

DE/PL-3016/72
E -FR

25 cca



400659

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

AGENCE NATIONALE DE VALORISATION
DE LA RECHERCHE (ANVAR)

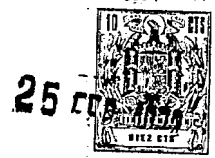
entidad francesa, domiciliada en Tour
Aurore, Paris-Défense, 92-Courbevoie,
Francia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA ENRIQUECER UNA MEZCLA
INICIAL EN UNO DE SUS CONSTITUYENTES E
INSTALACION PARA FRACCIONAR UNA MEZCLA DE
HIDROCARBUROS"

= = = = =

Inventor: Georges Gau

Prioridad: Solicitud de patente en Francia
nº 71 06659 de fecha 26 febrero
1971.



Int. Cl. B01D, C07C

SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I.P.C.
 CLASE _____
 SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La invención se refiere a un procedimiento de separación de hidrocarburos de los cuales por lo menos uno posee hidrógenos móviles, de mezclas que los contienen, en particular de mezclas de hidrocarburos de los cuales por lo menos uno es aromático, y la invención se refiere más particularmente, porque parece que es en este caso que su aplicación deba presentar mayor interés, pero no exclusivamente, a un procedimiento de separación de aquellos hidrocarburos que presentan puntos de ebullición próximos tales como, por ejemplo, hidrocarburos isómeros. A este tipo de hidrocarburos, cuya separación reviste frecuentemente para la industria química una importancia considerable, pertenecen por ejemplo los diferentes xilenos (orto-, meta- y paraxilenos) y el etilbenceno, los cuales se hallan disponibles en grandes cantidades bajo la forma de sus mezclas. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

Se han propuesto ya numerosos procedimientos para realizar la separación de tales isómeros. - - - - -

- 20.
- ,En una primera categoría de procedimientos, se ha propuesto asociar con la mezcla a separar un tercer compuesto capaz de formar interacciones moleculares físicas diferenciadas con los diferentes isómeros y modificar sus volatili-

400659



dades relativas, a fin de permitir su separación por destilación fraccionada. - - - - -

- Un balance de las tentativas (destilaciones azeotrópicas o extractivas o extracciones líquido-líquido) realizadas en este campo, por lo que se refiere en particular a los xilenos y al etilbenceno, se halla en el capítulo titulado "Xylenes and Ethylbenzene" en el Tomo 22 publicado en 1970, de la segunda edición de la obra ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY de KIRK-OTHMER (Interscience Publisher, a Division of John Wiley and Sons, Inc., New York). - - - - -

Sin embargo estos procedimientos no han permitido hasta ahora separar industrialmente, uno de otro, dos hidrocarburos aromáticos puesto que las interacciones moleculares implicadas son débiles y por consiguiente poco selectivas. -

- El procedimiento industrial más corriente para la separación de dos aromáticos consiste en la realización de cristalizaciones fraccionadas. Así, el paraxileno es recuperado de las mezclas paraxileno-metaxileno o de las mezclas etilbenceno-paraxileno-metaxileno-ortoxileno. Este procedimiento es, sin embargo, caro: implica gastos de refrigeración elevados y es difícil controlar eficazmente las operaciones de cristalización y de filtrado. - - - - -

- Se han propuesto igualmente técnicas de separación que implican reacciones químicas. Se ha propuesto, por ejemplo, recurrir a reacciones químicas de adición de metales o de compuestos metálicos sobre ciertos hidrocarburos. Procedi



mientos de este tipo han sido preconizados en particular para realizar la separación de hidrocarburos naftalénicos o también de hidrocarburos que posean reactividades y propiedades químicas claramente distintas. Estos procedimientos apuntan esencialmente a formar selectivamente un compuesto de adición de uno de los hidrocarburos de la mezcla considerada, separar el compuesto de adición y, en su caso, descomponerlo en un reactor distinto para recuperar el hidrocarburo en estado purificado. Sin embargo, tales procedimientos son inaplicables a la separación de hidrocarburos que posean propiedades químicas próximas, lo que sucede frecuentemente, en particular, en el caso de los hidrocarburos aromáticos isómeros.

5.

10.

Recientemente, se han obtenido mejores resultados con un procedimiento que combina procedimientos de extracción líquido-líquido y reacciones químicas. Así, se ha logrado separar eficazmente, por ejemplo, el metaxileno del paraxileno recurriendo a una extracción líquido-líquido en presencia de una mezcla de fluoruro de boro y de ácido fluorhídrico. Esta mezcla presenta, sin embargo, el inconveniente considerable de ser relativamente isomerizante y muy corrosiva.

15.

20.

La invención tiene por consiguiente como objetivo evitar en una gran medida todas las dificultades inherentes a los procedimientos conocidos que se acaban de citar y, más particularmente, proporcionar un nuevo procedimiento que permite beneficiarse, en la separación de hidrocarburos del gé-

25.

400659



5. nero mencionado, en particular de hidrocarburos de volatili-
dades próximas, de las ventajas conocidas de los métodos de
destilaciones fraccionadas, cuando éstos son aplicados a la
separación de hidrocarburos de volatilidades claramente dife-
rentes. - - - - -

10. El procedimiento, según la invención, de enriqueci-
do en uno de sus constituyentes de una mezcla inicial que
contiene por lo menos dos hidrocarburos, en particular de
puntos de ebullición próximos y de los cuales por lo menos
uno posee hidrógenos móviles, está caracterizado porque se
realiza la destilación fraccionada de esta mezcla en contac-
to con una fase que contiene un compuesto organometálico de-
rivado de un compuesto que tiene a su vez hidrógenos móviles
y en el cual los átomos metálicos substituyen de forma rever-
sible a estos hidrógenos móviles y porque se recoge, por una
15. parte, la fase vapor enriquecida en el hidrocarburo de la
mezcla inicial menos ávido de átomos metálicos y, por otra
parte, una fase no vaporizada enriquecida en el hidrocarburo
de la mezcla inicial más ávido de átomos metálicos, bajo for-
20. ma parcialmente metalada. - - - - -

25. El procedimiento según la invención aprovecha el
hecho de que, por una parte, los compuestos organometálicos
del género en cuestión dan lugar a reacciones de equilibrio
con el hidrocarburo o los hidrocarburos de la mezcla que po-
seen hidrógenos móviles, intercambiándose una parte de éstos
reversiblemente con los átomos metálicos del compuesto orga-
nometálico y, por otra parte, de que la afinidad de los hi-

400 659

25



drocarburos considerados para con estos átomos metálicos va-
ría a veces considerablemente, de un hidrocarburo al otro y
de un isómero al otro. - - - - -

- A continuación se dirá frecuentemente que el hidrocarburo más ávido de átomos metálicos es más "ácido" que el hidrocarburo menos ávido de átomos metálicos. Igualmente, se dirá que la substitución de los hidrógenos móviles de un hidrocarburo por átomos metálicos origina la "metalación" del hidrocarburo. Finalmente, las reacciones de intercambios reversibles de los átomos metálicos entre compuestos con hidrógenos móviles se denominarán "transmetalaciones". - - - - -
- 5.
 - 10.

- La puesta en contacto de una mezcla que contiene por ejemplo dos hidrocarburos con el compuesto organometálico produce pues, debido a sus acideces diferentes, una metalación mayor del hidrocarburo más ácido y una metalación menor del hidrocarburo menos ácido, de lo que resulta la obtención, en la fase líquida de la mezcla, de concentraciones relativas de los hidrocarburos no metalados diferentes de las concentraciones relativas de estos mismos hidrocarburos en la mezcla inicial. De la no volatilidad de los compuestos organometálicos introducidos o formados en la mencionada fase líquida resulta una modificación concomitante de las concentraciones relativas de los hidrocarburos a separar en la fase vapor en equilibrio con la fase líquido, en una relación función de la modificación de las concentraciones de hidrocarburos no metalados en la fase líquido después de dicha puesta en contacto. Se observará en particular que la metalación
- 15.
 - 20.
 - 25.

400659



mayor del hidrocarburo más ácido implicará una reducción re-
 lativa de la concentración de este mismo hidrocarburo en la
 fase líquido respecto al hidrocarburo menos ácido y, por con-
 siguiente, un empobrecimiento concómitante de la fase vapor
 5. en equilibrio con la fase líquido en este hidrocarburo más
 ácido y, en otras palabras, un enriquecido de la fase vapor
 en el hidrocarburo menos ácido. - - - - -

Si estas operaciones de puestas en contacto se re-
 piten, en particular realizadas en continuo y a contracor-
 riente y en varias etapas constituidas por los platos de
 10. una torre de destilación, serán suficientes pocos pisos o
 etapas para obtener una fase vapor exenta del hidrocarburo
 más ácido o más metalado, en condiciones por consiguiente
 sensiblemente análogas a las que prevalecerían en una desti-
 15. lación fraccionada de una mezcla de hidrocarburos de volati-
 lidades claramente distintas. - - - - -

Es preciso notar que los compuestos organometáli-
 cos considerados no son productos de adiciones de metales a
 hidrocarburos, sino compuestos de substitución de los hidró-
 20. genos móviles de estos hidrocarburos por estos metales. - -

Los metales convenientes para estos compuestos or-
 ganometálicos, en particular debido a la rapidez de las reac-
 ciones de intercambio que procuran, son el litio, el sodio y
 el potasio, siendo los otros metales alcalinos de un precio
 25. prohibitivo, incluso en el laboratorio. Estos compuestos or-
 ganometálicos pueden ser fabricados a partir de cualesquiera

400659



compuestos que posean hidrógenos móviles. Se obtienen resultados particularmente favorables, por ejemplo, con aminas terciarias aromáticas, tales como la N,N-dimetilanilina, que presentan en sus núcleos átomos de hidrógeno susceptibles de ser substituídos por átomos metálicos, o con hidrocarburos aromáticos, tales como el isopropilbenceno, el isobutilbenceno, el trimetil-1,2,4-benceno, el trimetil-1,2,3-benceno, el trimetil-1,3,5-benceno y otros polialcohilbencenos. - - - -

5.

La reacción puede efectuarse ya sea en fase líquida homogénea ya sea en la masa de un compuesto organometálico sólido: los compuestos organometálicos pueden por lo tanto ser o bien totalmente o bien parcialmente solubilizados en el medio líquido de reacción. - - - - -

10.

En una torre de destilación, la reacción de transmetalación se produce por lo tanto sobre los platos y ello o bien en el seno de la fase líquida, si la reacción se efectúa en fase homogénea, o bien parcial o totalmente en el seno de la fase sólida, si la reacción se efectúa en fase heterogénea. En este último caso, el sólido finamente dividido es mantenido en suspensión en el líquido por la turbulencia creada sobre los platos para mejorar el contacto vapor-líquido. - - - - -

15.

20.

, Las reacciones de transmetalación se efectúan ventajosamente en presencia de catalizadores básicos que favorecen, en particular acelerándolas, estas reacciones. Estos catalizadores deben resistir los compuestos organometálicos.

25.



400659

Un primer grupo de estos catalizadores está formado por aminas terciarias en las cuales los grupos fijados a los átomos de nitrógeno son grupos alcoholos o cicloalcoholos. - - - -

5. Las aminas no terciarias no pueden utilizarse pues to que los hidrógenos conectados directamente a sus átomos de nitrógeno serían siempre más móviles que los hidrógenos de los hidrocarburos a separar, de forma que aquéllas se metalarían preferencialmente con respecto a los hidrocarburos.

10. A título de ejemplos de aminas terciarias que son perfectamente convenientes se pueden citar, por ejemplo, la trietilamina, la tripropilamina, la tributilamina, la N,N'-dimetilciclohexilamina o las aminas puenteadas tales como la trietilendiamina o la quinuclidina. - - - - -

15. Sin embargo, ventajosamente, sobre todo cuando se desea operar en fase líquida homogénea, se recurrirá a catalizadores básicos de un segundo grupo que, al mismo tiempo, sean aptos para formar quelatos con los átomos metálicos de los compuestos organometálicos. Estos catalizadores básicos están constituidos por di- o poliaminas terciarias en las
20. cuales los grupos fijados a los átomos de nitrógeno son grupos alcoholos o cicloalcoholos y en las cuales por lo menos dos de sus átomos de nitrógeno están suficientemente próximos uno al otro para permitir la formación de los quelatos. Estas diaminas o poliaminas terciarias permiten a la vez
25. acelerar la velocidad de las reacciones, aumentar mucho la solubilidad de los compuestos organometálicos y regularizar el

400659

25 FEB 1954



desarrollo de estas reacciones. - - - - -

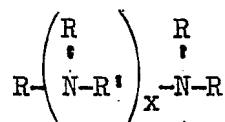
Las otras bases, quelatantes o no, con dobles electrónicos que pueden asociarse con los compuestos organometálicos y que contienen oxígeno (éteres) o fósforo (fosfinas) no pueden utilizarse puesto que son destruidas por los compuestos organoalcalinos del género en cuestión. - - - - -

5.

Se pueden citar, como ejemplo de diaminas quelatantes, los productos siguientes: N,N,N',N'-tetraalcohetilendiamina; N,N,N',N'-tetraalcoholpropilendiamina; N,N,N',N'-tetraalcohol-1,2-diaminociclohexano, eligiéndose los grupos alcohol entre los grupos metilo, etilo, propilo o butilo. - -

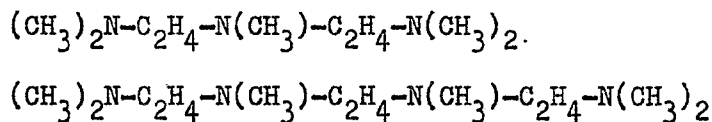
10.

Igualmente, las poliaminas quelatantes que responden a la fórmula general: - - - - -



en donde x es igual a 1, 2, 3 ó 4 y las R y R' son grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo o ciclohexilo, permiten obtener buenos resultados. Se pueden utilizar, por ejemplo, las poliaminas siguientes: - - -

15.



20.

que son preparadas fácilmente por metilación de la dietilentriammina y de la trietilentetramina. - - - - -



400659

No es indispensable que todas las R sean idénticas entre sí o que todas las R' sean idénticas entre sí, pero la síntesis de aminas de fórmulas muy disimétricas es más difícil. - - - - -

- 5. Se obtienen resultados particularmente ventajosos con el N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano cuyo poder quelatante es comparable al de la N,N,N',N'-tetrametilen diamina, pero cuya volatilidad es menor y cuya estabilidad química es mayor. Los compuestos organometálicos quelatados por esta diamina son muy solubles en la N,N'-dimetilanilina y la metalación, en particular en las instalaciones que se describirán posteriormente, puede efectuarse en fase homogénea. - - - - -

- 15. El N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano puede obtenerse por metilación del 1,2-diaminociclohexano con formol y con ácido fórmico según el método de Eschweiller y Clarke. - - - - -

- 20. Se recurre también ventajosamente a un solvente que permite o bien facilitar la disolución (parcial o total) del compuesto organometálico o bien facilitar su transporte en suspensión finamente dividida. - - - - -

- 25. Dicho solvente puede estar constituido por un exceso del compuesto con hidrógenos móviles del que deriva el compuesto organometálico utilizado. Puede igualmente estar constituido por cualquier medio resistente a los compuestos

25 FEB 1978

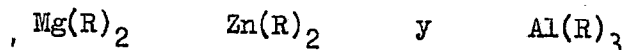
400659

organometálicos y a la metalación. Los éteres no son convenientes puesto que no son estables en presencia de compuestos organoalcalinos. - - - - -

- 5. El solvente, por ejemplo, podrá estar constituido por hidrocarburos aromáticos poco ácidos, tales como el cumeno, el tertibutilbenceno, el isobutilbenceno y el diisopropilbenceno. Uno de los solventes preferidos está constituido por el tertibutilbenceno, cuya cadena no puede ser metalada. Se podrán también utilizar, en particular en la industria del petróleo, fracciones de gas-oil. - - - - -

- 10. El solvente puede igualmente estar constituido, en particular cuando se desea una solubilización mayor del compuesto organometálico, por un medio más polar y/o más solvante, tal como la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetilciclohexilamina o cualquier otra amina terciaria. - - - - -

- 15. Finalmente será frecuentemente interesante trabajar en presencia de un compuesto organometálico que establezca a un metal del grupo II o del grupo III. Los compuestos preferidos son evidentemente aquellos cuyo precio de coste es menor y, más particularmente, los compuestos de las fórmulas: - - - - -



- 20. en las cuales R representa un grupo alcohilo o arilo. Es conocido que estos productos permiten aumentar la solubilidad de los compuestos organoalcalinos. Se ha verificado que per-

25.

400659

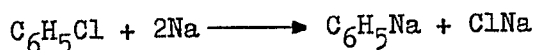


miten igualmente reducir las tendencias de las aminas terciarias a descomponerse con formación de enlaces dobles. Estos son particularmente indeseables en la medida en que permitirían la adición de los compuestos organometálicos sobre los productos de descomposición obtenidos. Se ha constatado, en efecto, que permiten frenar la velocidad de las reacciones de intercambio de hidrógeno-metal alcalino y ello tanto más cuanto, por ejemplo, la relación Mg/Na es mayor. Así, la velocidad de transmetalación homogénea con sodio del paraxileno y del metaxileno es demasiado rápida para ser medible a 0°C. Esta velocidad es siempre rápida, pero medible a 80°C si la relación Mg/Na es igual a 0,25. - - - - -

Las especies reactivas (carboaniones) son por lo tanto menos reactivas en presencia de organomagnesianos simétricos y es esto lo que explica que las aminas terciarias tengan menor tendencia a descomponerse formando enlaces dobles. - - - - -

La preparación de los compuestos organometálicos puede realizarse de cualquier forma conocida en sí. Por ejemplo, se podrá preparar un compuesto organometálico de fórmula R_3Na procediendo como sigue: - - - - -

Se prepara ante todo fenilsodio haciendo reaccionar sodio muy finamente dispersado con clorobenceno introducido gota a gota a 20°C. La reacción se efectúa según el esquema: - - - - -



400659

25

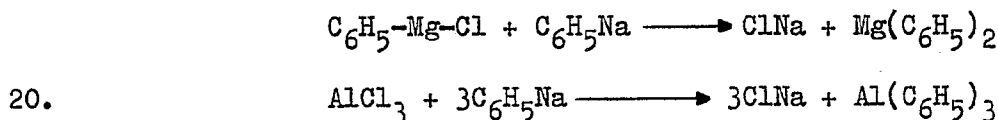


con un rendimiento de clorobenceno superior a 99%. - - - - -

5. Este primer compuesto organometálico puede utilizarse para transmetalizar el compuesto R_3H , por ejemplo la N,N -dimetilanilina; el benceno es completamente expulsado del fenilsodio efectuando la reacción en un matraz sobre el que queda una columna de rectificación que trabaja bajo reflujo. Para mantener una temperatura de ebullición relativamente baja, esta operación se efectúa bajo vacío parcial. - - - - -

10. Si se desea eliminar el cloruro de sodio y el sodio metálico en exceso y trabajar por consiguiente en fase homogénea, se solubiliza el compuesto R_3Na por utilización de uno de los catalizadores básicos solubilizantes mencionados y se eliminan totalmente los insolubles por centrifugación. - - - - -

15. Los compuestos organometálicos estabilizantes o bien se hallan disponibles en el comercio (ejemplo: Trialquilaluminio), o bien son preparados por reacciones similares a las dos reacciones siguientes: - - - - -



Otras características y ventajas de la invención sobresaldrán aún de la descripción que seguirá a título ilustrativo, pero no limitativo, con referencia a los planos en los cuales las figuras 1 a 3 representan de forma esquemáti-

400 659



ca diversos modos de realización de instalaciones que permiten efectuar el procedimiento según la invención. - - - - -

La instalación de la figura 1 se presta perfectamente a la realización, según una primera variante preferida

5. del procedimiento según la invención de la separación de dos hidrocarburos R_1H y R_2H , de los que por lo menos uno posee hidrógenos móviles, a partir de una mezcla de aquéllos, empleando un compuesto organometálico R_3Na derivado de un compuesto con hidrógenos móviles R_3H cuyo punto de ebullición

10. es superior al de los hidrocarburos R_1H y R_2H , y que presenta una menor afinidad con respecto al sodio que los dos hidrocarburos R_1H y R_2H . Se podrá actuar como sigue o de forma análoga: - - - - -

Para mayor claridad de la exposición se considerará, a continuación, que R_1H y R_2H están, por ejemplo, constituidos por el paraxileno R_1H y el metaxileno R_2H respectivamente y que R_3H está constituido, por ejemplo, por la dimetilaminilina, resultando entonces R_3Na por la substitución de uno de los átomos de hidrógeno de su núcleo por el sodio. -

20. Sin embargo, R_1H podrá también designar, por ejemplo, el heptano normal (n-heptano) y R_2H el tolueno. R_3H podría también estar constituido por otra amina aromática terciaria o por un hidrocarburo aromático, tal como el cumeno, el isobutilbenceno, etc. - - - - -

25. Finalmente, el compuesto organosódico R_3Na podría

25 FEB 1952



igualmente estar substituído por un compuesto organolítico R_3Li u organopotásico R_3K correspondientes o por mezclas de éstos. - - - - -

5. La mencionada separación puede realizarse entonces como sigue, recurriendo a la instalación de la figura 1, la cual presenta dos torres de destilación 2 y 4 de las que se han representado esquemáticamente los platos por medio de líneas horizontales 6 en trazos discontinuos. - - - - -

En la primera torre 2, se carga respectivamente: -

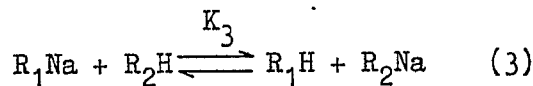
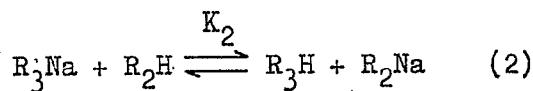
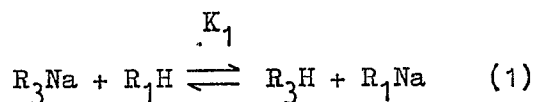
10. - en 8, en el centro de la columna, la mezcla de los hidrocarburos R_1H y R_2H a separar; - - - - -

15. - en 10, encima del punto de introducción 8 de la mezcla de dichos hidrocarburos, una fase que contiene el compuesto organometálico R_3Na , el solvente constituido por uno de los compuestos indicados o, eventualmente, por un exceso del compuesto R_3H , el agente quelatante y, en su caso, un compuesto organometálico estabilizante del género indicado anteriormente. - - - - -

20. Se obtienen entonces, en los platos comprendidos entre los puntos de introducción 8 y 10, respectivamente, de la mezcla de hidrocarburos a separar y de la fase que contiene el compuesto organometálico, los tres equilibrios químicos siguientes: - - - - -

400 659

25 FEB



- Se podrá así definir la acidez relativa de los hidrocarburos por medio de la relación de las constantes de equilibrio de las reacciones tales como (1) y (2). Por ejemplo R_2H es más ácido que R_1H cuando K_2 es mayor que K_1 y $K_3 = K_2/K_1$ es superior a la unidad. Así sucede que el metaxileno es más ácido que el paraxileno que a su vez es más ácido que la N,N-dimetilanilina. La dimetilanilina cede casi todo el sodio de su compuesto organometálico a los dos xilenos y preferencialmente al metaxileno. - - - - -
- 5.
- 10.

- Los xilenos sodados, quelatados con la diamina, son solubles en la N,N-dimetilanilina (que realiza aquí, como se puede observar, la función de R_3H y de solvente); estos quelatos no son volátiles y las concentraciones de los xilenos en la fase gaseosa son únicamente función de las concentraciones de xilenos no sodados en la fase líquida. Por estar el paraxileno menos combinado con el metal que el metaxileno, su concentración en la fase gaseosa será más elevada de lo que normalmente lo haría preveer la ley de Raoult; esta ley es sólo aplicable a las concentraciones de xilenos no metalados. - - - - -
- 15.
- 20.

Se ha modificado así, pues, la volatilidad relati-

400659



va global del par para-/metaxileno y la separación de los constituyentes de la mezcla por el procedimiento según la invención se hace por lo tanto posible. - - - - -

5. El punto de introducción 8 de la mezcla de los xilenos permite definir por lo tanto, como en cualquier destilación normal, la zona de enriquecido y la zona de agotado de la columna 2. Además, el punto de introducción 10 puede estar situado sólo a algunos platos de la cabeza de la torre 2, siendo éstos suficientes para recuperar los compuestos R_3H poco volátiles. - - - - -

En la cabeza de la columna se condensa paraxileno de muy alto grado de pureza, en un condensador 12. Una parte del condensado es reenviada como reflujo por una conducción 14, recogién dose la otra parte por una conducción 16. - - -

15. La mezcla obtenida en la parte inferior de la columna 2 no contiene ya paraxileno y el sodio se reparte entre el metaxileno y la N,N-dimetilanilina según el equilibrio (2). Se introduce esta mezcla, por medio de una conducción 18, a una altura conveniente en una segunda columna de destilación 4, extrayéndose una parte de esta mezcla, en su caso, vaporizándose en un rehervidor 19 y reinyectándose en la parte inferior de la columna 2. - - - - -

20. En la zona de agotado de la columna 4, se produce la reacción inversa de la reacción (2), siendo entonces el equilibrio desplazado hacia los términos de la izquierda de

25.



400659

la ecuación, por vaporización del metaxileno. La zona 22 de enriquecido es utilizada sólo para detener los vapores de amina, de solvente y de R₃H. - - - - -

5. Se obtiene así en la cabeza de la columna 4 metaxileno de alta pureza, una parte del cual se reenvía como reflujo, después de condensación en un condensador 24, por medio de una conducción 26. La otra parte es recogida por una conducción 28. - - - - -

10. La mezcla obtenida en el fondo de la columna contiene pues los constituyentes introducidos precedentemente en la columna 2 y puede por lo tanto ser reutilizada en principio indefinidamente y reciclada al punto 10 de introducción de la columna 2, por una conducción 29. - - - - -

15. La reutilización de la mezcla compuesto organoalcalino + solvente + catalizador básico + compuesto organometálico estabilizante no puede ser, sin embargo, total puesto que: - - - - -

20. - una parte del catalizador básico (amina) es atacada por los compuestos organometálicos y da subproductos sin efecto catalítico o solvatante; - - - - -

- una parte del compuesto organometálico es atacada por las trazas de agua o de productos sulfurados presentes en la mezcla de xilenos. - - - - -

Es pues indispensable purgar, por una conducción



400659

30, en continuo, una parte de la mezcla extraída de la colum
na 4 e introducir en continuo, por una conducción 32, una
cantidad equivalente de mezcla no contaminada. - - - - -

5. La purga puede ser tratada en discontinuo por des-
tilación bajo vacio, para recuperar el solvente así como el
catalizador básico no descompuesto. Después de ataque con
agua o alcohol, el hidrocarburo R_3H es a su vez recuperado y
el sodio presente en la purga puede recuperarse bajo forma
de sosa. - - - - -

10. Para reducir al mínimo la cantidad de amina descom-
puesta, se dispone de tres métodos: - - - - -

1) - Efectuar las dos destilaciones en las torres
12 y 22 bajo vacio notable a fin de poder operar a la tempe-
ratura más baja posible, pero se está evidentemente limitado
15. por la pérdida de carga en los platos. - - - - -

2) - Utilizar la amina (catalizador básico) más es-
table posible, es decir la más resistente al ataque de los
compuestos organometálicos. Debe hallarse un compromiso, en
cada caso particular, entre la fuerza básica de la amina, su
20. estabilidad, su volatilidad y su precio. Se obtienen resulta-
dos particularmente interesantes por utilización del N,N,N',N' -
 N' -tetrametil-1-2-diaminociclohexano; esta amina quelatante
es muy solubilizante y permite obtener un gran poder separa-
dor resistiendo bien, al mismo tiempo, el ataque del sodio.

25. Esta estabilidad es debida al hecho de que el núcleo ciclohe-
xánico se metala muy poco y de que se hace por ello muy len-

400659

25



ta la formación de un enlace doble entre dos átomos de carbono próximos. - - - - -

3) - Operar en presencia de un compuesto organometálico estabilizante. - - - - -

5. La descripción precedente se aplicaría de la misma forma, por ejemplo, a la separación del n-heptano y del tolueno. En este caso particular, R_3H (que puede ser también la N,N-dimetilanilina o el cumeno) tendría una acidez intermedia entre R_2H (tolueno) y R_1H (heptano); la acidez del n-heptano (como la de todos los hidrocarburos saturados) es muy débil y la constante K_3 sería muy grande así como la volatilidad relativa global del par n-heptano-tolueno, de forma que el número de platos de destilación a utilizar puede ser muy pequeño. - - - - -

10. Resulta desde luego evidente que el principio de la separación de dos hidrocarburos R_1H y R_2H tal como se acaba de describir con respecto a la fig. 1 puede extenderse a la separación de un número mayor de hidrocarburos. - - - - -

20. Por ejemplo se podrá realizar la separación de tres hidrocarburos tales como el etilbenceno, el paraxileno y el metaxileno en una instalación que presente dos unidades del tipo de la representada en la fig. 1. El etilbenceno es ligeramente más volátil pero sobre todo menos reactivo con respecto a compuestos organosódicos que el paraxileno. Por tanto se puede realizar, en primer lugar, en la columna 2 de la primera unidad, la separación del paraxileno y del etil-

25.

400659



- benceno, por una parte, y del metaxileno, por otra parte, ob-
 teniéndose la mezcla paraxileno-etilbenceno en la cabeza de
 la columna 2 en fase vapor y separándose el metaxileno en la
 segunda columna 4 de la primera unidad, como se ha descrito
 anteriormente. La separación del paraxileno y del etilbence-
 no de dicha fase vapor puede realizarse entonces, después de
 condensación de ésta, en la segunda unidad mencionada, des-
 pués de introducción de la mezcla condensada en la primera
 columna 2 de esta segunda unidad, en un punto de ésta análo-
 go al punto 8 anteriormente descrito, realizándose entonces
 esta separación en condiciones análogas a las que se han des-
 crito anteriormente con respecto a la separación de paraxile-
 no y del metaxileno. - - - - -

- Se observará que es perfectamente posible, en la
 doble separación anterior, recurrir a compuestos organometáli-
 cos diferentes en la primera y en la segunda unidades, res-
 pectivamente. Sucederá lo mismo por lo que se refiere a los
 solventes utilizados, etc. - - - - -

- En numerosos casos, en el procedimiento según la
 invención y para mantener la actividad del compuesto organo-
 alcalino durante el tiempo más largo posible, se preferirá
 trabajar a temperaturas relativamente débiles, en general in-
 feriores a 100°C. Las destilaciones serán por consiguiente
 efectuadas bajo vacío parcial. - - - - -

- Sin embargo no es necesario que ciertas partes de
 las columnas de la fig. 1 trabajen a baja temperatura; este

400659



es en particular el caso de las secciones superiores de cada columna que efectúan separaciones de compuestos no metalados y de los rehervidores 19 y 19a, asociados a las columnas 2 y 4. - - - - -

5. Se ha representado de forma esquemática en la fig. 2 una instalación en la cual las operaciones de destilación en presencia de los compuestos organometálicos se realizan en columnas 2a y 4a bajo vacío parcial, efectuándose las operaciones de separaciones de compuestos no metalados en columnas distintas 3a y 5a respectivamente, las cuales pueden trabajar a la presión atmosférica. - - - - -

Al proponerse, por ejemplo, separar en estas condiciones el paraxileno y el metaxileno de las mezclas que los contienen, se procederá como sigue o de forma análoga. - - -

15. La mezcla 8a de paraxileno y de metaxileno se introduce a una altura conveniente en la columna 2a mientras que la fase que contiene el compuesto se introduce esta vez a nivel del plato superior 40, siendo asegurado el reflujo de líquido ya sea por una parte del condensado 41, que procede del condensador 42 de la columna 2a, ya sea por la introducción de los productos pesados de la columna atmosférica 3a, por medio de una conducción 44, ya sea por ambos sistemas a la vez. - - - - -

25. El condensado 41 de la primera columna contiene paraxileno, compuesto R₃H liberado por el compuesto organometálico

400659



lico R_3Na y eventualmente solvente. El paraxileno más volátil es entonces recuperado fácilmente en 45 por destilación normal en la columna 3a, siendo reenviados los productos pesados 44 al circuito como se ha indicado anteriormente. - -

5. Esta instalación modificada permite además, si se desea, utilizar el rehervidor 46 de la columna 3a para producir el vapor necesario para la operación de la columna 2a, siendo dirigido este vapor hacia la parte inferior de la columna 2a por medio de la conducción 48. Se evitan así todos
10. los inconvenientes asociados con el funcionamiento de un rehervidor que trabaja a la vez bajo vacío y en presencia de compuestos sensibles al calor y que tienen tendencia a ensuciar las superficies de intercambio térmico, inconvenientes que aumentan las pérdidas de productos metalados. - - - -
15. La parte de la instalación que sirve para la regeneración del compuesto R_3Na y para la purificación del metaxileno funciona de forma similar a lo que se acaba de describir. La mezcla de metaxileno, del compuesto con hidrógenos móviles del que deriva el compuesto organometálico R_3Na , y de sus formas metaladas, que es extraída de la parte inferior de la columna 2a, es introducida a nivel del plato superior 50 de la columna 4a de regeneración bajo vacío parcial, por medio de una conducción 52. El compuesto organometálico regenerado, extraído de la parte inferior de la columna de regeneración 4a, es reciclado, por medio de una conducción
20. 25. 53, al punto de introducción 40 de la columna 2a, mientras que la fase vapor 54, que contiene una mezcla de metaxileno

400659



5. y de R_3H que se escapa de la parte superior de la columna 4a es sometida, después de condensación en un condensador 55, a una destilación fraccionada en la columna 5a, que trabaja a la presión atmosférica. El metaxileno purificado es entonces recogido en 56 a partir de la fase vapor, mientras que el compuesto R_3H extraído de la parte inferior de la columna 5a es reciclado al nivel del plato superior 50 de la columna 4a. Como en la primera parte de la instalación descrita, el reservidor 57 asociado a la columna 5a proporciona, a la vez,

10. el vapor necesario para la operación de la columna 5a y de la columna 4a, por medio de las conducciones 58 y 59. - - -

En lo que precede se ha considerado sólo el caso en que el compuesto R_3H correspondiente al compuesto organometálico es menos volátil y menos ácido que por lo menos uno de los hidrocarburos de la mezcla a separar. No se trata en

15. absoluto de una condición limitativa. Por el contrario, en ciertos casos y, en particular, para la separación de hidrocarburos aromáticos muy poco volátiles, como los tetrametilbencenos, los dietilbencenos o los cimenos, se podrá recurrir a compuestos organometálicos que deriven de compuestos

20. R_3H más volátiles y más ácidos que los hidrocarburos R_1H y R_2H . Esto es igualmente cierto para hidrocarburos más volátiles, tales como los xilenos, que pueden separarse recurriendo al bencilsodio, derivado del tolueno, que es a la vez más

25. ácido y más volátil que los xilenos. - - - - -

La fig. 3 muestra esquemáticamente una instalación en la cual puede realizarse esta última variante del procedi

400659



miento según la invención. - - - - -

Esta instalación comprende una columna 2b, que trabaja preferentemente a presión reducida, en la cual la mezcla de hidrocarburos R_1H y R_2H introducida en esta columna en un punto 8b, circula a contracorriente de una fase que contiene el compuesto organometálico introducido en un punto 10b de esta misma columna, encima del punto 8b. La fase vapor obtenida en la cabeza de la columna 2b contiene compuesto R_3H y el hidrocarburo menos ácido R_1H . Después de condensación en un condensador 60, es fraccionada a su vez en una columna distinta 3b que trabaja a la presión atmosférica, siendo extraído R_1H en 62 del fondo de la columna 3b. - - -

La columna de regeneración 4b alimentada, por medio de una conducción 64, con los productos extraídos del fondo de la columna 2b, suministra en su cabeza una fase vapor que contiene una mezcla del compuesto R_3H y del otro hidrocarburo R_2H . Esta mezcla es, después de condensación en un condensador 66, fraccionada a su vez en una columna distinta 5b, que trabaja a la presión atmosférica, siendo también en este caso R_2H extraído por 68 del fondo de esta columna 5b. - - - - -

La regeneración en la columna 4b será favorecida por la introducción de un exceso del compuesto R_3H en el fondo de la columna 4b y por su acidez relativamente elevada. Igualmente se puede suprimir el rehervidor 70 de la columna 4b e introducir bajo forma de vapor en el fondo de la colum-

400659

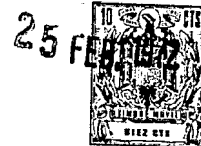


na 4b la cantidad necesaria del compuesto R_3H para garantizar el funcionamiento de la columna 4b y el arrastre en la fase vapor de la totalidad del compuesto R_2H contenido en la mezcla introducida en esta columna por medio de la conducción 64. Estas cantidades de R_3H bajo forma de vapor pueden proceder, en particular, por medio de una conducción 72, de las fracciones de la cabeza de las columnas 3b y 5b y/o de una fuente distinta esquematizada en 74. - - - - -

En su caso se alimentarán igualmente las dos columnas principales 2a y 4b por sus fondos respectivos con el solvente contenido en la fase que transporta el compuesto organometálico, cuando este solvente posee a su vez una volatilidad superior a la de los hidrocarburos a separar y una acidez muy débil. - - - - -

Se obtiene por lo tanto así un procedimiento que puede ser realizado de las formas más diversas y que permite obtener modificaciones importantes de los coeficientes de partición que se instauran normalmente entre los hidrocarburos de una mezcla en ausencia de los compuestos organometálicos del género en cuestión y por consiguiente alcanzar poderes separadores extremadamente importantes para hidrocarburos que, sin embargo, pueden tener volatilidades del mismo orden de magnitud, como sobresale en particular de los ejemplos que siguen y que se dan, desde luego, a título de indicaciones no limitativas. - - - - -

Para mayor claridad de la exposición se recordará



400659

ante todo que el coeficiente de partici3n estar3 definido,
para una mezcla de dos hidrocarburos R₁H y R₂H, en presencia
de sus productos de metalaci3n, por la f3rmula: - - - - -

$$C = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} \quad \text{con :}$$

5. y₁ = concentraci3n molecular del compuesto R₁H en la fase va
por, - - - - -

y₂ = concentraci3n molecular del compuesto R₂H en la fase va
por, - - - - -

10. x₁ = concentraci3n molecular de los compuestos R₁H y R₁Na en
la fase lfquido, - - - - -

x₂ = concentraci3n molecular del compuesto R₂H y R₂Na en la
fase lfquido. - - - - -

15. Estas 3ltimas concentraciones son substituidas por
las concentraciones moleculares medias de la suspensi3n s3li
do-lfquido cuando se trabaja en reacci3n heterog3nea s3lido-
lfquido. - - - - -

En ausencia de los compuestos organoalcalinos, es-
te factor C se confunde con la volatilidad relativa de R₁H
con respecto a R₂H. - - - - -

20. Ejemplo 1'

Se solubilizan 0,05 moles de fenilsodio en una mez
cla de 50 cm³ (0,39 moles) de N,N-dimetilanilina y 20 cm³

400659



(0,153 moles) de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. - - - -

5. El sodio se reparte inmediatamente por equilibrio de metalación entre el benceno y la dimetilanilina; por ser la dimetilanilina ligeramente más ácida que el benceno y por hallarse presente a mayor concentración toma la mayor parte del sodio. - - - - -

Se lleva el medio a 50°C y en el instante cero se añaden: - - - - -

- 10. 2 cm³ de paraxileno
- 2 cm³ de metaxileno

Estos dos xilenos, más ácidos que el benceno o la dimetilanilina, se metalan preferencialmente, metalándose el metaxileno más que el paraxileno. - - - - -

15. La temperatura se mantiene a 50°C y, 15 minutos después de la adición de los xilenos (en el tiempo t = 15 min), se extrae, por destilación bajo vacío, y se condensa una pequeña fracción cuya composición es sensiblemente representativa de la del vapor en equilibrio con el líquido presente en el matraz en el momento de la extracción.

20. El análisis por espectrografía de infrarrojos de esta fracción, después de lavado con agua acidulada para eliminar las aminas, da las composiciones relativas siguientes: - - - - -

Paraxileno : 79% Metaxileno : 21%

400659



lo que corresponde pues a un coeficiente de partición entre la fase gaseosa y la fase líquida de: - - - - -

$C = 3,75$

5. es decir un coeficiente de partición muy superior a la volatilidad relativa paraxileno/metaxileno normal a 50°C que es de: $(\alpha_{pm})_{50^\circ} = 1,055$. - - - - -

Ejemplo 2

Se opera como en el ejemplo 1, excepto que las cantidades de xileno añadidas son dobles, es decir: - - - - -

- 10. 4 cm³ de paraxileno
- 4 cm³ de metaxileno

Las composiciones relativas de la fase gaseosa son las siguientes: - - - - -

Paraxileno : 62% Metaxileno : 38%

15. lo que corresponde a un coeficiente de partición: - - - - -

$C = 1,63$

20. Este ejemplo ilustra perfectamente que, para una cantidad determinada de sodio, el porcentaje global de xileno sodado es inferior cuando la cantidad de xileno aumenta y, por consiguiente, el coeficiente de partición es menor. -



Ejemplo 3

Se opera como en el ejemplo 1, pero el paraxileno es substituído por el ortoxileno: se añaden por lo tanto en el medio de metalación: - - - - -

- 5. 2 cm³ de metaxileno
- 2 cm³ de ortoxileno

Las concentraciones relativas de la fase gaseosa son las siguientes: - - - - -

Metaxileno : 61% Ortoxileno : 39%

- 10. lo que corresponde a un coeficiente de partición de - - - -

$C = 1,56$

- 15. Este valor es aún superior al del equilibrio líquido-vapor: $(\alpha_{mo})_{50^{\circ}} = 1,22$ e indica por lo tanto que, en las condiciones utilizadas, el ortoxileno es más ácido que el metaxileno. - - - - -

Ejemplo 4

- 20. Se utilizan las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1, pero no se añade la N,N,N',N'-tetrametiletillendiamina; los organometálicos no son solubles en la fase líquida y el ataque del fenilsodio sólido progresa lentamente. Se añaden, en el instante cero: - - - - -

400659



3 cm³ de paraxileno

3 cm³ de metaxileno

El coeficiente de partición C varía en función del tiempo, como resulta de la tabla siguiente, en la cual se indican los valores medidos del coeficiente de partición según tiempos de reacción crecientes. - - - - -

5.

<u>Tiempo de reacción</u>	<u>Coeficiente de partición</u>
t = 0	C = 1,05
t = 3 min	C = 1,12
10. t = 15 min	C = 1,78
t = 1 h	C = 2,24
t = 2 h 30 min	C = 2,44

Es posible aumentar mucho la velocidad del fenómeno ya sea aumentando la temperatura ya sea utilizando catalizadores básicos no disolventes. - - - - -

15.

Ejemplo 5

Se mezclan 0,05 moles de fenilsodio, 50 cm³ (0,39 moles) de N,N-dimetilanilina y 80 cm³ (0,58 moles) de trietilamina. - - - - -

20.

Se controla la temperatura a 40°C y en el instante cero se añaden: - - - - -

1 cm³ de paraxileno

3 cm³ de metaxileno

400659



5. Como en el ejemplo 4 la reacción es heterogénea y el coeficiente de partición entre las fases vapor y líquido es muy próximo a la unidad. El coeficiente de partición entre el vapor y la suspensión es función del tiempo y se halla: - - - - -

<u>Tiempo de reacción</u>	<u>Coefficiente de partición</u>
t = 0	C = 1,05
t = 5 min	C = 1,70
t = 15 min	C = 1,72
10. t = 3 h	C = 1,57

Como se puede observar, la velocidad de reacción es más rápida que en el caso anterior, lo que es debido al hecho de que la trietilamina es un buen catalizador básico de la reacción. - - - - -

15. Ejemplo 6

20. Este ejemplo demuestra que existe una disminución del coeficiente de partición cuando el tiempo de reacción es muy largo. Esta disminución se observa para la reacción heterogénea e igualmente para la reacción homogénea, como lo indican las cifras siguientes. - - - - -

Se mezclan 0,05 moles de fenilsodio, 50 cm³ (0,39 moles) de N,N-dimetilanilina y 20 cm³ (0,153 moles) de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. - - - - -

400 659

25 FEB.



Se controla la temperatura a 40°C y en el momento
cero se añaden: - - - - -

2 cm³ de paraxileno

2 cm³ de metaxileno

5. Se destila bajo vacío a 40°C con diferentes tiempos de reacción. Los coeficientes de partición que corresponden a esta reacción homogénea son los siguientes: - - - - -

<u>Tiempo de reacción</u>	<u>Coefficiente de partición</u>
t = 10 min	C = 5,90
t = 30 min	C = 5,92
t = 1 h	C = 5,85
t = 2 h	C = 5,86
t = 6 h	C = 5,10
t = 24 h	C = 4,10

15. Esta desactivación es más rápida cuanto más elevada es la temperatura de la reacción. Los tiempos necesarios para la aparición de esta desactivación permanecen sin embargo mayores que los tiempos de permanencia normales de las fases sobre los platos de una columna de destilación. - - - - -

20. Ejemplo 7

Se efectúa una separación de la mezcla ternaria paraxileno, metaxileno, ortoxileno. - - - - -

Se mezclan 0,05 moles de fenilsodio, 50 cm³ (0,39



moles) de N,N-dimetilanilina y 20 cm³ (0,153 moles) de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina. - - - - -

Se regula la temperatura a 40°C y en el momento ce ro se añaden: - - - - -

- 5. 2 cm³ de paraxileno
- 2 cm³ de metaxileno
- 1 cm³ de ortoxileno

Los coeficientes de partición medidos para esta reacción homogénea son los siguientes: - - - - -

10.	<u>Tiempo de reacción</u>	<u>Coficiente de partición para/meta</u>	<u>Coficiente de partición meta/orto</u>
	t = 1 h	C = 2,5	C = 1,53
	t = 18 h	C = 1,71	C = 1,53

- 15. El coeficiente de partición meta/orto demuestra que el ortoxileno es más ácido que el metaxileno, como se ha demostrado ya en el ejemplo 3. - - - - -

Ejemplo 8

- 20. Se ha preparado el N,N,N',N'-tetrametil-1-2-diaminociclohexano y se ha repetido el ensayo del ejemplo 1 en las mismas condiciones pero substituyendo la N,N,N',N'-tetrametiletildiamina por una cantidad equivalente de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano. El coeficiente de partición obtenido es ligeramente superior al del ejemplo 1 e
- 25. igual a 3,92. - - - - -

400659

25 FEB. 1972



La mezcla obtenida es luego calentada durante 48 horas a 80°C; se constata que el coeficiente de partición, con los errores experimentales del caso, es aún próximo a 3,9, lo que denota una gran estabilidad del N,N,N',N'-tetrametil-1-2-diaminociclohexano en presencia de los compuestos organoalcalinos. - - - - -

5.

Ejemplo 9

Se procede según las mismas condiciones operativas que en el ejemplo 1, pero en presencia de 0,05 moles de fenilsodio y de 0,0125 moles de $Mg(C_6H_5)_2$ obtenido por acción del fenilsodio sobre el bromuro de fenilmagnesio. - - - - -

10.

Se constata que, después de 10 minutos a 80°C, el coeficiente de partición es: - - - - -

$$C = 3,70$$

y que el coeficiente permanece igual a este valor, con los errores experimentales del caso, después de haber mantenido la mezcla durante 90 horas a 80°C. Este ejemplo demuestra la función estabilizante ejercida en la reacción por el derivado magnesiano. - - - - -

15.

Es evidente que para los técnicos existe una relación estrecha entre las composiciones de las fases vapor en equilibrio con las fases líquido de dichas mezclas de hidrocarburos, en contacto con los compuestos organometálicos utilizados, por una parte, y las constantes de equilibrio K_3 de

20.



las reacciones de transmétalación tales como se han definido anteriormente, por otra parte. Estas constantes de equilibrio pueden, por ejemplo en los ejemplos que preceden, calcularse a partir de las composiciones medidas de las fases vapor. Recíprocamente, pueden calcularse a partir de las determinaciones experimentales de las constantes de equilibrio K_3 .

5. -----

Estas constantes se han determinado, en el ejemplo siguiente, por medio de numerosos pares de hidrocarburos R_1H y R_2H , determinando en sus fases líquido respectivas en contacto con un compuesto organometálico R_3M (M representa un átomo de metal alcalino), las proporciones relativas de sus constituyentes R_1H , R_2H , R_1M y R_2M . A este fin, se han tratado las mezclas formadas ya sea con el fosfato de trimetilo o con el fosfato de dimetilo, para realizar la transformación cuantitativa de los constituyentes R_1M y R_2M en los productos R_1CH_3 y R_2CH_3 respectivamente (siendo transformados los constituyentes R_3M a su vez en los productos R_3CH_3) y se han dosificado (por cromatografía en fase gaseosa) los diversos constituyentes de las fases así transformadas. A partir de los valores así hallados se pueden calcular los valores de las constantes de equilibrio K_3 de los pares considerados.

10. -----

15. -----

20. -----

Ejemplo 10

Se han realizado las determinaciones mencionadas, trabajando en las condiciones indicadas en el ejemplo 8, utilizando las proporciones relativas correspondientes de los

25. -----

400659



hidrocarburos indicados a continuación (transmetalación con el derivado sodado de la dimetil-anilina en presencia de N,N,N',N'-tetrametil-1-2-diaminociclohexano). Los valores de K_3 obtenidos para dichos pares de hidrocarburos se indican a continuación: - - - - -

5.

metaxileno, paraxileno = 9,4

paraxileno, etilbenceno = 5,4

tolueno, paraxileno = 9,0

metaxileno, ortoxileno = 1,1

10.

pseudocumeno, paraxileno = 3,5

mesitileno, paraxileno = 9,2

tertiobutilbenceno, paraxileno = 0

benceno, paraxileno = 0

15.

paraxileno, paracimeno = 1,2

metacimeno, paracimeno = 4,0

paraxileno, metadietilbenceno = 10

20.

etilbenceno, isobutilbenceno = 9

Ejemplo 11

Se opera como en el ejemplo 10, pero utilizando en vez del derivado sodado el derivado potásico de la dimetil-anilina. Los valores medidos de K_3 se indican a continuación: - - - - -

25.

metaxileno, paraxileno = 27

etilbenceno, paraxileno = 4

400659



ortoxileno, metaxileno = 2
metacimeno, paracimeno = 7

Ejemplo 12

5. Se mezclan 0,05 moles de fenilsodio, 50 cm³ de cumeno y 0,05 moles de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano. - - - - -

10. Se controla la temperatura a 40°C y en el momento cero se añaden 0,05 moles de paraxileno y 0,05 moles de metaxileno. La reacción es homogénea. Se destila bajo vacío en el momento t = 1 min. El coeficiente de partición es: - - -

$C = 3,1$

Se ha verificado por tratamiento del líquido con dimetilsulfato que: - - - - -

- el cumeno no estaba prácticamente metalado; - -

15. - la constante de equilibrio de la reacción de metalación $K_3 = K_2/K_1$ era igual a 9,5; - - - - -

- la relación de las concentraciones de los xilenos no metalados en la fase líquido era igual a la relación de las concentraciones de los xilenos en la fase vapor. - -

20. Ejemplo 13

Se mezclan 0,05 moles de fenilsodio, 50 ml de t-bu

400659



tilbenceno y 0,05 moles de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diamino-
ciclohexano. - - - - -

5. Se controla la temperatura a 40°C y en el momento
cero se añaden 0,10 moles de paraxileno y 0,02 moles de meta-
xileno. Se destila bajo vacío en el momento $t = 30$ segundos
y en el momento $t = 5$ min. El coeficiente de partición no va-
ría en función del tiempo y es igual a: - - - - -

$$C = 4,5$$

10. Este valor corresponde igualmente a $K_3 = 9,5$, cons-
tante determinada por tratamiento del líquido con dimetilsul-
fato, no metalándose el t-butilbenceno en estas condiciones.

Ejemplo 14

15. Se mezclan 0,05 moles de fenilsodio, 50 ml de t-bu-
tilbenceno y 0,05 moles de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diamino-
ciclohexano. - - - - -

20. Se controla la temperatura a 40°C y en el momento
cero se añaden 0,02 moles de paraxileno, 0,05 moles de meta-
xileno y 0,05 moles de mesitileno. Se destila entonces bajo
vacío en el momento $t = 1$ min. El coeficiente de partición
obtenido entre el para- y el metaxileno es: - - - - -

$$C = 1,6$$

La constante de equilibrio K_3 es igual a 9,5 y la
constante de equilibrio del mesitileno con respecto al meta-

400659



xileno, en presencia del compuesto organoalcalino, es igual a 0,98. Estas constantes se han determinado por tratamiento del liquido con dimetilsulfato, no metalándose el t-butilbenzeno en estas condiciones. - - - - -

5. Ejemplo 15

Se mezclan 0,05 moles de fenilsodio, 50 ml de t-butilbenceno y 0,05 moles de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano. - - - - -

10. Se controla la temperatura a 40°C y en el momento cero se añaden 0,02 moles de paraxileno, 0,05 moles de metaxileno y 0,05 moles de pseudocumeno. Se destila bajo vacio en el momento $t = 1$ min. El coeficiente de partición obtenido entre el para- y el metaxileno es: - - - - -

$$C = 1,72$$

15. La constante de equilibrio K_3 es igual a 9,5, y la correspondiente al equilibrio del pseudocumeno y del metaxileno, en presencia del compuesto organoalcalino, es igual a 2,6. Estas constantes se han determinado por tratamiento del liquido con dimetilsulfato. - - - - -

20. El método muy simple de determinación de las constantes K_3 que se ha ilustrado en los ejemplos 10 a 15 permite determinar rápidamente las acideces relativas de cualquier par de hidrocarburos de los cuales por lo menos uno posea hidrógenos móviles. - - - - -

25 FEB.



Su aplicación sistemática al estudio de numerosos pares de hidrocarburos ha permitido deducir experimentalmente las reglas y los hechos siguientes: - - - - -

- El catión alcalino juega una función preponderante, siendo los valores medidos de K_3 sensiblemente independientes del grupo R_3 en los compuestos organometálicos correspondientes, de los catalizadores básicos o diaminas quelatantes utilizados. Sin embargo, no existe una escala única de acidez. Esta varía de un catión alcalino al otro. Así, en el caso de los hidrocarburos aromáticos que tienen varios substituyentes en un mismo núcleo, la acidez relativa de los compuestos meta- con respecto a los compuestos para- es mayor con los organopotásicos que con los organosódicos. El etilbenceno es menos ácido que el paraxileno en la transmetalación con sodio; lo inverso es cierto en la transmetalación con potasio. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Siempre por lo que se refiere a los hidrocarburos aromáticos que tienen varios substituyentes sobre un mismo núcleo, se observa que un compuesto meta- es siempre más ácido que el compuesto para- correspondiente y ello es aún más cierto con los organopotásicos que con los organosódicos.
- 20.

- Se obtienen, para cada uno de los pares considerados, constantes de acidez intermedias entre los valores hallados con compuestos organosódicos y compuestos organopotásicos, respectivamente, cuando se utilizan mezclas de éstos.
- 25.

Se observará igualmente que se puede, con cierto

400659



grado de precisión, calcular la modificación de acidez introducida por un substituyente suplementario utilizando el principio de aditividad de las energías libres bien conocido en química orgánica. Así, a partir de las acideces de los orto-, meta- y paraxilenos, se pueden calcular las de los tri- y tetrametilbencenos, etc. - - - - -

Se obtiene así un procedimiento que es aplicable a la separación de prácticamente todas las mezclas de hidrocarburos, en las cuales por lo menos uno de estos hidrocarburos posee hidrógenos móviles. El técnico dispone de posibilidades tales por lo que se refiere a la elección de los reactivos y a la regulación de los parámetros utilizados en cada reacción que podrá prácticamente siempre situarse en condiciones operativas que permitan una separación eficaz de tales mezclas, sean las que fueren las naturalezas de sus constituyentes. Se observará en efecto que las constantes de acidez relativas no son nunca idénticas con los diferentes iones alcalinos, de forma que se puede afirmar que dos compuestos que no serían separables empleando uno de estos metales alcalinos, lo serán necesariamente por medio del empleo de otro. - - - - -

En otras palabras, se puede pues afirmar que la probabilidad de que dos compuestos aromáticos R_1H y R_2H presenten a la vez las tres características siguientes: - - - -

25. $0,9 < \alpha_{1,2} < 1,1$ volatilidad relativa R_1H/R_2H
 $0,9 < K_{1,2} < 1,1$ acidez relativa R_1H/R_2H en presencia de Na



$$0,9 < K_1, 2 < 1,1$$

acidez relativa R_1H/R_2H en presencia de K

es prácticamente nula y que la separación será siempre posible y siempre favorecida por el empleo del organoalcalino apropiado. - - - - -

5.

En particular y a título de ejemplo se subraya que la invención se presta perfectamente bien a las separaciones siguientes: - - - - -

10. - hidrocarburos saturados/etilbenceno/p-xileno/m-xileno/o-xileno,
 - hidrocarburos saturados/benceno,
 - hidrocarburos saturados/tolueno,
 - hidrocarburos saturados/hidrocarburos aromáticos en C_9 ,
 - hidrocarburos saturados/hidrocarburos aromáticos en C_{10} ,
15. - hemiliteno/pseudocumeno/ortoetiltolueno/mesitileno,
 - ortoetiltolueno/metaetiltolueno/paraetiltolueno,
 - ortocimeno/metacimeno/paracimeno,
 - ortodietilbenceno/1,2,3,5-tetrametilbenceno/1,2,4,5-tetrametilbenceno,
20. - hidrocarburos saturados/alfa-metilnaftaleno/beta-metilnaftaleno

Separación de los dimetilnaftalenos y más particularmente del 2,6-dimetilnaftaleno,

25. - n-butilbenceno/sec-butilbenceno/isobutilbenceno/ter-butilbenceno,
 - ortodiisopropilbenceno/metadiisopropilbenceno/paradiisopropilbenceno, etc.

400659



Como es evidente y como ya resulta por lo demás de lo que precede, la invención no se limita en forma alguna a aquellos de sus modos de aplicación y de realización que se han previsto más especialmente; abarca, por el contrario, todas las variantes. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10.

1.- Procedimiento para enriquecer una mezcla inicial en uno de sus constituyentes, conteniendo la mezcla inicial por lo menos dos hidrocarburos, en particular de puntos de ebullición próximos y de los cuales por lo menos uno posee hidrógenos móviles, caracterizado porque se realiza la

15.

destilación fraccionada de esta mezcla en contacto con una fase que contiene un compuesto organometálico derivado de un compuesto que tiene a su vez hidrógenos móviles y en el cual los átomos metálicos substituyen de forma reversible a estos hidrógenos móviles, y porque se recoge, por una parte, la fa

20.

se vapor enriquecida en el hidrocarburo de la mezcla inicial menos ávido de átomos metálicos y, por otra parte, una fase no vaporizada enriquecida en el hidrocarburo de la mezcla inicial más ávido de átomos metálicos, bajo forma parcialmente metalada. - - - - -

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caract



25 FEB 1971



terizado porque el compuesto con hidrógenos móviles del que deriva el compuesto organometálico mencionado tiene una afinidad para el metal correspondiente inferior a la de por lo menos uno de los hidrocarburos mencionados y está constituido por un líquido cuyo punto de ebullición es más alto que los de los hidrocarburos a separar. - - - - -

5.

3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicha fase no vaporizada es sometida a su vez a una destilación fraccionada para recoger en la fase vapor el mencionado hidrocarburo más ávido de átomos metálicos de la mezcla inicial bajo su forma no metalada. - - - - -

10.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque por lo menos uno de los constituyentes de la mezcla a separar está constituido por hidrocarburo aromático. - - - - -

15.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla contiene por lo menos dos de los hidrocarburos elegidos entre los o-, m- y p-xilenos y el etilbenceno. - - - - -

20.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dichos compuestos organometálicos son compuestos organoalcalinos derivados de un hidrocarburo aromático o de una amina terciaria aromática, substituyendo el metal un hidrógeno del núcleo aromático de

25.



400659



la amina. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dichos compuestos organometálicos son compuestos organoalcalinos derivados de la N,N-dimetilanilina, estando substituidos átomos de hidrógeno de su núcleo por los átomos de metales alcalinos. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dichos compuestos organometálicos son compuestos organoalcalinos derivados del isopropilbenceno o del isobutilbenceno. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dichos compuestos organometálicos son compuestos organoalcalinos derivados del trimetil-1,2,4-benceno, del trimetil-1,2,3-benceno o del trimetil-1,3,5-benceno o de otros polialcoholbencenos. - - - - -

20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la fase que contiene el compuesto organometálico y que se pone en contacto con la mezcla de los hidrocarburos a separar se presenta bajo la forma de una dispersión o de una solución en el seno de un solvente sensiblemente incapaz de sufrir a su vez una metalación y que resiste la acción de los compuestos organometálicos. - - - - -

25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho solvente está constituido por un hi



400659

25 FEB.



drocarburo saturado o por un hidrocarburo aromático tal como el cumeno, el isobutilbenceno, el terciobutilbenceno o el diisopropilbenceno. - - - - -

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho solvente está constituido por una amina terciaria aromática, tal como la N,N-dimetilanilina o la N,N-dimetilciclohexilamina. - - - - -

10. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la fase que contiene el compuesto organometálico que es puesto en contacto con la mezcla de los hidrocarburos a separar está constituida por una solución o una dispersión de este compuesto organometálico en un exceso del compuesto con hidrógenos móviles del que se deriva. - - - - -

15. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque dicha solución o dispersión contiene igualmente un catalizador básico constituido por una amina terciaria en la cual los grupos fijados al átomo de nitrógeno son grupos alcohol o cicloalcohol. -

20. 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la amina terciaria es una monoamina terciaria tal como la trietilamina, la tripropilamina, la tributilamina, la N,N-dimetilciclohexilamina o una amina puenteada tal como la trietilendiamina o la quinuclidina. - - - - -

25. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-



400659



dicaciones 10 a 15, caracterizado porque dicha solución o dispersión contiene un agente quelatante constituido por una poliamina en la cual las agrupaciones amina son terciarias y las agrupaciones hidrocarbурadas fijadas en sus átomos de nitrógeno o que conectan éstos son saturadas, estando los átomos de nitrógeno de por lo menos dos de estas aminas suficientemente próximos el uno al otro para permitir la formación de quelatos con los átomos metálicos de dicho compuesto organometálico. - - - - -

5.

10.

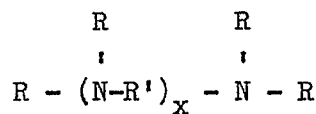
17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el agente quelatante está constituido por una diamina elegida del grupo formado por la N,N,N',N'-tetraalcohiletildiamina, y el N,N,N',N'-tetraalcohol-1,2-diaminociclohexano, siendo los grupos alcohol elegidos los grupos metilo, etilo, propilo o butilo. - - - - -

15.

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el agente quelatante está constituido por el N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano. - - - - -

20.

19.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el agente quelatante está constituido por una poliamina de fórmula general: - - - - -



en la cual x es igual a 1, 2, 3 ó 4 y R y R' están constituidos

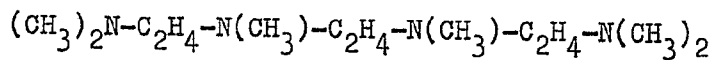
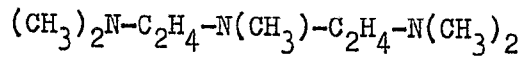


400659

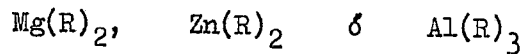


das por grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo o ciclohexilo. - - - - -

5. 20.- Procedimiento según la reivindicación 19; caracterizado porque el agente quelatante está constituido por una de las poliaminas de las fórmulas siguientes: - - - - -



10. 21.- Procedimiento según la reivindicación 6, ya sea independientemente o en combinación con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 20, caracterizado porque dicha fase contiene igualmente un compuesto organometálico de fórmula -



en la cual R es un grupo alcoholo o arilo. - - - - -

15. 22.- Procedimiento según la reivindicación 2, para realizar la fraccionación de dicha mezcla de hidrocarburos, caracterizado porque la puesta en contacto de la mezcla inicial a separar con la fase que contiene dicho compuesto organometálico se realiza en varias etapas a contracorriente en una columna de destilación, siendo introducido el compuesto organometálico en la columna, en un número suficiente de pisos por encima del punto de introducción de la mezcla a fraccionar para que la fase vapor obtenida a nivel del punto de



400659



5. introducción del compuesto organometálico esté sensiblemente exenta del hidrocarburo más ávido de átomos metálicos y en un número de pisos por debajo de la parte superior de la columna suficiente para permitir la separación prácticamente completa del hidrocarburo menos ávido de átomos metálicos. -

10. 23.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque dicha fase no vaporizada extraída de la parte inferior de la primera columna mencionada es sometida, en una columna de destilación distinta, a una nueva destilación fraccionada para recoger dicho hidrocarburo más ávido de átomos metálicos de la mezcla inicial en la fase vapor y bajo su forma no metalada. - - - - -

15. 24.-Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque la fase extraída de la parte inferior de dicha segunda columna es reciclada en la primera columna mencionada, en el punto de introducción de la fase que contiene dicho compuesto organometálico. - - - - -

20. 25.- Procedimiento según la reivindicación 2, para realizar la fraccionación de dicha mezcla de hidrocarburos, caracterizado porque la puesta en contacto de esta mezcla con la fase que contiene dicho compuesto organometálico se realiza en varias etapas y a contracorriente en una primera columna de destilación que trabaja bajo vacío parcial, siendo introducida la fase que contiene dicho compuesto organometálico en la parte superior de esta primera columna e introduciéndose la mezcla de hidrocarburos en esta primera colum-

25.



400659



- na en un punto situado por debajo de esta parte superior en un número de pisos suficiente para que la fase vapor obtenida en la cabeza de la columna esté prácticamente exenta del hidrocarburo de la mezcla inicial más ávido de átomos metálicos,
- 5. porque se recoge y se condensa esta fase vapor, porque se procede a una destilación fraccionada de por lo menos una parte del condensado en una segunda columna que trabaja a la presión atmosférica para recoger en la cabeza el hidrocarburo menos ávido de átomos metálicos y porque se vaporiza y re
 - 10. cicla una parte por lo menos de los productos de la cola de esta segunda columna en la parte inferior de la primera columna. - - - - -

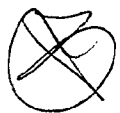
- 26.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque la fase no vaporizada extraída de la parte inferior de dicha primera columna se introduce en la parte superior de una tercera columna que trabaja bajo vacío parcial y se pone en contacto, a contracorriente en esta columna, con una fase que contiene el compuesto con hidrógenos mó
- 15. viles libres del que deriva dicho compuesto organometálico, porque se recoge y condensa la fase vapor obtenida en la cabeza de la columna, porque se procede a una destilación fraccionada de por lo menos una parte del condensado en una cuar
 - 20. ta columna que trabaja a la presión atmosférica, para recoger en la cabeza el hidrocarburo más ávido de átomos metálicos en fase vapor y bajo su forma no metalada y porque se re
 - 25. cicla una parte por lo menos de los productos de cola de la cuarta columna en la parte superior de la tercera columna. -



400659



- 27.- Procedimiento según las reivindicaciones 25 y 26, tomadas en conjunto, caracterizado porque la fase no vaporizada extraída de la parte inferior de la tercera columna es reciclada en la parte superior de la primera columna. - -
5. 28.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto organometálico es derivado de un compuesto con hidrógenos móviles que posee una afinidad para con el metal correspondiente superior a las de los hidrocarburos a separar y está constituido por un líquido cuyo punto de ebullición es menos alto que los de estos hidrocarburos. - - - - -
10. 29.- Procedimiento según la reivindicación 28, caracterizado porque dicha puesta en contacto se realiza en varios pisos a contracorriente en una columna de fraccionación, porque se recoge y condensa la fase vapor obtenida en la cabeza de la columna y porque se procede a una destilación fraccionada de una parte por lo menos del condensado para recoger dicho hidrocarburo a separar. - - - - -
15. 30.- Procedimiento según las reivindicaciones 28 y 29, tomadas en conjunto, caracterizado porque la fase no vaporizada extraída de la parte inferior de dicha columna se somete a una destilación fraccionada en una segunda columna de fraccionación, en presencia de un exceso de dicho compuesto con hidrógenos móviles suficiente para arrastrar en la fase vapor el hidrocarburo de la mezcla inicial más ávido de átomos metálicos, y porque se recoge la fase vapor, se condensa
- 20.
- 25.



400659

25 FEB 1952



una parte por lo menos de esta fase vapor y se somete a una destilación fraccionada para separar dicho hidrocarburo. - -

5. 31.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30, caracterizado porque dicho compuesto organometálico está constituido por el bencilsodio. - - - -

32.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 31, tomadas en conjunto, caracterizado porque dicho compuesto organometálico está constituido por un compuesto organolítico, organosódico u organopotásico. - - -

10. 33.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 32, caracterizado porque dicha fase que contiene el compuesto organometálico se introduce en dicha primera columna de fraccionación bajo la forma de una dispersión o de una solución en un solvente sensiblemente incapaz de sufrir a su vez una metalación y resistente a la acción de dichos compuestos organometálicos. - - - - -

15. 34.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 33, caracterizado porque dicha fase que contiene el compuesto organometálico contiene igualmente un agente quelatante constituido por una diamina elegida en el grupo formado por la N,N,N',N'-tetraalcohiletildiamina y el N,N,N',N'-tetraalcohol-1,2-diaminociclohexano, siendo los grupos alcoholos elegidos los grupos metilo, etilo, propilo o butilo. - - - - -

20. 35.- Procedimiento según la reivindicación 34, ca-

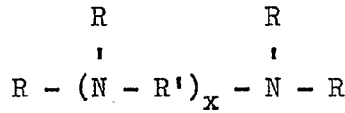


400659



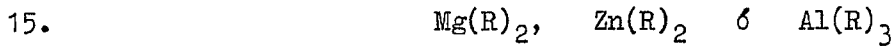
racterizado porque dicho agente quelatante está constituido por el N,N,N',N'-tetrametil-1,2-diaminociclohexano. - - - -

5. 36.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 33, caracterizado porque dicha fase que contiene el compuesto organometálico contiene igualmente un agente quelatante constituido por una poliamina de fórmula general: - - - - -



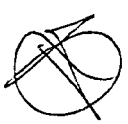
10. en la cual x es igual a 1, 2, 3 ó 4 y R y R' están constituidas por grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo o ciclohexilo. - - - - -

37.- Procedimiento según la reivindicación 21, sola o en combinación con cualquiera de las reivindicaciones 22 a 36, caracterizado porque dicha dispersión en solución contiene igualmente un compuesto organometálico de fórmula: - -



en la cual R es un grupo alcohilo o arilo. - - - - -

20. 38.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto organometálico utilizado está constituido por un compuesto organolítico, organosódico u organopotásico. - - - - -





- 39.- Instalación para fraccionar una mezcla de hidrocarburos, en particular de puntos de ebullición próximos y de los cuales por lo menos uno posee hidrógenos móviles en contacto con una fase que contiene un compuesto organometálico derivado de un compuesto que tiene a su vez hidrógenos móviles y en el cual los átomos metálicos substituyen de forma reversible a estos hidrógenos móviles, caracterizada porque presenta: - - - - -
5. una primera columna apta para permitir la puesta en contacto a contracorriente de la mezcla a fraccionar y de dicha fase, - - - - -
10. medios para introducir esta mezcla y esta fase respectivamente en un punto intermedio y en un punto situado encima del punto intermedio de esta columna, - - - - -
15. una segunda columna que comprende medios para alimentarla con los productos extraídos del fondo de la primera columna, comprendiendo estas dos columnas además medios para recuperar las fracciones separadas de la mezcla fuera de las fases vapor recogidas al nivel de sus partes superiores respectivas, y - - - - -
20. comprendiendo dichos medios de alimentación de la primera columna con dicha fase que contiene el compuesto organometálico una canalización de reciclado en la primera columna de por lo menos una parte de los productos extraídos del fondo de la segunda columna. - - - - -
- 25.

400659

25



40.- Instalación según la reivindicación 39, para fraccionar dicha mezcla de hidrocarburos en contacto con una fase que contiene un compuesto organometálico derivado de un compuesto con hidrógenos móviles menos volátil y menos ávido de átomos metálicos que estos hidrocarburos, caracterizada por que el punto de introducción en la primera columna de dicha fase está situado en un número suficiente de pisos por encima del punto de introducción de la mezcla a fraccionar para que las fases vapor obtenidas a su nivel estén sensiblemente exentas del hidrocarburo más ávido de átomos metálicos y en un número de pisos por debajo de la parte superior de esta primera columna suficiente para permitir la separación prácticamente completa del hidrocarburo menos ávido de átomos metálicos. - - - -

41.- Instalación según la reivindicación 39, para fraccionar dicha mezcla de hidrocarburos en contacto con un compuesto organometálico derivado de un compuesto con hidrógenos móviles menos volátil y menos ávido de átomos metálicos que estos hidrocarburos, caracterizada porque dicha primera columna trabaja bajo vacío parcial, porque el punto de introducción de la fase que contiene el compuesto organometálico está situado en la parte superior de la primera columna, comprendiendo los medios para recoger la fracción separada de la mezcla inicial en la cabeza de esta primera columna una columna de fraccionamiento distinta, que trabaja a la presión atmosférica, estando conectado el rehervidor de esta columna distinta, por una parte, con el fondo de ésta y, por otra parte, con el fondo de dicha primera columna para alimentar a



400659

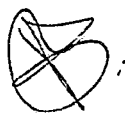
25 FEB



ambas con el vapor necesario para sus funcionamientos respec-
tivos. - - - - -

42.- Instalación según la reivindicación 41, caracte-
 5. terizada porque dicha segunda columna trabaja igualmente ba-
 jo vacío parcial, porque el punto de introducción de los pro-
 ductos extraídos del fondo de dicha primera columna está si-
 tuado en la parte superior de dicha segunda columna, porque
 los medios para recoger la fracción separada correspondiente
 de la mezcla inicial comprenden igualmente una columna de
 10. fraccionamiento distinta para separar el hidrocarburo corres-
 pondiente del compuesto con hidrógenos móviles libres del
 que deriva el compuesto organometálico, estando conectado el
 rehervidor de esta columna distinta, por una parte, con el
 fondo de ésta y, por otra parte, con el fondo de dicha segun-
 15. da columna para alimentar a ambas con el vapor necesario pa-
 ra sus funcionamientos respectivos. - - - - -

43.- Instalación según la reivindicación 39, en
 particular para fraccionar dicha mezcla de hidrocarburos en
 contacto con un compuesto organometálico derivado de un com-
 20. puesto con hidrógenos móviles más volátil y más ávido de áto-
 mos metálicos que dichos hidrocarburos, caracterizada porque
 dichos medios para recoger las fracciones separadas de la
 mezcla inicial fuera de las fases vapor recogidas en la cabe-
 za de las primera y segunda columnas respectivamente, com-
 25. prenden a su vez columnas de destilación para realizar las
 separaciones de las fracciones separadas respectivas de la
 mezcla inicial y del compuesto con hidrógenos móviles libres



25 FEB



400659

del que deriva dicho compuesto organometálico. - - - - -

44.- "PROCEDIMIENTO PARA ENRIQUECER UNA MEZCLA INICIAL EN UNO DE SUS CONSTITUYENTES E INSTALACION PARA FRACCIONAR UNA MEZCLA DE HIDROCARBUROS". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y nueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de tres figuras que la ilustran.

BARCELONA, 25 FEB. 1972

P. A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

Por Poder
Firmado: M. Lirioff

maf.



400659

400659



Fig. 1.

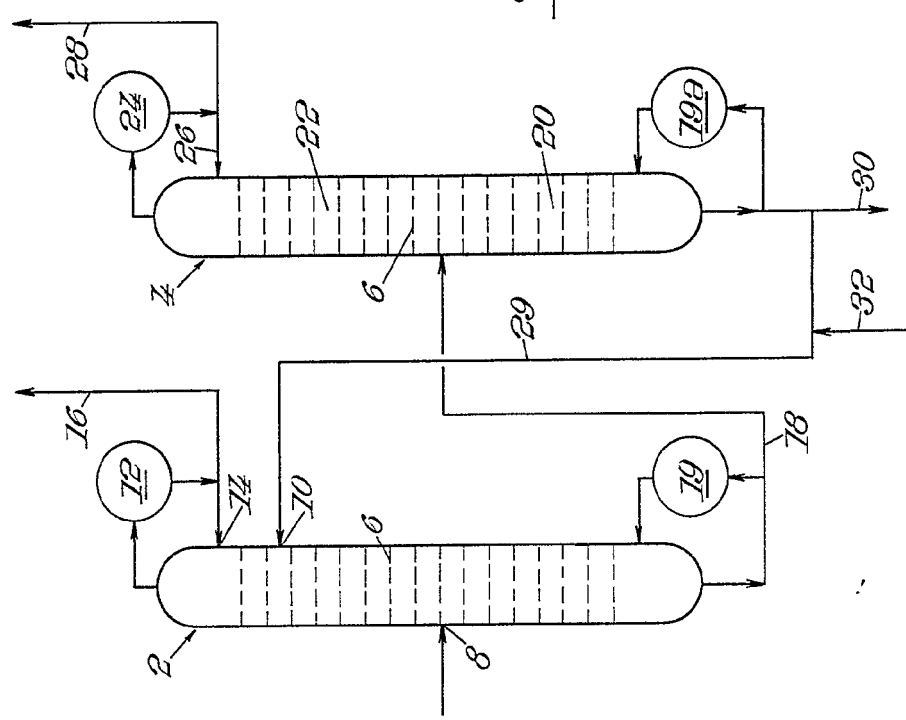
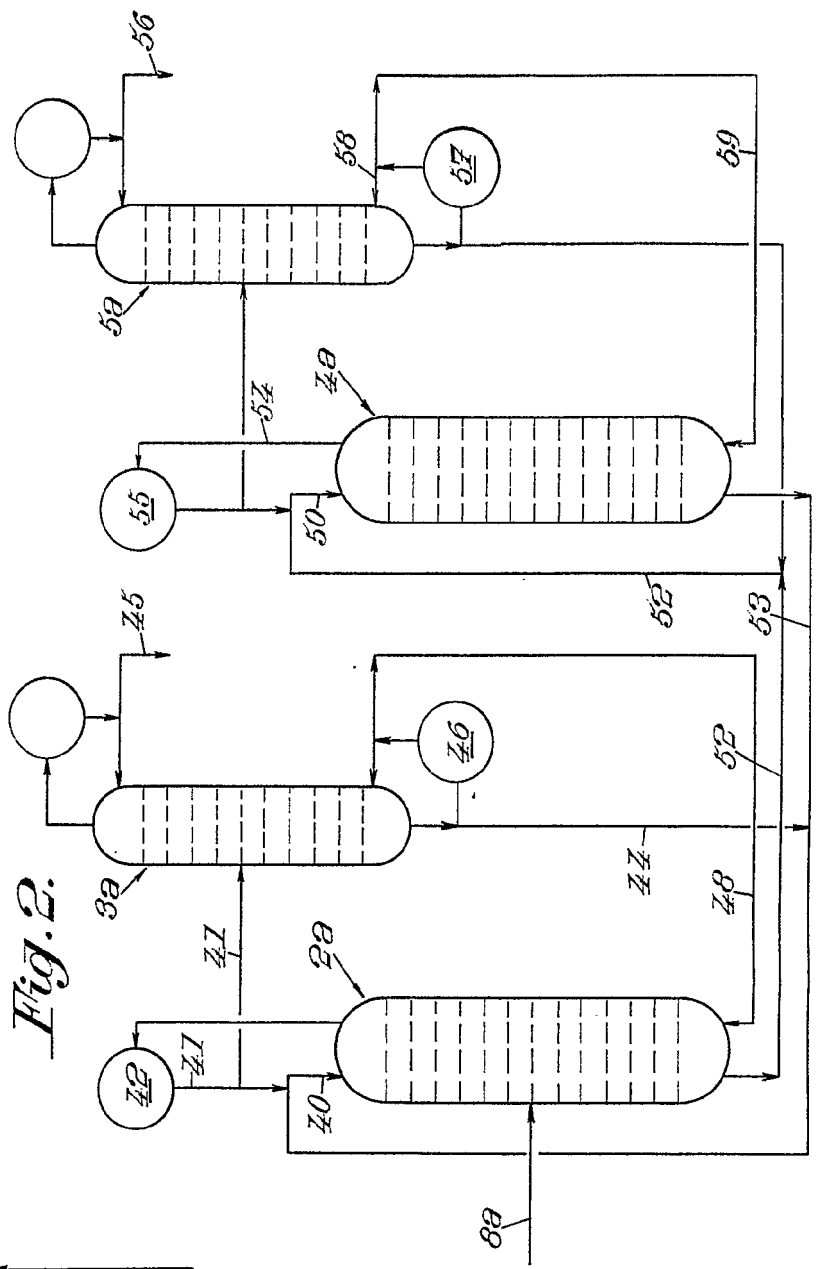


Fig. 2.



BARCELONA 110 1172
S.A. V. S. S. S. S.
M. L. L. L. L.

400659

Fig. 1.

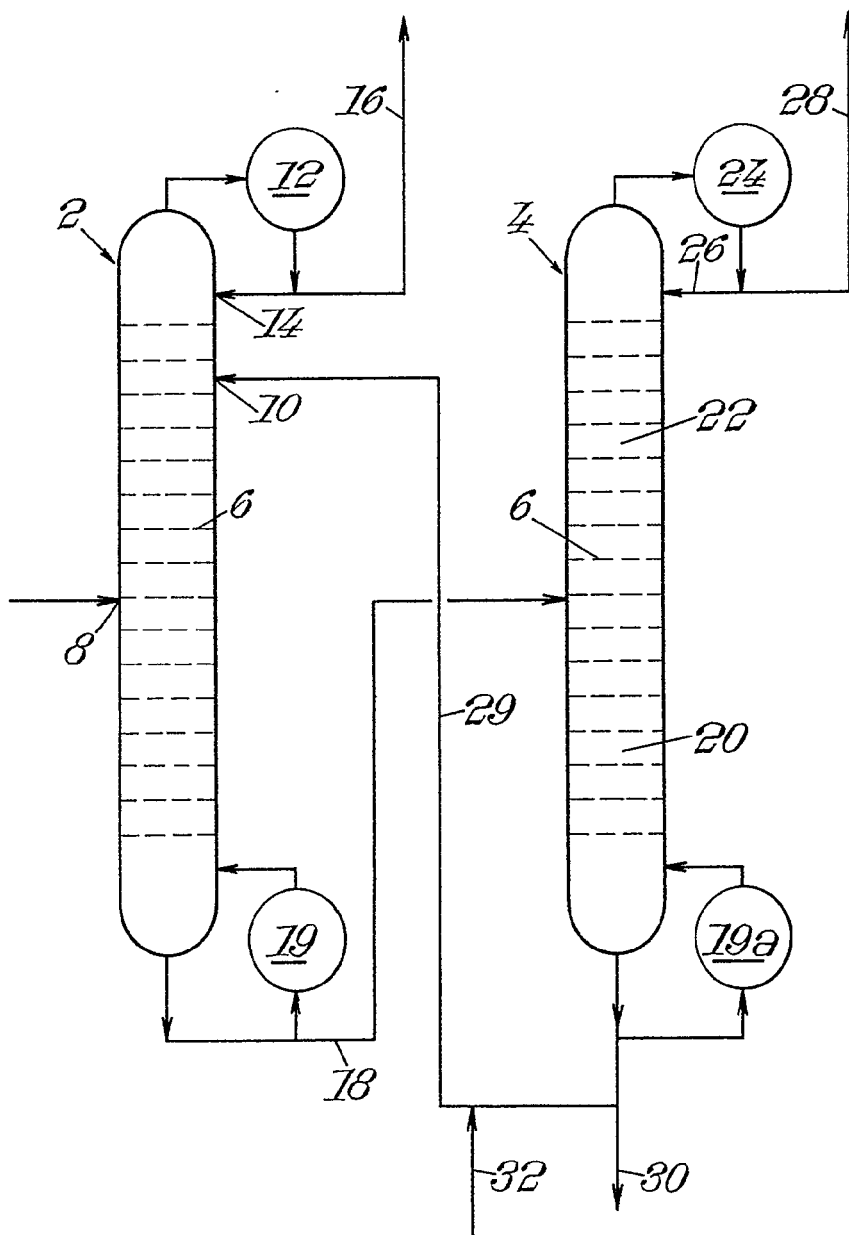
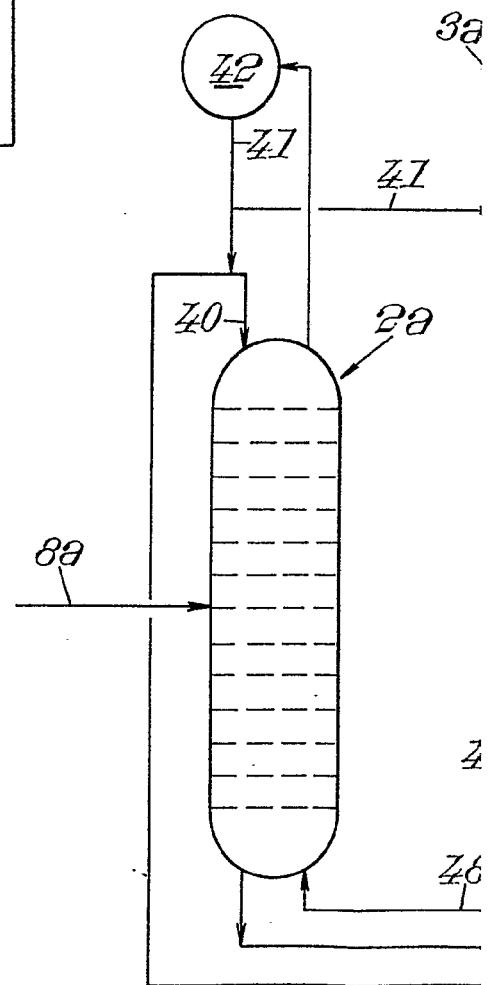


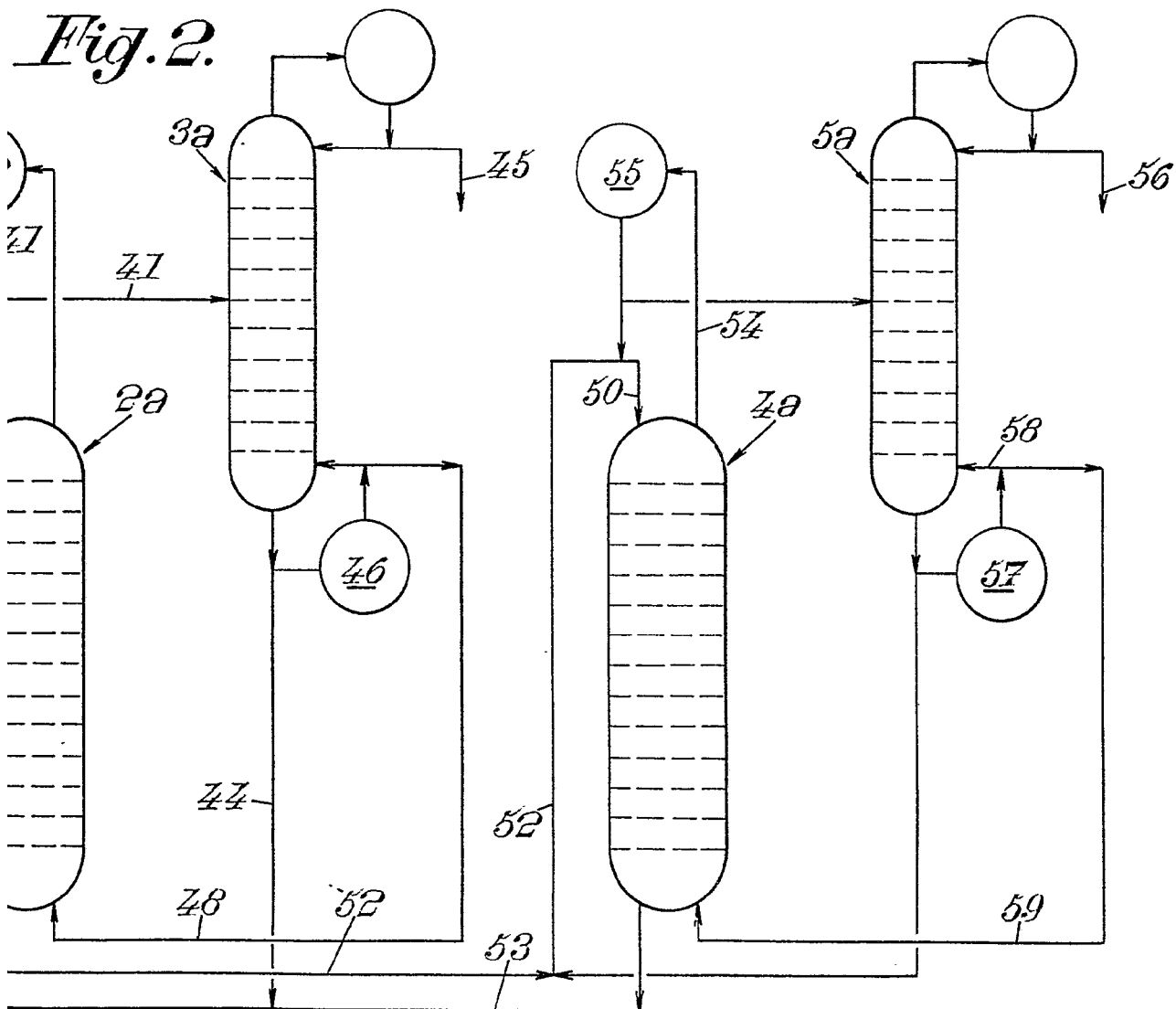
Fig. 2.



400659



Fig. 2.



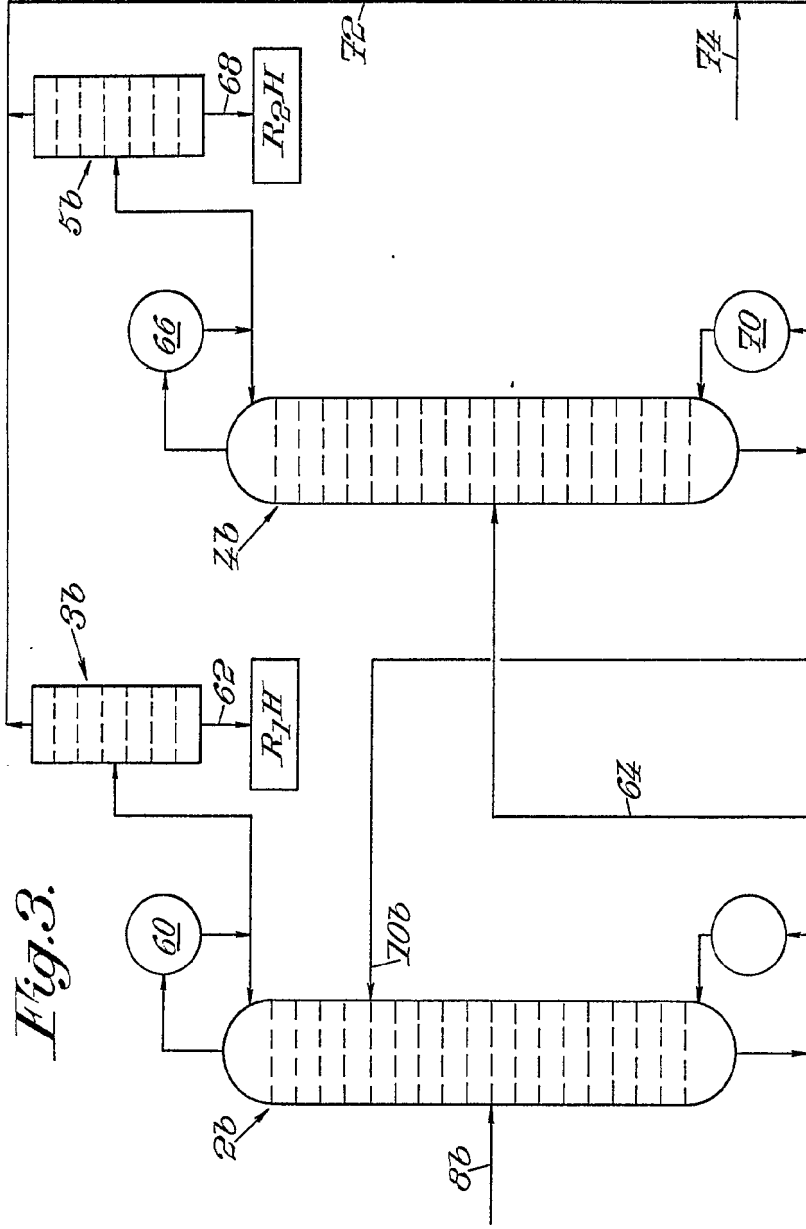
BARCELONA, 10 FEB 1972

P. A. M. C. S. S. R. G. O. X.

M. A. M. S.

400659

400659

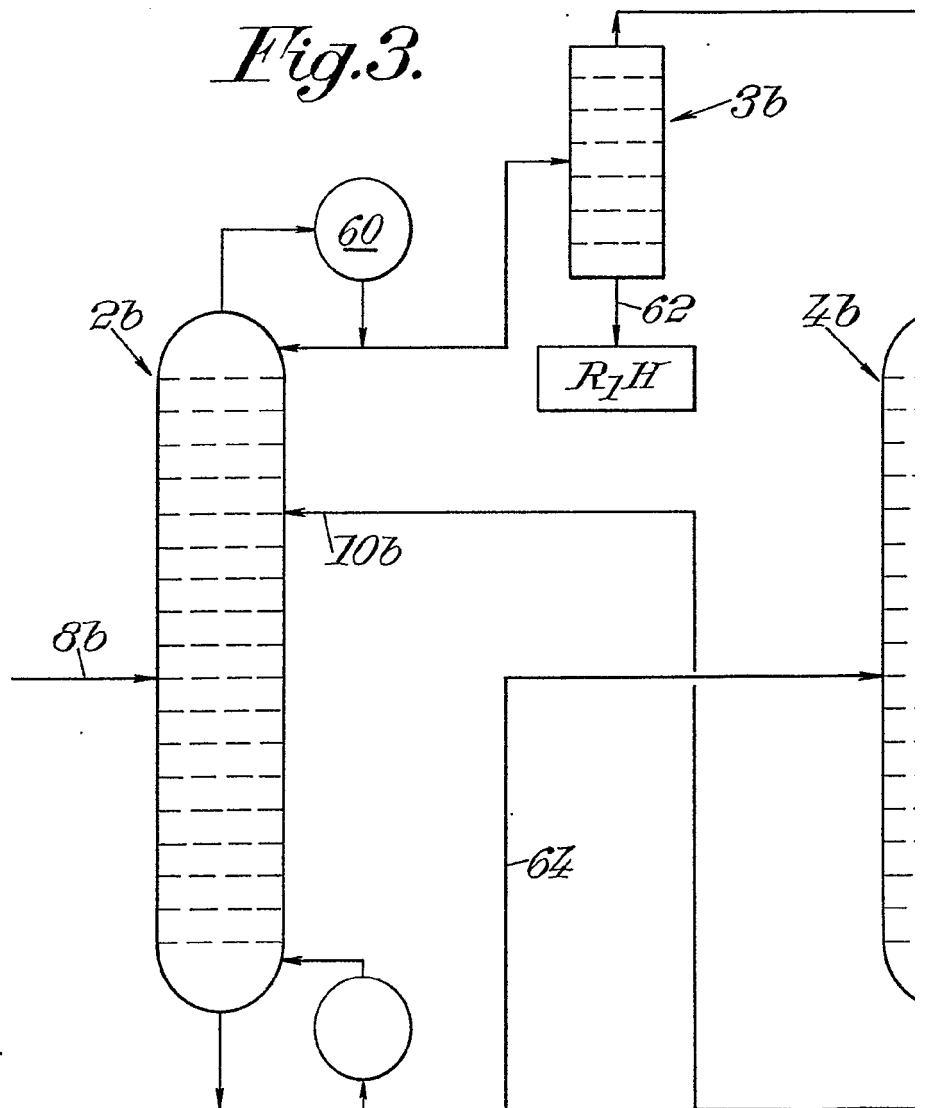


BRATON, 15 FEB 1964
P.A. 7-6-1964

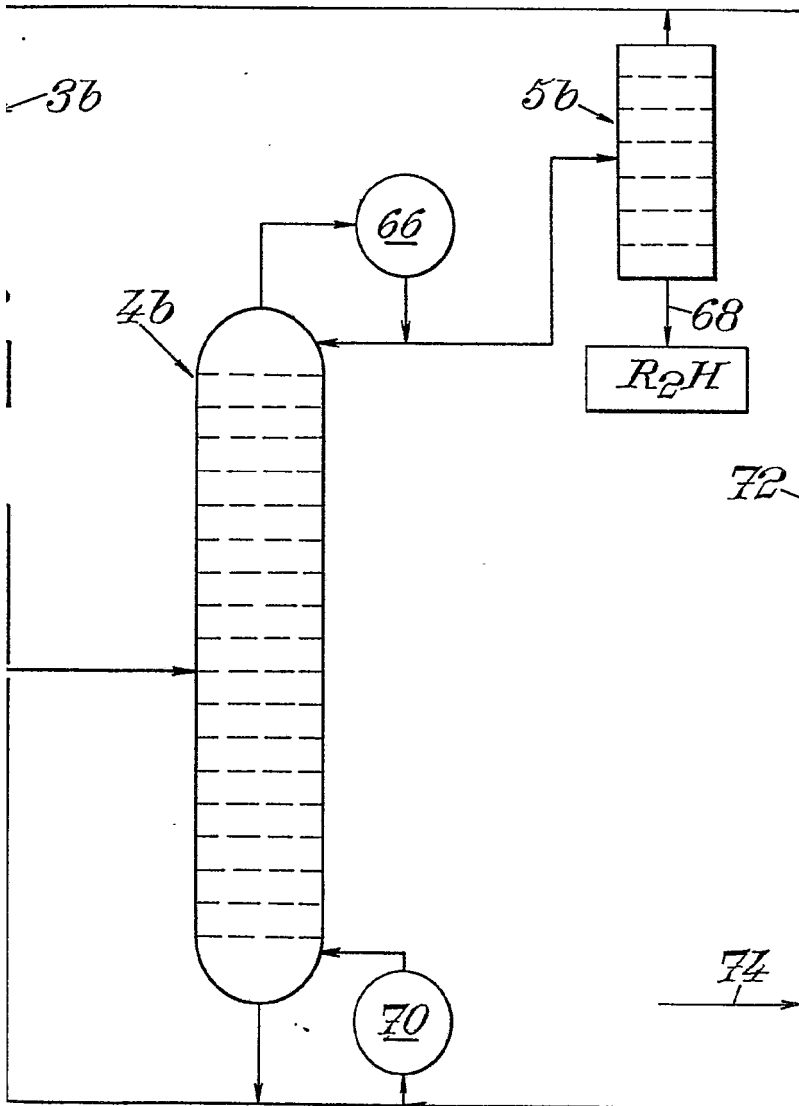
W. J. ...

400659

Fig.3.



400659



BARCELONA, 25 FEB 1972

P. A. DE QUÍMICA SUTOS

M. A. M.