de solución); se evita así la



373867

formación de cristales directamente sobre la tubería de llegada de refrigerante, necesariamente más fría, y la obturación de los orificios de pulverización.

5 La regulación del nivel superior de la columna necesaria para mantener este tapón gaseoso puede realizarse por cualquier procedimiento clásico de detección de nivel y de regulación, por intermedio de bombas por ejemplo o, de preferencia, actuando sobre la presión de este volumen gaseoso, por ejemplo introduciendo aire o retirándolo.

10 El cilindro 19 abierto por su parte inferior y que rodea la tobera 17 y las últimas paletas 20 separa una zona de agitación de líquido 21 de una zona más tranquila 22, en la que se sumerge la conducción de extracción de la solución agotada 4. Este último conducto atraviesa la interfase líquido-gas 23.

15 Es en la zona de agitación central donde se forman los primeros cristales (pueden formarse igualmente a todo lo largo de la columna); por el contrario, en la zona de calma periférica respecto a la primera, se puede comprobar una decantación de los cristales. Resulta, pues, particularmente interesante bombear la solución agotada desde esta última zona, Puede verse que el abocardado de la parte superior de la columna acrece el volumen de la zona de calma 22 y facilita la extracción de la solución agotada.

20
25 Quede bien entendido que los dispositivos adoptados para la parte superior y la parte inferior de la columna respresen-



373867

tan soluciones preferidas, pero que es perfectamente posible hacer uso de numerosas variantes.

5 A continuación daremos los datos experimentales relativos a una mezcla que se sometió a la purificación en un cristallizador que responde al principio del invento. Este ejemplo no es restrictivo.

Se envía a la conducción (1) de un cristallizador tal como el descrito en la figura 1 una solución contentiva en peso de:
10 - paraxileno 20 %, ortoxileno 4,5 %, metaxileno 58 %, etilbenceno 17,5 %.

Esta solución se halla a -10°C . En cabeza, por el conducto (2) llega una solución salina a -70°C . El licor madre sale por el conducto (4) a -65°C con la composición siguiente (en peso):
15 - paraxileno 10 %, ortoxileno 5 %, metaxileno 65 %, etilbenceno 20 %.

El caldeo de cristales evacuado lateralmente al pie de la columna por el conducto (3) está a -15°C . Los cristales, una vez separados de los líquidos, están constituidos por (en peso):
20 - paraxileno 93 %, ortoxileno 0,4 %, metaxileno 5 %, etilbenceno 1,6 %.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes



373867

- REIVINDICACIONES -

- 5 1. Aparato de cristalización selectiva, caracterizado por el hecho de que está constituido por un recinto alargado sensiblemente vertical provisto de llegadas y de salidas de fluidos, y por el hecho de que comprende un eje que arrastra en rotación unas paletas y unas placas dispuestas alternativamente a lo largo de este eje y solidarias de este último, siendo las placas cónicas y presentando unas perforaciones a proximidad del eje de rotación.
- 10 2. Aparato según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el recinto sensiblemente vertical es cilíndrico.
- 15 3. Aparato según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el medio ángulo en el centro del cono formado por las placas está comprendido entre 45 y 85 grados, presentando todas las placas la misma orientación.
4. Aparato según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el medio ángulo en el centro del cono formado por las placas está comprendido entre 70 y 85 grados.
- 20 5. Aparato según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que contiene un dispositivo para inyectar el refrigerante, cuando éste es más pesado que la solución, bajo forma dispersada en un volumen gaseoso situado por encima del nivel superior del líquido contenido en el recinto.
- 25 6. Aparato según la reivindicación 5, caracterizado



373867

por el hecho de que la cabeza del recinto es abocardada y comprende:

5 a) una zona central denominada de agitación, delimitada por una porción de un cilindro concéntrico respecto a las paredes de la columna, que rodea a una tobera de inyección de refrigerante bajo forma dispersada y la parte superior del eje de rotación, y

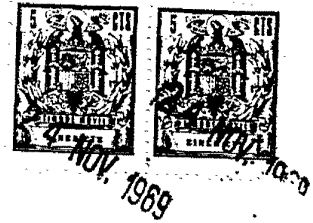
b) una zona de calma periférica a la primera, de la que parte el conducto de evacuación de solución agotada.

10 7. Aparato según la reivindicación 5, que comprende, en la parte inferior del recinto, un conducto lateral, por el cual se evacúa el caldo o pasta, no perpendicular a la pared, dirigido hacia arriba, y situado en la interfase que separa el refrigerante pesado decantado del caldo de cristales.

15 8. Aparato según las reivindicaciones 1 a 7 utilizado para la separación, por cristalización, del paraxileno a partir de una mezcla de xilenos.

20 9. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "APARATO DE CRISTALIZACION SELECTIVA".

373867



Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de dieciocho páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 24 Noviembre 1969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'B. Ungria', is written below the typed name.

10

15

20

25

373867

19 M

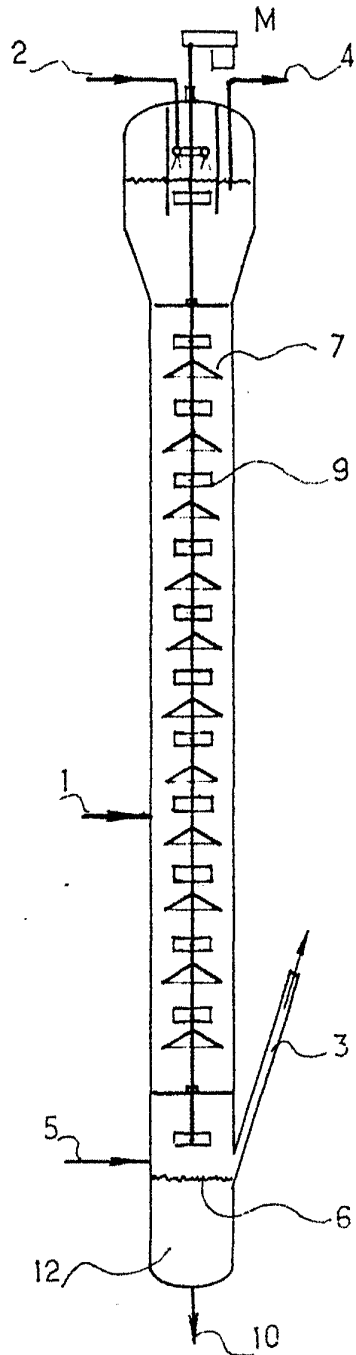


Fig. 1

ESCALA VARIABLE

MADRID, 24 de noviembre DE 1969

BERNARDO UNGRÍA

P. P.

373867

19

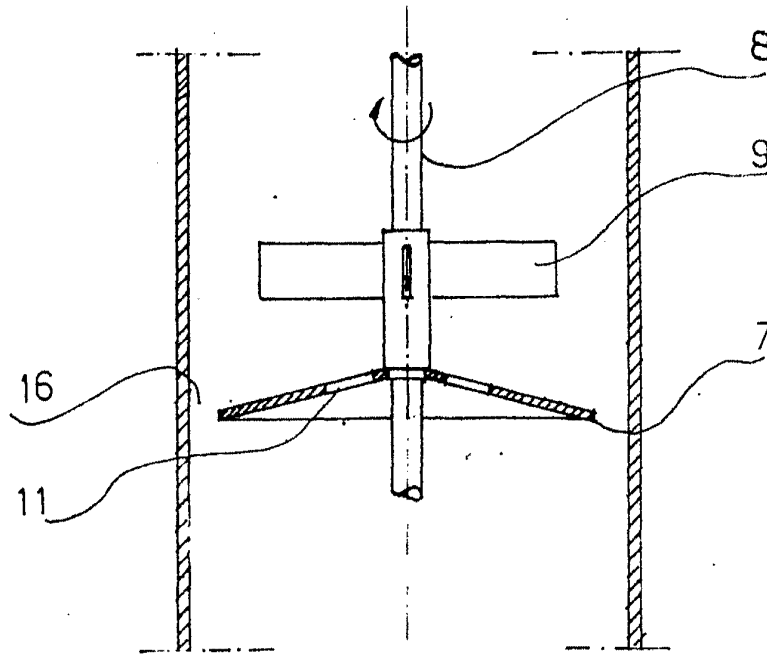


Fig 2

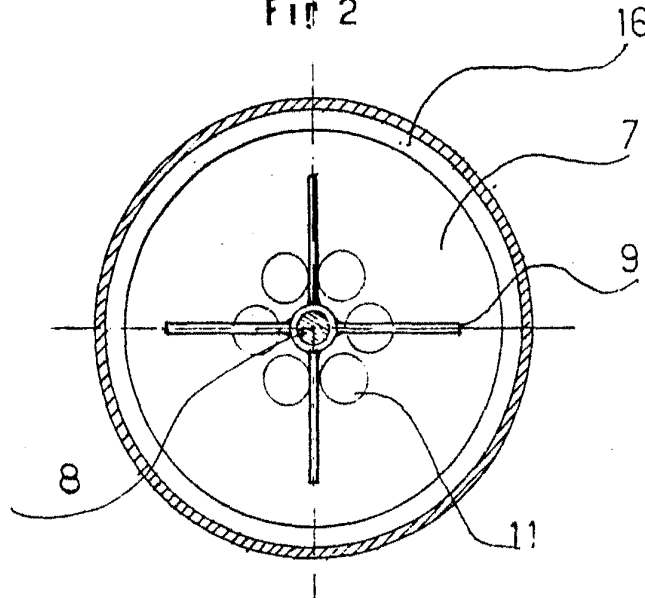


Fig 2A

ESCALA VARIABLE
MADRID, 24 DE noviembre DE 1909
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

373867



19 MAR 1969

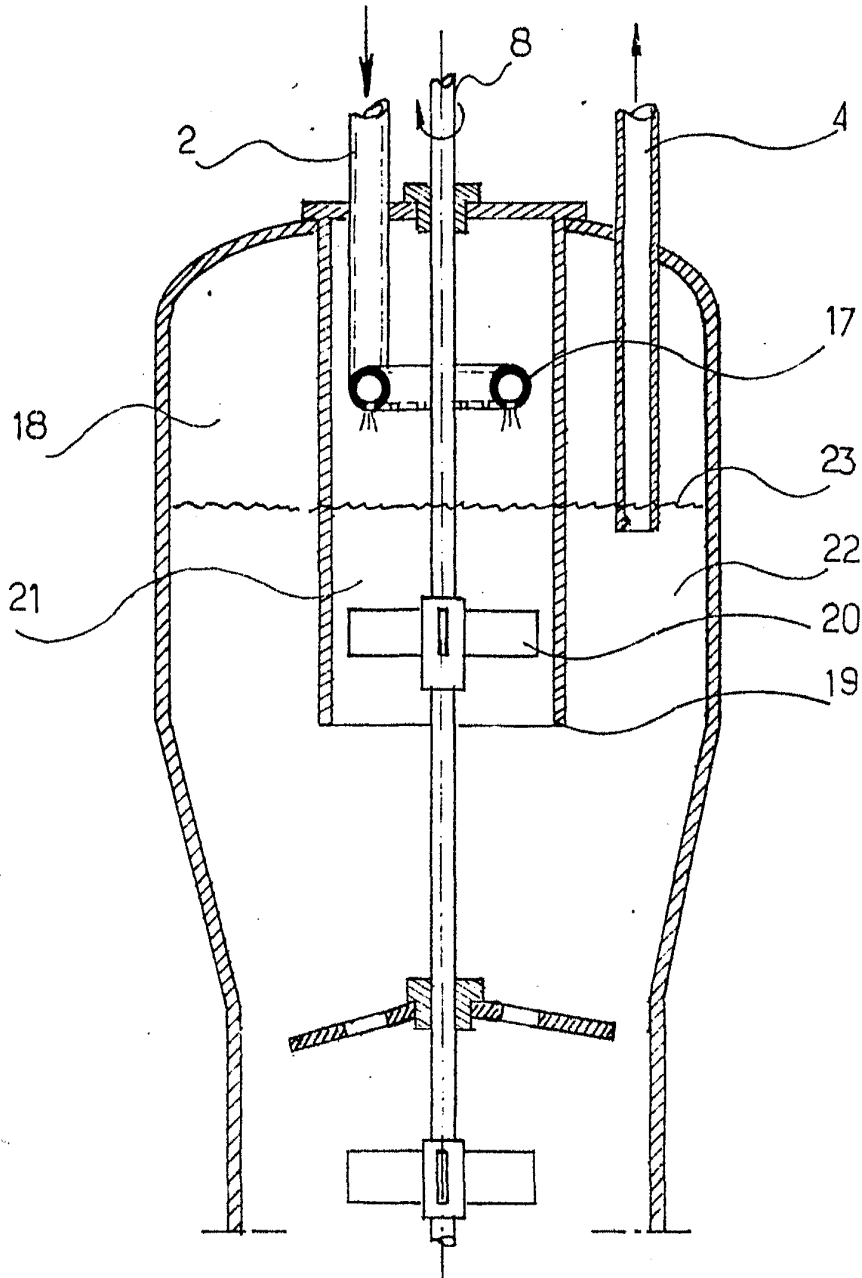


Fig-4 ESCALA VARIABLE
MADRID, 24 DE noviembre DE 1969
BERNARDO UNGRIA
P. P.

373867

19 MAR

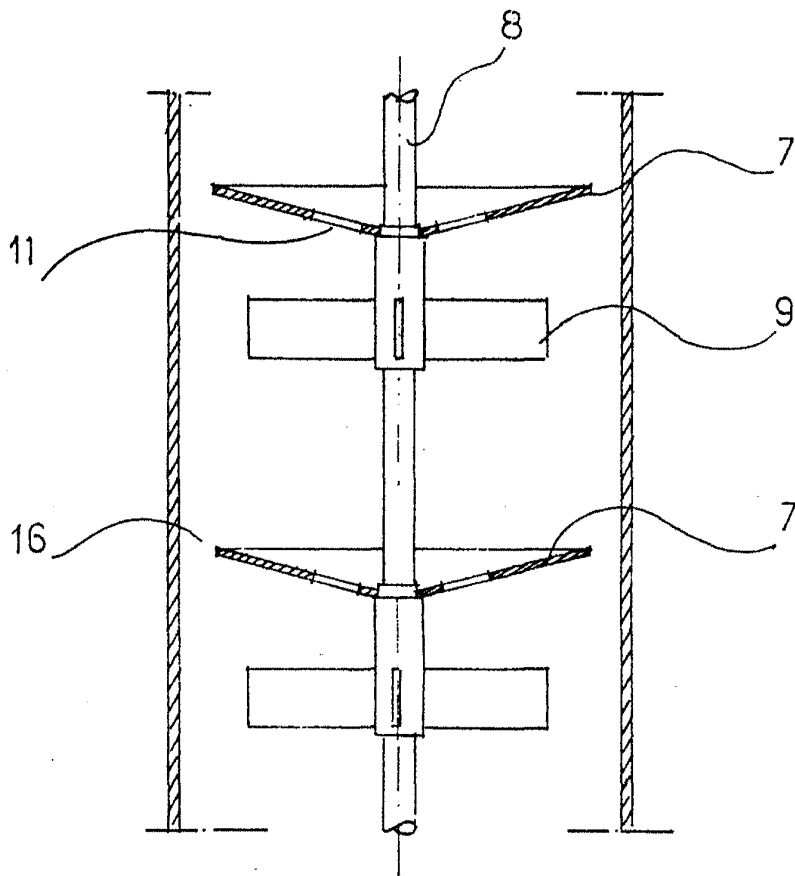


Fig 5

ESCALA VARIABLE
MADRID, 24 DE noviembre DE 1969
BERNARDO UNGRÍA
P. P.