

401986

Int. Cl.²: B01D, C04C



401986

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO TRINIDAD INC.

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

10017 - USA.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UNA CORRIENTE DE PRODUCTO HIDROCAR
BONADO

Prioridad: Patente estadounidense n.º 145.366 del 20.5.71

401986



1 Esta invención se refiere a un método mejorado de
separación de hidrocarburos de cadena lineal de una mezcla
de los mismos con hidrocarburos de cadena no lineal. Más es-
pecialmente, esta invención se refiere a un método mejorado
5 en fase de vapor para separar hidrocarburos de cadena lineal
relativamente larga de las mezclas de hidrocarburos, a tem-
peraturas elevadas y presiones superatmosféricas, empleando
un tamiz molecular adsorbente selectivo de estructura Tipo
5A.

10 Por la patente estadounidense nº 3.373.103 se sabe
que los hidrocarburos de cadena lineal $C_{10}-C_{20}$ pueden ser
separados de las mezclas en fase de vapor de los mismos con
hidrocarburos de cadena no lineal, por un método que compren-
de las etapas de adsorción, purga y desorción, realizado a
15 temperaturas elevadas.

Ahora se ha encontrado que este método puede ser me-
jorado considerablemente siguiendo el método de esta inven-
ción.

20 Un método mejorado de esta invención, en términos
generales, comprende una combinación de una etapa de adsor-
ción, una etapa de despresurización, una etapa de purga,
una etapa de represurización y una etapa de desorción. Más
específicamente, el método de esta invención comprende una
etapa de adsorción en la que, a temperatura elevada y prefe-
25 riblemente a presión superatmosférica, se pone en contacto
una mezcla en fase de vapor de hidrocarburos de cadena li-
neal y de cadena no lineal, comprendidos los hidrocarburos
cíclicos, con un tamiz molecular adsorbente selectivo para
adsorber los hidrocarburos de cadena lineal componentes de
30 la mezcla en los poros de dicho adsorbente; la etapa de adsor

401986



1 ción se termina cuando la zona de adsorción contiene una sobrecarga de hidrocarburos de cadena lineal del orden del 20
al 55 % en peso; una etapa de despresurización en la que la
5 presión de la etapa de adsorción es reducida hasta un valor inferior al empleado en la etapa de adsorción; se interrumpe la etapa de despresurización; una etapa de purga en la que el adsorbente cargado se pone en contacto con un hidrocarburo de cadena lineal en fase de vapor para separar del lecho los hidrocarburos adsorbidos en la superficie y
10 los hidrocarburos que se encuentran en los espacios huecos de dicho lecho, a una velocidad espacial y a una relación del volumen de purga prescritos; se interrumpe la etapa de purga; una etapa de represurización en la que la presión en el interior de la vasija de adsorción es aumentada hasta un
15 valor superior a la presión de la etapa de purga; se termina la represurización; una etapa de desorción en la que los hidrocarburos de cadena lineal adsorbidos con el adsorbente selectivo son desorbidos en la fase de vapor con un hidrocarburo de cadena lineal cuyo peso molecular es menor que
20 el peso molecular del hidrocarburo de cadena lineal más ligero que compone la mezcla de hidrocarburos adsorbidos; se termina la etapa de desorción y se repite esta operación consecutivamente.

25 La expresión "hidrocarburos adsorbidos en la superficie" en el sentido utilizado aquí comprende todo tipo de adsorción sobre el tamiz excepto la que se realiza en las jaulas del tamiz (dentro del cristal zeolítico). La expresión comprende todos los compuestos no normales adsorbidos en los macroporos del tamiz (poros intercrystalinos) así
30 como los adsorbidos sobre la superficie.

401986



1

El método de esta invención es especialmente adaptable a la producción de parafinas normales de gran pureza, con rendimientos excelentes y de forma rápida, eficiente y económica.

5

Por "hidrocarburos de cadena lineal" se entiende cualquier hidrocarburo alifático, acíclico o de cadena abierta que no posea ramificaciones laterales. Son representativos de los hidrocarburos de cadena lineal las parafinas normales y las olefinas, mono-olefinas o poli-olefinas normales, comprendidos los hidrocarburos acetilénicos de cadena lineal. Los "hidrocarburos de cadena no lineal" son los hidrocarburos aromáticos y nafténicos así como los isoparafínicos, iso-olefínicos y similares.

10

15

20

25

30

Las mezclas que contienen hidrocarburos de cadena lineal que son adecuadamente tratadas para la separación de las mismas de los hidrocarburos de cadena lineal son las diversas fracciones de petróleo como una fracción de nafta o de gasolina, una fracción de aceite diesel, una fracción de queroseno, una fracción de gas-oil y similares. Una fracción hidrocarbonada típica que puede ser tratada para separar de la misma los hidrocarburos de cadena lineal puede tener un punto de ebullición o un intervalo de ebullición comprendido entre 40° y 600°F (4-315°C) y más alto y contiene una cantidad sustancial de hidrocarburos de cadena lineal, v.g. 2-35% en volumen y más. Más especialmente, la fracción de hidrocarburos que ha de ser tratada y que contiene hidrocarburos de cadena lineal puede tener un punto de ebullición inicial comprendido entre 40° y 300°F (4° y 149°C) y un punto final comprendido entre 150 y 600°F (66° y 315°C) o más. Una fracción hidrocarbonada tratada para separar de la misma los hidrocar-



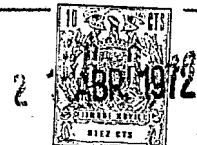
1 buros de cadena lineal puede tener la siguiente composición:

	<u>Tipo de hidrocarburo</u>	<u>% en volumen</u>
	Naftenos	0 - 75
	Aromáticos	0 - 50
5	Saturados e insaturados acíclicos (comprendidas las parafinas normales, isoparafinas, olefinas normales y/o isocolefinas)	2 - 90

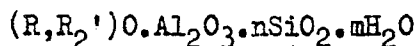
10 Los materiales de refinería o fracciones de petróleo típicos que pueden ser tratados para la separación adsorptiva de los mismos de los hidrocarburos de cadena lineal son la nafta de primera destilación de amplio intervalo de ebullición, nafta pesada de primera destilación, nafta ligera de primera destilación, nafta craqueada catalítica, nafta craqueada térmicamente o reformada térmicamente, nafta reformada catalíticamente y similares o una nafta hidrotreatada, 15 aceite diesel, queroseno o gas-oil, comprendidas las mezclas de todos ellos.

20 La práctica de esta invención es aplicable a cualquier adsorbente selectivo sólido que adsorba selectivamente los hidrocarburos de cadena lineal con exclusión sustancial de los hidrocarburos de cadena no lineal. Sin embargo, esta invención es especialmente aplicable a un tamiz molecular adsorbente selectivo que comprende ciertas zeolitas o 25 alúmino-silicatos naturales o sintéticos, como alúmino-silicato cálcico, que presentan la propiedad de ser un tamiz molecular, es decir, se trata de una materia formada por cristales porosos en la que los poros de los cristales son de dimensiones moleculares y de tamaño sustancialmente uniforme. En general, las zeolitas pueden ser descritas como alúmino-silicatos hidratados de fórmula general:

30



401986



5 donde R puede ser un metal alcalino térreo como calcio, estroncio o bario o incluso magnesio y donde R' es un metal alcalino como sodio, potasio o litio. En general, cuando estos materiales son deshidratados para separar prácticamente la totalidad del agua que contienen, retienen su estructura cristalina y son especialmente adecuados como adsorbentes selectivos.

10 Un adsorbente sólido especialmente adecuado para los hidrocarburos de cadena lineal es un alúmino-silicato cálcico, aparentemente en realidad un alúmino-silicato cálcico sódico, vendido por Linde Company y denominado Tamiz Molecular Linde Tipo 5A o 5A-XW. Los cristales de este alúmino-silicato cálcico particular tienen un tamaño de poro o apertura del orden de 5 unidades Armstrongs (Å), tamaño de poro
15 suficientemente grande para admitir los hidrocarburos de cadena lineal, como las parafinas normales y las olefinas normales, con exclusión sustancial de los hidrocarburos de cadena no lineal, es decir, hidrocarburos nafténicos, aromáticos, isoparafínicos e isocolefínicos. Este adsorbente selectivo particular existe en diversos tamaños, por ejemplo en
20 forma de extrusiones con un diámetro de 1/8" (3,2 mm) o 1/16" (1,6 mm) o en forma de polvo finamente dividido con un tamaño de partícula dentro del intervalo de 0,5 a 5,0 micras. En general, el adsorbente selectivo empleado en la práctica de esta invención puede encontrarse en cualquier forma o configuración adecuada, granulada, esférica o microesférica.

25 El método de esta invención debe ser realizado en fase de vapor y en condiciones sustancialmente isotérmicas. Las condiciones de operación particulares seleccionadas dependen
30

401986



1 de la naturaleza de la corriente de alimentación a la zona
de adsorción, del intervalo de número de átomos de carbono
de la corriente de alimentación y de la corriente de produc-
to deseada así como de la distribución de los números de
5 átomos de carbono (cantidades relativas de cada número de car-
bonos) dentro del intervalo, la proporción de hidrocarburo
de cadena lineal en la corriente de alimentación y la pro-
porción de compuestos olefínicos, sulfurados, nitrogenados
y aromáticos en la misma. En general, la corriente de ali-
10 mentación debe ser de preferencia relativamente baja en ole-
finas, azufre, nitrógeno y aromáticos y estas impurezas
pueden ser fácilmente reducidas a límites aceptables o se-
paradas de forma conocida en la técnica, por ejemplo por hi-
drogenación suave que implica una reformación catalítica
15 suave. Además, la corriente de alimentación debe estar re-
lativamente exenta de hidrocarburos de peso molecular más
bajo, como los del intervalo C_1 a C_6 aproximadamente, ya
que los hidrocarburos ligeros complican la recuperación del
medio desorbente.

20 En el dibujo que acompaña a esta memoria, la única
figura del mismo ilustra un diagrama de flujo esquemático
de un método de puesta en práctica de esta invención.

25 En la figura, una mezcla en fase de vapor de hidrocar-
buros de cadena lineal y cadena no lineal, de peso molecu-
lar relativamente alto, se carga por los conductos 10 y 12
en el extremo inferior de una vasija de adsorción 14 mante-
nida a temperatura elevada y presión superatmosférica, que
contiene un lecho de alúmino-silicato cálcico sódico sinté-
tico, de estructura Tipo 5 Å , como el tamiz Linde 5A-XW. En
30 la vasija de adsorción 14, los componentes de cadena lineal

401986



1 de la mezcla de alimentación son adsorbidos por el adsorbente
selectivo. Del extremo de salida de la vasija 14 se recupere
una mezcla efluente tratada por el conducto 16, cuya mezcla
5 contiene ahora una cantidad sustancialmente reducida de hi-
drocarburos de cadena lineal, así como el medio desorbente
presente en las jaulas del tamiz procedente de una etapa de
desorción previa y el efluente es pasado a un fraccionador
18 del que es recuperado una corriente de producto hidrocar-
10 bonado de cadena no lineal por el conducto 21, cuya corrien-
te puede ser pasada a una vasija de almacenamiento no mos-
trada para uso como fuente de combustible, y una corriente
de reciclo de desorbente por el conducto 19, que puede ser
devuelta al conducto de alimentación de desorción 49 a tra-
15 vés del conducto 23. El medio desorbente presente en el
efluente de adsorción procede del ciclo anterior en el que
durante la desorción una parte del medio desorbente es adsor-
bida por los poros del tamiz del que han sido extraídos los
componentes de cadena lineal de peso molecular más alto.

Una vez completada la etapa de adsorción, que será
20 descrita con más detalle más adelante, se interrumpe la ali-
mentación por el conducto 10 a la vasija de adsorción 14.
En la etapa de despresurización, la vasija 14A es despresu-
rizada evacuándola a través de los conductos 26, 27 y 28 y
el acumulador 54 mantenido aproximadamente a la presión
25 atmosférica. Cuando la vasija 14A se encuentra a la baja pre-
sión seleccionada en la etapa de despresurización, se co-
mienza la etapa de purga. En esta etapa de purga, se intro-
duce una corriente de alimentación de gas desorbente conte-
nido en los conductos 40, 42 y 44, en contracorriente con
30 el paso de la corriente de alimentación 10 a la vasija 14A,

401986

21



1 a una velocidad espacial y a una relación de volumen de pur-
ga prescritas, y de la vasija se saca una corriente eflu-
yente de purga por los conductos 26, 27 y 28 y se pasa al
5 acumulador de purga 54. Al final de la etapa de purga se co-
mienza la etapa de represurización.

En la etapa de represurización, se continúa el paso
de la corriente de gas desorbente a la vasija 14A por el
conducto 44, para aumentar la presión en la vasija hasta la
presión de desorción seleccionada. Cuando se ha alcanzado
10 en la vasija 14A la presión de desorción seleccionada, se
inicia la etapa de desorción.

En la etapa de desorción, el medio desorbente en es-
tado de vapor se hace pasar por los conductos 40, 42 y 43
hasta la vasija adsorbente 14B que contiene los componentes
15 hidrocarbonados de cadena lineal adsorbidos por el adsorben-
te selectivo. El paso de gas desorbente se realiza también
en contracorriente con la alimentación durante la etapa de
adsorción.

Es muy conveniente que la etapa de desorción se rea-
lice en contracorriente (es decir, opuesta a la dirección de
20 la corriente en la vasija durante la adsorción) para favo-
recer la extracción del adsorbente selectivo de los hidrocar-
buros de cadena lineal adsorbidos.

El efluente de desorción resultante es extraído de
25 la vasija 14B por el conducto 36 y pasado por los conductos
38 y 39 al fraccionador 60, donde se recuperan independien-
temente el desorbato y el gas desorbente. Los hidrocarbu-
ros de cadena lineal adsorbidos contenidos en el desorbato
son recuperados en el fraccionador 60 por el conducto 64.
30 El medio desorbente es recuperado por el conducto 62 y pue-

401986

2



1

de ser devuelto al conducto 40 para nuevo uso.

5

A la terminación de la etapa de desorción, la vasija 14B es despresurizada para alcanzar la presión más baja utilizada en la etapa de adsorción y se repite el ciclo introduciendo una cantidad adicional de alimentación limpia en la vasija 14 por los conductos 10 y 12.

10

La etapa de adsorción en el procedimiento de este invento se lleva a cabo con la corriente de alimentación en fase de vapor.

15

La temperatura de adsorción particular empleada varía con el tipo de material de carga, el contenido del mismo en los diversos números de átomos de carbono y el intervalo deseado de hidrocarburos de cadena lineal que se desea recuperar del material de carga. Sin embargo, es necesario efectuar la etapa de adsorción a una temperatura superior al punto de rocío de la corriente de alimentación vaporizada para reducir al mínimo la adsorción superficial de los hidrocarburos no adsorbidos sobre el adsorbente selectivo y también para disminuir la retención de material de carga en los huecos del tamiz. Otro requisito, que controla el límite superior de temperatura de la etapa de adsorción, es la necesidad de evitar el craqueo del material de carga. Teniendo en cuenta estos límites superior e inferior de temperatura, se ha encontrado que se obtienen excelentes separaciones con un intervalo de temperaturas comprendido aproximadamente entre 575° y 675°F (302° y 357°C) en la etapa de adsorción.

20

25

30

En la etapa de adsorción, la vasija de adsorción debe ser mantenida a una presión positiva sobre la atmosférica para permitir que el adsorbente selectivo adsorba una can-

401986

2



1 tidad adicional de hidrocarburos de cadena lineal normales
 en la etapa de adsorción. Se ha encontrado que manteniendo
 la vasija de adsorción a una presión comprendida entre 10 y
5 50 psig (0,7 y 3,5 kg/cm² manométricos) durante la etapa de
 adsorción, se obtienen buenos resultados en el sentido de
 que se consigue una rápida adsorción de los componentes
 adsorbibles de la corriente de alimentación por el adsorben-
 te selectivo.

10 El material de carga es introducido en la vasija de
 adsorción a una velocidad seleccionada y la alimentación se
 prosigue hasta que el adsorbente selectivo está cargado con
 los componentes de cadena lineal normales de la alimenta-
 ción. La introducción de la alimentación se prosigue más
15 allá del punto en el cual los componentes de cadena lineal
 de la alimentación comienzan a "irrumper" en el efluente
 de adsorción (porción no adsorbida de la alimentación). La
 introducción de la alimentación en la vasija de adsorción
 se da por terminada cuando existe una "sobrecarga de hidro-
 carburos de cadena lineal" comprendida aproximadamente en-
20 tre 20 y 55 % en peso. Aumentando la "sobrecarga de hidro-
 carburos de cadena lineal" en la vasija de adsorción hasta
 un intervalo comprendido entre 20 y 55 % aproximadamente,
 de preferencia entre 25 y 35 %, puede obtenerse una mayor
 capacidad del tamiz en un ciclo de tiempo dado, con el con-
25 siguiente aumento en la cantidad de producto hidrocarbonado
 lineal deseado por ciclo.

30 El término "sobrecarga de hidrocarburo de cadena
 lineal" es definido como la cantidad de hidrocarburos de
 cadena lineal en el material de alimentación limpio de la
 vasija de adsorción que es cargada durante la etapa de ad-

401986



1 sorción en exceso sobre la cantidad total calculada sobre
el peso de los hidrocarburos de cadena lineal recuperados
durante la desorción y de los hidrocarburos de cadena li-
5 neal recuperados en las corrientes efluyentes de despresu-
rización y purga. La utilización del adsorbente selectivo
al máximo de su eficiencia es un factor importante en el
procedimiento de esta invención porque compensa la desor-
ción menos que completa de los hidrocarburos de cadena li-
neal adsorbidos en la posterior etapa de desorción.

10 Una vez terminada la etapa de adsorción, la vasija
de adsorción es despresurizada en una etapa de despresuri-
zación hasta una presión menor que la presión de adsorción.
Esta etapa de despresurización es necesaria para separar
15 del adsorbente selectivo algunos de los hidrocarburos de
cadena lineal no normales, adsorbidos en la superficie y
también para comenzar a extraer de la vasija de adsorción,
especialmente de los espacios huecos entre el adsorbente se-
lectivo, parte de la porción no adsorbida del material de
20 carga al tiempo que se reducen al mínimo las pérdidas de hi-
drocarburos de cadena lineal adsorbidos en los poros del
tamiz.

La etapa de despresurización se termina cuando la
presión de adsorción ha disminuído hasta la presión atmos-
férica aproximadamente y ventajosamente es del orden de 0-
25 10 psig (0-0,7 kg/cm² manométricos). La etapa de despresuri-
zación se realiza prácticamente a la misma temperatura que
la etapa de adsorción.

Una vez terminada la etapa de despresurización, se
comienza una etapa de purga utilizando como medio de purga
30 una corriente vaporizada del mismo material posteriormente

401986



1 empleado como medio desorbente. La etapa de purga se reali-
za a una temperatura prácticamente igual a la de las etapas
de adsorción y despresurización y a la presión reducida al-
canzada en la etapa de despresurización. En esta etapa de
5 purga se introduce una corriente de medio desorbente vapo-
rizado en la vasija de adsorción, en contracorriente con la
dirección de paso del material de carga por la vasija. El
medio de purga separa la porción residual del material de
carga de la vasija de adsorción y los componentes de cade-
na no lineal adsorbidos en la superficie del adsorbente se-
10 lectivo. En la etapa de purga es necesario mantener el me-
dio de purga en estado de vapor para conseguir una opera-
ción eficaz y el caudal del mismo debe corresponder a una
velocidad espacial horaria del vapor comprendida entre 50
y 1000 (volumen de vapor por hora y por volumen de adsor-
15 bente) y el volumen del medio de purga debe encontrarse en
un valor comprendido entre 0,1 y 10 volúmenes, donde la re-
lación de caudal de medio de purga a volumen de medio de
purga está comprendida entre 40 y 7000 para reducir al mí-
nimo la remoción de los componentes de cadena lineal de la
20 corriente de alimentación adsorbidos en los poros y llevar
al máximo la remoción de los componentes contaminantes ad-
sorbidos en la superficie y atrapados en el lecho.
El término "volumen de purga" se refiere a la cantidad de
25 medio de purga en la corriente efluyente de purga por ci-
clo y es equivalente al desplazamiento de un volumen de va-
por (en las condiciones de purga) del volumen total ocupado
por el lecho del tamiz. Las operaciones más eficaces se rea-
lizan utilizando una velocidad del medio de purga de 170 a
30 680 VHSV y un volumen del medio de purga de 0,2 a 6,0, cuan



1 do se desea obtener una pureza del producto n-parafínico
 excepcionalmente alta. El efluente de la etapa de purga
 que comprende medio de purga, material de carga no adsor-
 bido y componentes del material de carga adsorbidos en la
 5 superficie, junto con algo de n-parafinas adsorbidas sepa-
 radas de los poros del tamiz por el gas de purga, es devuel-
 to al conducto de alimentación limpia como carga suplemen-
 taria de la vasija de adsorción. El dirigir el efluente
 de purga de esta forma permite la readsorción por el tamiz
 10 de los componentes hidrocarbonados de cadena lineal norma-
 les de la alimentación que han sido removidos del tamiz du-
 rante la etapa de purga. Además, no se pierden para el pro-
 ceso las parafinas normales contenidas en la corriente eflu-
 yente de purga.

15 Una vez completada la etapa de purga, la vasija es
 represurizada a la presión de desorción, que ventajosamente
 está comprendida entre 20 y 75 psig (1,4 y 5,2 kg/cm²) y
 preferiblemente se encuentra a 1-20 psig (0,07-1,4 kg/cm²
 manométricos) por encima de la presión máxima en la vasija
 20 del tamiz durante la etapa de adsorción. Esta etapa de re-
 presurización es necesaria para permitir una desorción más
 rápida de los componentes de cadena lineal adsorbidos en
 los poros del adsorbente y para facilitar la remoción de es-
 tos componentes del tamiz por el medio desorbente en la eta-
 25 pa de desorción. La presión de desorción se alcanza inte-
 rrumpiendo el flujo de la corriente efluente de purga al
 acumulador de purga por el conducto 28, mientras se prosi-
 gue el flujo de gas de purga a la vasija de adsorción. El
 caudal del gas desorbente en la vasija de adsorción es al-
 30 rededor de 0,25-3 LHSV para remover del tamiz los hidrocar-

401986

2



1

buros de cadena lineal adsorbidos en los poros. El efluyente de desorción, que comprende una mezcla de hidrocarburos de cadena lineal desorbidos y medio desorbente, es recuperado de la vasija de adsorción y después tratado para recuperar independientemente el medio desorbente y los hidrocarburos de cadena lineal desorbidos.

5

10

15

20

25

30

En la etapa de desorción, el medio desorbente empleado es esencialmente de la misma composición que el medio de purga. El uso de la misma composición de hidrocarburos en los medios de purga y desorción evita el problema de contaminación del producto con otros hidrocarburos, al mismo tiempo que simplifica los requisitos del procesado. La elección de un medio de desorción adecuado para uso en la práctica de esta invención depende en gran parte de la composición de la alimentación limpia, de los productos de la misma y de la distribución deseada del número de átomos de carbono en el producto final. En general, se ha encontrado que se obtienen los resultados más ventajosos cuando el medio de desorción tiene una composición que comprende una importante cantidad de un hidrocarburo de cadena lineal o de una mezcla de hidrocarburos de cadena lineal con un promedio de 1 a 3 átomos de carbono menos que el hidrocarburo de cadena lineal más ligero de la carga de alimentación limpia de la vasija de adsorción. Manteniendo una diferencia en el número de carbonos comprendida entre 1 y 3 entre los medios de purga-desorción y el componente más ligero de la carga de alimentación limpia se consiguen unos tiempos de desorción eficaces y rápidos en el procedimiento de esta invención, además de facilitar la separación del medio desorbente de la corriente de producto deseado por fraccionamiento. Venta-

401986

21



1 josamente, en el tratamiento de los materiales de carga
C₁₀-C₁₅, se ha encontrado satisfactorio un medio de purga-
desorción que contiene alrededor de 80 % en peso de heptano
normal. En el procesado de materiales más pesados, por ejem-
5 plo materiales que contienen hidrocarburos C₁₄-C₂₀, se ha
encontrado que da excelentes resultados un medio de desor-
ción constituido por componentes de cadena lineal C₁₀-C₁₂.

En los procedimientos anteriores, la etapa de desor-
ción es generalmente el factor limitante en el tiempo total
10 del proceso, debido a la cantidad de tiempo requerida para
efectuar la remoción de los componentes adsorbidos de los
poros del tamiz. Este procedimiento proporciona un medio de
reducir el periodo de desorción respecto a los procedimien-
tos anteriores, mediante la combinación de los siguientes
15 parámetros: (a) el uso de un medio adsorbente en fase de
vapor y que contiene un hidrocarburo parafínico normal ad-
sorbible y/o una mezcla de estos hidrocarburos parafínicos
normales, (b) una velocidad espacial del medio de desorción
de 0,25 a 3 LHSV y (c) adicionalmente, el hecho de terminar
20 la etapa de desorción cuando alrededor del 10-30 % en peso
de los componentes hidrocarbonados de cadena lineal adsor-
bidos en los poros permanecen todavía en los poros del ta-
miz. Esta combinación adsorbente mejora materialmente la de-
sorción de los componentes de cadena lineal adsorbida de los
poros del tamiz. Se ha encontrado que una temperatura de de-
25 sorción de unos 600°F (343°C) empleando un medio de desor-
ción a base de n-octano en la desorción de componentes
n-C₁₀-C₁₅ de los poros de adsorbente, a una velocidad espa-
cial del medio de desorción comprendida aproximadamente en-
30 tre 0,5 y 1,5 volúmenes de adsorbente líquido/hora/volumen

401986²



1 de adsorbente, permite separar los componentes adsorbidos en un grado de hasta el 80-90 % en unos 10-17 minutos; a una velocidad espacial de 0,5 LHSV el tiempo necesario es alrededor de 17 a 26 minutos.

5 En la etapa de desorción de este invento, el flujo del medio desorbente a la zona de adsorción se realiza en contracorriente con la carga de alimentación limpia, que preferiblemente es ascendente. Operando de esta forma, los componentes de la carga formados por los hidrocarburos de cadena lineal más ligeros, adsorbidos en los poros del adsorbente durante la etapa de adsorción, son los desorbidos en primer lugar, y, a su vez, ayudan al medio desorbente a desorber los componentes hidrocarbonados de cadena lineal más pesados cerca del extremo de salida de desorción de la vasija. La terminación del ciclo de desorción poco antes de separar prácticamente por completo de los poros del tamiz los hidrocarburos de cadena lineal adsorbidos permite reducir materialmente el tiempo de desorción, es decir, permite una reducción del orden del 25-80 %.

15 20 Una vez terminada la etapa de desorción, la vasija de adsorción es despresurizada hasta la presión de adsorción y se repite la operación cíclica.

25 Aunque la anterior descripción detallada del procedimiento de esta invención se ha referido para mayor sencillez a la operación de una vasija única, se encuentra dentro del alcance de esta invención la operación en vasijas múltiples, en la cual se utiliza una o más vasijas distintas en cada una de las principales etapas del proceso, es decir, adsorción, purga y desorción, mientras que otro juego de vasijas se encuentran en el ciclo de regeneración. Es necesaria la

401986



1 regeneración periódica del adsorbente selectivo para restau-
rar la actividad del mismo después de usado en el proceso
durante un periodo de trabajo prolongado. Pueden utilizarse
técnicas de regeneración adecuadas ya conocidas, por ejem-
5 plo el procedimiento descrito en la patente estadounidense
nº 2.908.639 de Carter et al.

El procedimiento de esta invención es esencialmente
un proceso cíclico cronometrado. Se ha encontrado que se
consiguen resultados satisfactorios si la etapa de adsor-
ción se realiza aproximadamente en un tercio del tiempo to-
10 tal de procesado, empleándose los dos tercios restantes en
el resto de las etapas del proceso, es decir, despresuriza-
ción, purga, represurización, desorción y represurización.
En general, en el procesado de los materiales de carga del
15 tipo de queroseno para recuperar los hidrocarburos de ca-
dena lineal que constituyen componentes de los mismos, se
ha encontrado que es ventajosa la siguiente secuencia de
tiempos: adsorción, 7-18 minutos; despresurización 0,50 mi-
nutos; purga, 0,75 minutos; represurización, 0,50 minutos;
20 desorción, 13-34 minutos; aproximadamente un ciclo total de
22-54 minutos.

En la etapa de desorción de esta invención es espe-
cialmente ventajoso el efectuar estas operaciones de la si-
guiente forma:

25 En la etapa de adsorción, las válvulas de los con-
ductos 26, 36, 41, 43 y 44 se encuentran en posición cerra-
da. Una vez terminada la etapa de adsorción, se abre la vál-
vula del conducto 41 que permite que el medio desorbente man-
tenido en los conductos 40 y 41 bajo presión y a temperatu-
30 ra elevada sea desviado alrededor de la vasija de adsor-

401986 21



1 ción. Al mismo tiempo se abre la válvula del conducto 26 pa-
ra reducir la presión en la vasija de adsorción 14A (en el
ciclo de purga). Después se abre la válvula del conducto 44
5 para permitir el paso de una corriente de medio desorbente
a la vasija 14A para la etapa de purga. Una vez completada
la etapa de purga, la vasija es represurizada por el paso
de la corriente de medio desorbente a la vasija hasta que
se alcanza la presión de desorción. Después se cierran las
válvulas de los conductos 41 y 44 y se abren las válvulas
10 de los conductos 43 y 36, prácticamente de forma simultánea
con el cierre de las válvulas de los conductos 41 y 44. Una
vez terminada la etapa de desorción, se cierran las válvulas
de los conductos 43 y 36. Operando en este orden de conmu-
tación de las válvulas se consigue que el rendimiento de pa-
15 rafinas normales de gran pureza sea aumentado sin producir
daños en el lecho del tamiz a causa de las variaciones de
presión durante esta etapa del ciclo. Esta realización per-
mite además el uso de bajos desplazamientos del volumen de
purga durante la etapa de purga y reduce al mínimo la pérdi-
da de parafinas normales adsorbidas de los poros del tamiz
20 durante el ciclo de purga.

En la puesta en práctica del procedimiento de esta
invención, se ha encontrado ventajoso emplear un sistema
de tres cajas de tamices, en el que una de las cajas se en-
cuentra en el ciclo de adsorción y las dos cajas restantes
25 se encuentran en el ciclo de desorción (es decir, compren-
didas las etapas de despresurización, purga, represurización
y desorción). Operando con dos cajas en el ciclo de desor-
ción es posible utilizar una velocidad espacial del medio
desorbente más baja, ya que se dispone de un tiempo de desor-
30

401986²¹



1 ción mayor para una duración total dada del ciclo. Los be-
neficiosos resultados obtenidos trabajando de esta forma com-
prenden una mayor utilización del tamiz a una velocidad de
desorción dada o una menor cantidad de medio desorbente pa-
5 ra una misma velocidad de desorción. Es necesario efectuar
la desorción de las dos cajas de tamices en el ciclo de de-
sorción en paralelo para evitar la readsorción de las para-
finas normales desorbidas a la entrada de la segunda caja
de tamices. La desorción en serie en las cajas de tamices de-
10 be ser evitada por esta razón.

EJEMPLO COMPARATIVO A

Una fracción de queroseno hidrotreatada, con un inter-
valo de ebullición de 257° a 460°F (125° a 238°C) y conte-
niendo alrededor de 27 % en peso de hidrocarburos de cadena
15 lineal C₁₀-C₁₆, se carga a una temperatura de 600°F (316°C)
y a una presión de unos 25 psig (1,7 kg/cm² manométricos)
junto con una corriente de reciclo de purga que contiene
40 % de hidrocarburos de cadena lineal C₁₀-C₁₆ y 18 % del me-
dio de purga, en un extremo inferior de una vasija de adsor-
ción que mide 22 pies (6,7 m) por 8 pies (2,4 m) de diáme-
20 tro, con un volumen interno de unos 1100 pies³ (31,1 m³) y
conteniendo alrededor de 55.000 libras (24.948 kg) de un ta-
miz molecular adsorbente selectivo extruído, de 1/16"
(1,6 mm), vendido bajo el nombre comercial de Tamiz Molecu-
lar Linde 5A-XW, a una velocidad de carga de alimentación
25 combinada de 60.000 libras/hora (27.216 kg/h). Por el otro
extremo de la vasija se recupera una corriente efluente de
adsorción a una velocidad de unas 60.000 libras/hora
(27.217 kg/h). En la vasija de adsorción, el adsorbente se-
30 lectivo adsorbe los componentes hidrocarbonados de cadena



1 lineal de la alimentación hasta que ha transcurrido un tiempo
total de 7,5 minutos, en cuyo momento existe una sobrecarga
del 8,3 % de hidrocarburos de cadena lineal. Entonces
se interrumpe la alimentación a la vasija de adsorción
5 y la vasija se despresuriza hasta una presión de 0 psig
(0 kg/cm² manométricos) en medio minuto. Después de alcanzar
la presión de purga, se hace pasar por la vasija de
adsorción una corriente del medio desorbente en estado de
vapor, que comprende 84 % en peso de hidrocarburos de ca-
10 dena lineal C₅-C₈ (82 % de n-heptano), siendo el resto com-
puestos hidrocarbonados de cadena no lineal C₅-C₈, a una
velocidad de 25.000 libras/hora (11.340 kg/h) y en contra-
corriente con la dirección del material de carga. El eflu-
yente de purga, que comprende 40 % de material adsorbido
15 en la superficie, 18 % del medio de purga y 42 % de hidro-
carburos de cadena lineal adsorbidos separados de los poros
del adsorbente, se extrae a una velocidad de unas 25.000
libras/hora (11.340 kg/h), se pasa por un enfriador-acumu-
lador para reducir la temperatura y la presión del efluyen-
te hasta un valor de unos 120°F (49°C) y 0 psig y después
20 se introduce en el conducto de alimentación limpia para
devolverlo a la vasija de adsorción en el siguiente ciclo
de adsorción.

Después de un periodo de purga de unos 55 segundos,
se interrumpe la corriente de efluente de purga proceden-
25 te de la zona de adsorción. Entonces se hace pasar a la va-
sija de adsorción el medio desorbente, con la misma compo-
sición que el medio de purga antes descrito, en la misma
dirección que el medio de purga (en contracorriente con la
alimentación del ciclo de adsorción) y a una velocidad de
30



401986

1 32.000 libras/hora (14.515 kg/h) para represurizar la vasi-
 ja hasta la presión de desorción de unas 35 psig (2,4 kg/cm²
 manométricos). La operación de represurización se completa
 al cabo de medio minuto aproximadamente. Se recupera un
 5 efluente de desorción que en la posterior separación da una
 fracción de hidrocarburos de cadena lineal C₁₀-C₁₆ y una
 fracción de medio desorbente. El medio desorbente separado
 se utiliza de nuevo en la siguiente operación.

10 El paso de medio desorbente a la vasija de adsorción
 se interrumpe cuando han sido removidos de los poros del ta-
 miz aproximadamente el 70 % de los componentes hidrocarbona-
 dos de cadena lineal adsorbidos en los poros. El tiempo de
 desorción es de 13,1 minutos. La vasija se comunica a la
 etapa de adsorción y se repite la secuencia de operación.

15 EJEMPLOS 1, 2 y 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo Comparativo A
 a excepción de que el ciclo de adsorción se prolonga durante
 10, 14 y 18 minutos respectivamente para proporcionar una
 sobrecarga de 23,3 %, 42,8 % y 55,6 % en la zona de adsor-
 20 ción en estos ejemplos. Los datos de los resultados de es-
 tos ejemplos se encuentran a continuación.

TABLA
COMPENDIO DE LOS RESULTADOS DE LAS

<u>Ej. nº</u>	<u>PRUEBAS</u>			
	<u>A</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Tiempo de adsorción, minutos	7,5	10	14	18
Capacidad adsortiva, %	3,50	3,97	4,18	4,20
Sobrecarga, %	8,3	23,3	42,8	55,6

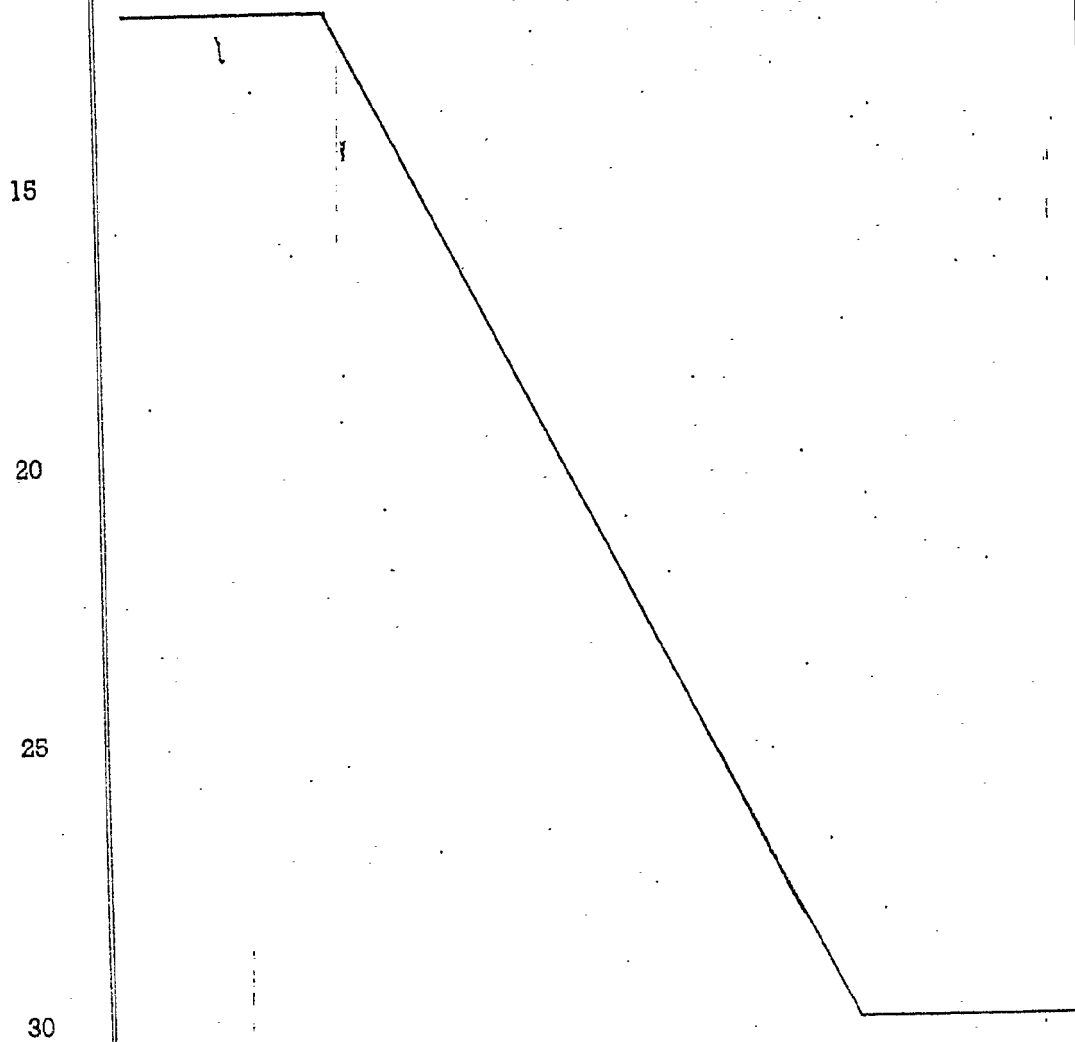
30 De los datos de la Tabla anterior se deduce que duran-
 te la etapa de adsorción, sobrecargando la zona de adsorción



1 hasta el 20-55 % de los componentes hidrocarbonados de ca-
dena lineal de la alimentación limpia, es posible obtener
una carga mayor de hidrocarburos de cadena lineal en el ta-
miz y con ello aumentar su capacidad adsortiva.

5 El intervalo de sobrecarga de hidrocarburos de cade-
na lineal en la vasija de adsorción puede ser conseguido
aumentando la velocidad espacial de la alimentación de la
misma y/o aumentando la proporción de hidrocarburos de ca-
dena lineal en la alimentación.

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



401986 2



REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

30

1. Un procedimiento para la preparación de una corriente de producto hidrocarbonado de cadena lineal C₁₀-C₂₀ que consiste en combinar las operaciones de introducir una mezcla en fase de vapor de hidrocarburos de cadena lineal y de cadena no lineal C₁₀-C₂₀ en una zona de adsorción, a temperatura elevada y presión superatmosférica, para efectuar la adsorción de los componentes hidrocarbonados de cadena lineal por el tamiz molecular adsorbente selectivo de estructura Tipo 5A en dicha zona de adsorción, sacar de la zona de adsorción un efluente de adsorción que comprende los componentes hidrocarbonados de cadena no lineal de la mezcla tratada resultante, terminar la etapa de adsorción cuando la zona de adsorción contiene una sobrecarga de hidrocarburos de cadena lineal comprendida entre 20 y 55 % en peso aproximadamente, despresurizar la zona de adsorción en una etapa de despresurización para reducir la presión en la misma hasta un valor inferior al de la presión en la zona de adsorción, interrumpir la etapa de despresurización, introducir en la zona de adsorción despresurizada, en una etapa de purga, una corriente de purga de un medio desorbente constituido por una porción principal de hidrocarburos de cadena lineal con un peso molecular menor que el del componente más ligero de la mezcla de carga con objeto de separar de la zona de adsorción los componentes de la carga adsorbidos en la superficie, continuar el paso de dicha corriente de purga hasta que el volumen total de la zona de adsorción ha sido desplazado con 0,1-10 volúmenes de purga, terminar la etapa de purga, represurizar la zona de adsorción hasta una presión superior a la citada presión de adsor



401986

1 ción, terminar la etapa de represurización, introducir en
una etapa de desorción un medio desorbente en estado gaseo-
so, a una velocidad espacial comprendida entre 0,25 y 3
IHSV y con la misma composición que el medio de purga para
5 efectuar la separación del adsorbente selectivo de los hi-
drocarburos de cadena lineal adsorbidos, recuperar de aquí un
efluente de desorción, separar los hidrocarburos de cadena
lineal como corriente de producto de dicho efluente de de-
sorción, terminar la etapa de desorción cuando han sido se-
10 parados por el medio desorbente entre el 70 y el 90 % en pe-
so de los hidrocarburos adsorbidos en los poros del adsor-
bente selectivo y repetir el ciclo consecutivamente.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el
que las temperaturas de adsorción y desorción están compren-
didas aproximadamente entre 575° y 675°F (302° y 357°C), la
presión de adsorción está comprendida entre 10 y 50 psig
(0,7 y 3,5 kg/cm² manométricos) y la presión de desorción,
es por lo menos de 1 a 25 libras (0,07 a 1,7 kg/cm²) mayor
que la presión más alta en la vasija del tamiz durante la
20 etapa de adsorción.

25 3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó
2, en el que el medio de purga gaseoso comprende una canti-
dad principal de hidrocarburos de cadena lineal que contie-
nen alrededor de 1 a 3 átomos de carbono menos que el com-
ponente más ligero de la alimentación limpia de la zona de
adsorción.

30 4. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, en el que la alimentación a la zona
de adsorción comprende una mezcla de hidrocarburos C₁₃-C₂₀
y el medio de purga-desorción comprende una cantidad princi-

401986 2



1

pal de por lo menos un hidrocarburo de cadena lineal seleccionado entre el grupo formado por hidrocarburos $C_{10}-C_{12}$ y mezclas de los mismos.

5

5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que la alimentación a la zona de adsorción comprende una mezcla de hidrocarburos $C_{13}-C_{20}$ y el medio de purga-desorción comprende una cantidad principal de heptano normal.

10

6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la zona de adsorción es despresurizada a una presión comprendida entre 0 y 10 psig (0 y 0,7 kg/cm^2 manométricos).

15

7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la presión durante la etapa de purga es aproximadamente la presión atmosférica.

20

8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el caudal del medio de purga está comprendido entre 0,2 y 6 volúmenes de purga.

25

9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la velocidad espacial del medio desorbente está comprendida entre 0,5 y 2,0 LHSV aproximadamente.

30

10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la duración de dicha etapa de adsorción es alrededor de la tercera parte del tiempo que dura el ciclo total.

11. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se fracciona el efluyente de adsorción que comprende una mezcla que contiene una cantidad reducida de dichos hidrocarburos de cadena lineal



1
5
10
15
20
25
30

y dichos hidrocarburos de cadena lineal más ligeros desor-
bidos del citado adsorbente selectivo y los hidrocarburos
de cadena lineal más ligeros citados son recuperados y em-
pleados como parte del medio desorbente durante la etapa
de desorción.

12. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la patente de invención que se solici-
ta: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA CORRIENTE
DE PRODUCTO HIDROCARBONADO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de veintisiete
páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 21 abril 1.972

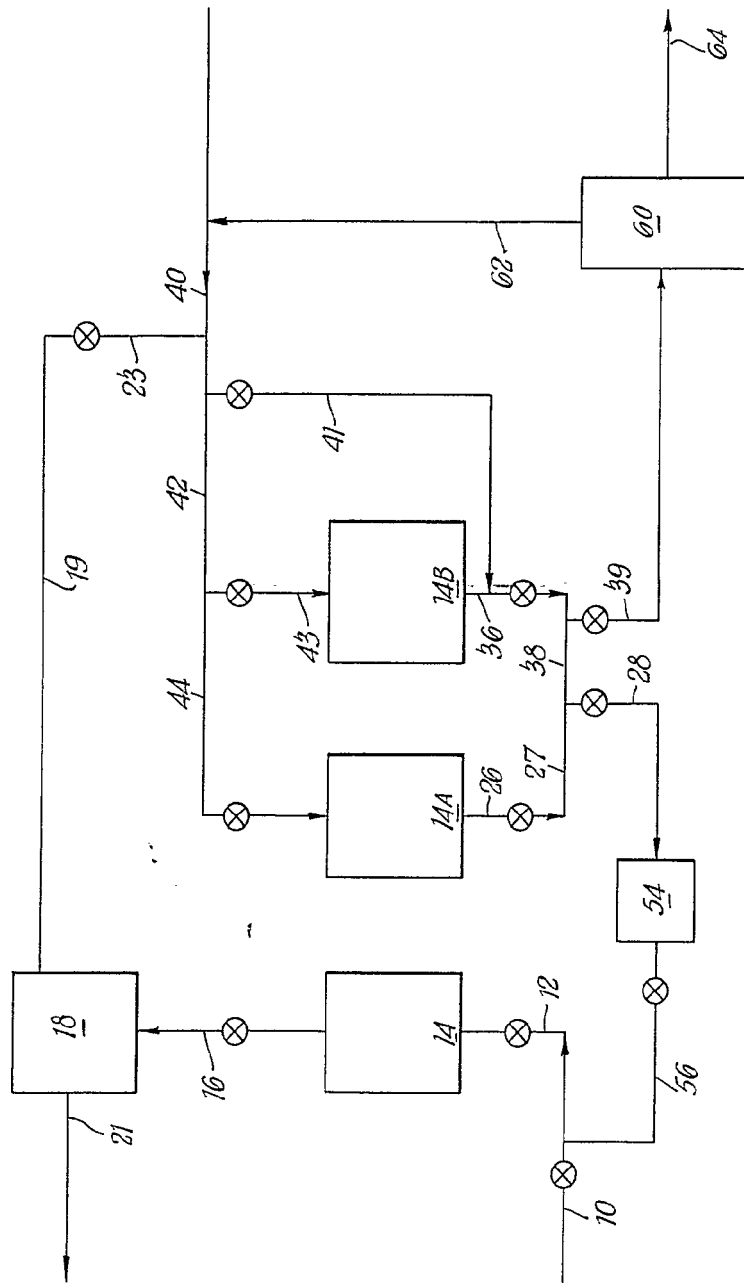
BERNARDO UNGRIA
P.P.

401986

401986

REVISTA TECNICA

NOVA UNICA



ESCALA VARIABLE
MADRID, 21 DE ABRIL DE 1972
BERNARDO UNGERH
P. P.

