

Int. Cl.:

B01J



403387

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.

CLASE

SUBCLASE

403387

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

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

10017, Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO EN EL QUE SE DEPOSITA
COK SUBPRODUCTO EN UN LECHO DE UN TAMIZ
MOLECULAR ZEOLITICO CRISTALINO.

Prioridad: Patente Estadounidense n.º 149.275 del 2-6-71
MP.

BAD ORIGINAL



1 Esta invención se refiere a un método de regeneración de tamices moleculares zeolíticos cristalinos mediante combustión controlada con oxígeno de los depósitos carbonosos empleando un gas caliente que contenga oxígeno. Más
5 especialmente, se refiere a un procedimiento para controlar la presión parcial del vapor de agua presente en el gas empleado para reactivar los tamices moleculares.

Técnica anterior

10 Los métodos para quemar los depósitos carbonosos de los tamices moleculares de aluminosilicato zeolítico cristalino que han sido empleados en los procesos de separación de hidrocarburos son muy conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, véase Mays y colaboradores, patente estadounidense nº 3.069.362 y Mays y colaboradores, patente estadounidense nº 3.069.363.

15 También se sabe que el vapor de agua en contacto con los tamices moleculares de aluminosilicato zeolítico cristalino, en condiciones de alta temperatura y presiones
20 parciales del agua de alrededor de 0,15 psia (7,75 mm de Hg absolutos) y más, destruye una parte de la estructura cristalina de estos tamices moleculares. El efecto del vapor de agua sobre estos tamices moleculares está descrito en las patentes estadounidenses antes citadas.

25 La práctica común para quemar los depósitos carbonosos de un lecho de tamices moleculares consiste en hacer circular continuamente una corriente de un gas inerte a través del lecho de tamiz molecular en circuito cerrado. La corriente de gas inerte se emplea para enviar oxígeno al lecho de tamiz molecular y transportar el calor de combustión
30 y los productos de combustión, incluido el agua, lejos del



403387

1 lecho de tamiz molecular. Con objeto de evitar los daños
causados al lecho de tamiz molecular por las altas concen-
traciones de vapor de agua, se retira el vapor de agua de
la corriente de gas inerte antes de devolver este último a
5 la entrada al lecho del tamiz molecular. Normalmente el va-
por de agua se retira de la corriente de gas inerte haciendo
pasar dicha corriente de gas inerte a través de una caja de
adsorbente de agua, deficiente en agua, donde prácticamente
la totalidad del agua puede ser adsorbida de la corriente
10 de gas inerte en el adsorbente de agua. Con el tiempo el
adsorbente de agua queda cargado de agua. Entonces la caja
de adsorbente cargado de agua se sustituye por una caja lim-
pia de adsorbente deficiente en agua para regenerar el ad-
sorbente cargado de agua en preparación para su posterior
15 uso en el proceso de combustión.

Los métodos conocidos de regeneración o desorción
de agua del adsorbente cargado de agua requieren un sistema
desorbente de agua que comprende un compresor de gas y un
calentador. Estos métodos conocidos también requieren el
20 uso de un gas desorbente de agua. En los métodos conocidos,
el sistema desorbente de agua y el gas están separados e in-
dependientes del sistema y del gas inerte empleados para
quemar los materiales carbonosos del lecho de tamiz mole-
cular. Normalmente, un gas desorbente de agua, como aire o
25 nitrógeno, es comprimido suficientemente para arrastrar al
gas adsorbente de agua a través de la caja de adsorbente
cargado con agua. Este gas adsorbente de agua comprimido es
después calentado a una temperatura tal que el gas presenta
una capacidad sustancial para desorber agua del adsorbente
30 cargado con agua. Es decir, el gas se calienta a una tempe-



403387

1 ratura tal que la concentración de vapor de agua en el gas
que entra en el adsorbente cargado con agua es sustancial-
mente inferior a la concentración de saturación del vapor
de agua en dicho gas a la temperatura y presión empleadas.

5 El gas desorbente de agua es utilizado algunas ve-
ces una sola vez y después evacuado, como por ejemplo cuan-
do se utiliza aire caliente comprimido como gas desorbente.
Otras veces el gas desorbente de agua es recirculado al pro-
ceso de desorción de agua. Cuando el gas desorbente de agua
10 es recirculado, el gas caliente que contiene agua es recu-
perado de los lechos de adsorbente de agua y enfriado para
condensar el agua que contiene. Este gas adsorbente de agua
enfriado es después recuperado ya exento del agua condensa-
da y devuelto a la entrada del compresor de gas.

15 COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporciona un
procedimiento mejorado para regenerar un lecho de tamiz mo-
lecular de aluminosilicato zeolítico cristalino, que con-
tiene cok, que ha sido utilizado en un proceso de separación
20 de hidrocarburos, para restaurar la capacidad de adsorción
selectiva de dicho lecho de tamiz molecular. El proceso de
regeneración de esta invención comprende una operación de
combustión de cok, en la que una corriente de gas inerte
se hace circular continuamente en circuito cerrado a través
25 del lecho de tamiz molecular. La corriente de gas inerte es
utilizada para llevar al lecho del tamiz molecular el oxígeno
y el calor necesarios para mantener la combustión del cok
y es utilizado también para separar el calor de combustión
y los productos de combustión producidos por el cok ardien-
30 do del lecho de tamiz molecular. El agua producida en la



403387

1 combustión del cok ardiendo es separada del proceso de re-
generación haciendo pasar la corriente de gas inerte circu-
lante a un adsorbente de agua deficiente en agua, donde el
5 agua de adsorción es adsorbida y con ello separada del pro-
ceso. Ahora, de acuerdo con la mejora de esta invención, se
ha descubierto que la corriente de gas inerte circulante
también puede ser utilizada para regenerar un adsorbente de
agua cargado de agua y preparar dicho adsorbente para su uso
10 posterior en la adsorción de agua en el proceso de regene-
ración.

15 Siguiendo el procedimiento de esta invención, el
sistema separado que comprende un compresor de gases y un
calentador de gases y el gas desorbente de agua distinto,
empleados en los procedimientos de la técnica anterior para
desorber el agua de un adsorbente cargado de agua, pueden
ser eliminados. La eliminación del sistema separado y del
gas desorbente de agua independiente del proceso de regene-
ración del lecho de tamiz molecular da lugar a un procedi-
miento más sencillo que los conocidos anteriormente.

20 Una realización de esta invención consiste en su-
ministrar continuamente un gas inerte que contiene alrede-
dor de 0,5 a 10 moles por ciento de oxígeno, alrededor de
0 a 20 moles por ciento de CO_2 , alrededor de 0 a 10 moles
por ciento de CO y menos de alrededor de 200 ppm de vapor
25 de agua, a una temperatura comprendida entre 825°F y 950°F
aproximadamente (440° y 510°C) y a una presión comprendida
entre unas 50 y 150 psig (3,4 y 10,2 atmósferas manométricas),
a un lecho de tamices moleculares de aluminosilicato zeolif-
tico cristalino que contiene cok; quemar el cok de dicho le-
30 cho de tamiz molecular; recuperar continuamente el gas iner-

403387



1 te que contiene los productos de la combustión del cok del
citado lecho de tamiz molecular en el que la presión par-
cial del vapor de agua del gas inerte recuperado se mantie-
ne por debajo de 0,15 psia (7,75 mm /Hg absolutos); eva-
5 cuar una parte de dicho gas inerte recuperado, suficiente
para mantener el balance de materiales del sistema; adsor-
ber el vapor de agua de dicha mezcla de gas inerte en una
caja de adsorbente de agua deficiente en agua; calentar di-
cha corriente de gas inerte seco a una temperatura compren-
10 dida aproximadamente entre 950°F y 1000°F (510° y 538°C);
enviar una parte principal de dicha corriente de gas inerte
seco y caliente a la entrada del citado lecho de tamiz mole-
cular; hacer pasar una corriente derivada de dicha co-
rriente de gas inerte a través de una caja de adsorbente de
15 agua cargada de agua a una temperatura comprendida aproxima-
damente entre 400° y 650°F (204° y 343°C) para desorber el
agua de dicho adsorbente cargado de agua; condensar el agua
de la corriente derivada que contiene agua; mezclar oxí-
geno con la corriente derivada no condensada en cantidad
20 suficiente para proporcionar oxígeno a la operación de com-
bustión del cok de la regeneración del tamiz molecular y de-
volver esta corriente derivada a la entrada de la caja de
adsorbente de agua deficiente en agua.

25 El procedimiento de esta invención es aplicable a
la reactivación de materiales zeolíticos de aluminosilicato
de metales hidratados, naturales y sintéticos, como los des-
critos en la patente estadounidense nº 3.069.363 de Mays y
colaboradores, por ejemplo Zeolita A, Zeolita D, Zeolita T,
30 Zeolita X, Erionita, Zeolita L, Zeolita Y, Chabozita, fauja-



403387

1 sita y mordenita.

5 Los tamices moleculares zeolíticos cristalinos pueden ser utilizados en una amplia variedad de procedimientos que implican la separación de compuestos que contienen carbono de sus mezclas con otros compuestos. Por ejemplo, es sabido que las parafinas normales pueden ser separadas de las mezclas con otros hidrocarburos porque las parafinas normales son adsorbidas preferentemente dentro de los poros de ciertos tamices moleculares. Asimismo, las olefinas pueden ser recuperadas de las corrientes gaseosas de refinería, los compuestos acetilénicos pueden ser separados de los compuestos olefínicos y los compuestos que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno pueden ser separados de los compuestos hidrocarbonados.

15 Los tamices moleculares zeolíticos cristalinos presentan una selectividad basada en el tamaño, grado de insaturación, forma y polaridad y polarizabilidad de la molécula del adsorbato. Entre estas moléculas de adsorbato cuyo tamaño y forma son tales que permiten la adsorción por la zeolita, se presenta una intensa preferencia por las que son polares, polarizables e insaturadas.

20 El tamaño y la forma de la molécula del adsorbato determina si será o no adsorbida por la zeolita y hasta que grado. Por ejemplo, los canales intersticiales de la zeolita cálcica A son tales que en sus puntos mas estrechos las moléculas cuyas dimensiones críticas son superiores a 5 unidades Angstrom aproximadamente no entran fácilmente en dichos canales. El término "dimensiones críticas" puede ser definido como la dimensión máxima de la sección proyectada mínima de la molécula de adsorbato. El término también puede

403387



1 ser definido como el diámetro del cilindro más pequeño que
puede acomodar un modelo de la molécula de adsorbato. Como
resultado de esta selectividad de adsorción basada en las
"dimensiones críticas" de las moléculas, los tamices mole-
5 culares son especialmente útiles para separar moléculas de
hidrocarburos alifáticos de cadena lineal de las moléculas
de hidrocarburos alifáticos de cadena ramificada, cicloali-
fáticos y aromáticos.

En muchos procedimientos que utilizan tamices mo-
10 leculares zeolíticos cristalinos, las materias carbonosas
que no son volátiles en las condiciones de operación de la
adsorción o de la desorción son depositadas sobre la super-
ficie y dentro de los poros del tamiz molecular. El depósi-
to de materia carbonosa no volátil puede proceder, por ejem-
15 plo, de la polimerización de compuestos no saturados, de la
isomerización o de la descomposición térmica de cualquier
compuesto carbonoso que se ponga en contacto con los tami-
ces moleculares. Esta materia carbonosa que no es volátil
a la temperatura de operación será denominada en adelante
20 cok. La deposición de cok da lugar a la reducción de la
capacidad de adsorción del tamiz molecular y, por consiguie-
te, este último debe ser reactivado mediante eliminación de
los depósitos de cok. Los tamices moleculares pueden conte-
ner hasta alrededor del 7 % en peso de cok antes de que se
25 haya perdido esencialmente su capacidad adsortiva. Los tami-
ces moleculares para los cuales es especialmente adecuado
el proceso de regeneración de esta invención, pueden conte-
ner alrededor de 0,5 a 7 % en peso o más de cok. Es difícil
reducir el contenido en cok de los tamices moleculares muy
30 por debajo de alrededor del 0,5 % en peso de acuerdo con el



403387

3

1 procedimiento de regeneración considerado en esta invención
y el 0,2 % en peso de cok es prácticamente el valor mínimo
que puede ser obtenido.

5 La reactivación de un lecho de tamices moleculares
por eliminación de los depósitos de cok debe ser llevada a
cabo de tal forma que se conserve la capacidad adsortiva
altamente selectiva del tamiz y que no se produzca ningún
daño sustancial a la estructura cristalina del mismo. Como
10 las propiedades de adsorción selectiva de los tamices mole-
culares zeolíticos cristalinos dependen de la uniformidad
de los poros en la red del cristal, cualquier daño sustan-
cial a la estructura cristalina esencial destruye las pro-
piedades selectivas del tamiz.

15 Las diversas especies de tamices moleculares zeo-
líticos cristalinos anteriormente citadas pueden ser mante-
nidas continuamente en una atmósfera inerte y hasta tempera-
turas de hasta 1290°F (699°C) aproximadamente, sin que se
produzcan daños sustanciales a la estructura del cristal.
Por encima de unos 1325°F (718°C) la estructura cristalina
20 de estos tamices es rápida y casi completamente destruida.
La estructura cristalina de estos tamices moleculares tam-
bién puede ser dañada sustancialmente a temperaturas infe-
riores a unos 1290°F (699°C) por contacto con una atmósfera
que contenga cantidades apreciables de vapor de agua. Por
25 lo tanto, la concentración de vapor de agua en contacto con
el tamiz molecular durante la reactivación debe ser cuida-
dosamente controlada.

30 Está dentro del alcance de esta invención que el
tamiz molecular que contiene cok pueda ser sometido primero
a una fase de precalentamiento en la que se hace pasar un



3

403387

1 gas inerte seco a través del tamiz molecular, a una tempera-
tura comprendida aproximadamente entre 600° y 1050°F (316°
y 566°C), durante un periodo de tiempo de menos de 2 horas
a unas 24 horas. Preferiblemente, la fase de precalentamien-
5 to se lleva a cabo durante unas 12 horas o menos, entre unos
800°F y unos 1000°F (427°C y 538°C). Durante la fase de pre-
calentamiento, se separan del lecho del tamiz molecular los
hidrocarburos volátiles. Además, dentro del intervalo prefe-
rido de temperatura, el contenido en hidrógeno del cok es
10 reducido sustancialmente a una relación de hidrógeno a car-
bono de 1:1 aproximadamente. Al final de la fase de preca-
lentamiento, se inicia el ciclo de calcinación.

En el ciclo de calcinación, se hace pasar una co-
rriente de gas inerte conteniendo oxígeno a través del le-
15 cho del tamiz molecular precalentado, a una temperatura del
gas de alimentación comprendida aproximadamente entre 500°F
y 1000°F (260°C y 538°C), a una presión alrededor de 1 a 10
atmósferas y a una velocidad másica superficial de 20 a
1500 libras/hora (pie²) aproximadamente (97,6 a 7324 kg/h.
20 m²). El contenido en oxígeno del gas inerte puede ser varia-
do entre 0,1 y 10 moles por ciento aproximadamente. El cok
es quemado u oxidado por el oxígeno contenido en el gas de
alimentación. La temperatura a la cual arde el cok es fun-
ción de la temperatura de entrada del gas de alimentación,
25 del cok presente sobre el tamiz molecular y de la concen-
tración de oxígeno en el gas de alimentación. La temperatu-
ra de combustión máxima es limitada a unos 1150°F (621°C),
para asegurarse de que ninguna parte del lecho de tamiz mo-
lecular pasa de la temperatura crítica de unos 1290°F
30 (699°C), por encima de la cual la estructura cristalina co-

403387



1 mienza a desintegrarse.

La temperatura de la corriente de gas inerte que contiene oxígeno que atraviesa el lecho de tamiz molecular debe ser suficientemente alta para iniciar y mantener la combustión del cok. La temperatura práctica mínima a la cual puede ser iniciada la combustión del cok es alrededor de 800°F (427°C). Una vez que se ha iniciado la reacción de combustión del cok, la temperatura de la corriente de gas inerte puede ser reducida, siempre que la temperatura dentro del lecho de tamiz molecular donde está ardiendo el cok se mantenga a unos 800°F (427°C) o más alta. Las temperaturas de la corriente gaseosa a la entrada del lecho de tamiz molecular son suficientemente altas para garantizar el mantenimiento de la reacción de combustión del cok y suficientemente bajas para que no se sobrepase la temperatura máxima de combustión del cok del orden de 1150°F (621°C).

Pueden utilizarse presiones inferiores a 1 atmósfera pero no son convenientes debido al peligro de filtraciones de aire al sistema. Unas presiones superiores a 10 atmósferas pueden conducir a unas velocidades de combustión del cok excesivamente altas y hacer más difícil el control de las temperaturas de combustión del cok. Preferiblemente la presión de operación puede estar comprendida entre unas 3 atmósferas y unas 5 atmósferas, con lo que se puede obtener una velocidad de combustión del cok relativamente grande.

Las velocidades máxicas superficiales inferiores a unas 20 libras/hora (pie²) (97,6 kg/h.m²) requieren tiempos muy largos para la combustión del cok mientras que unas velocidades máxicas superficiales de unas 1500 libras/hora (pie²) (7324 kg/h.m²) conducen a grandes caídas de presión



403387

1 y elevados requisitos de energía para mantener el caudal.

5 Durante todo el ciclo de combustión del cok, el gas inerte se hace circular continuamente a través del lecho de tamiz molecular. Este gas inerte se emplea para transportar al lecho de tamiz molecular el oxígeno necesario para quemar el cok y para llevarse el calor de combustión y los productos de combustión, como agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono del lecho de tamiz molecular. Además, al iniciarse el ciclo de combustión de cok, el gas inerte puede ser utilizado para calentar el lecho de tamiz molecular a la temperatura deseada de combustión del cok. Este gas inerte puede ser cualquier gas que no reaccione en las condiciones de regeneración. El nitrógeno es el elegido más frecuentemente como gas inerte aunque se sabe que otros gases inertes como el helio y los gases nobles monoatómicos pueden ser utilizados con igual facilidad.

15 Comúnmente la cantidad de gas inerte necesaria para regenerar un lecho de tamices moleculares se conserva haciendo circular el gas inerte en un circuito cerrado. Es decir, el gas inerte que contiene los productos de combustión y está sustancialmente agotado en oxígeno es recuperado del lecho de tamiz molecular para su retorno como principal componente del gas circulante que entra en el lecho de tamiz molecular.

25 El oxígeno requerido para quemar el cok puede ser suministrado al gas inerte en cualquier forma conveniente tal como oxígeno molecular o, cuando el gas inerte es nitrógeno, como aire enriquecido o aire normal. Es especialmente ventajoso agregar el oxígeno requerido para combustión del cok en forma de aire comprimido cuando el gas inerte circu-

30

403387

31



1 lante es nitrógeno. Cuando el oxígeno se agrega en forma
de aire comprimido, también se añade una cantidad sustan-
cial de nitrógeno al sistema y para mantener el balance del
sistema debe ser evacuada una parte del gas circulante.

5 La concentración de vapor de agua en contacto con
el tamiz molecular debe ser controlada para evitar los da-
ños al tamiz a las temperaturas encontradas durante el pro-
ceso de combustión del cok. El efecto del vapor de agua so-
bre los tamices moleculares zeolíticos cristalinos está des-
10 crito en patentes estadounidenses como las de Mays y cola-
boradores núms. 3.069.362 y 3.069.363. El efecto del vapor
de agua sobre los tamices moleculares zeolíticos cristalinos
es una pérdida permanente de capacidad adsortiva. El grado
de pérdida de la capacidad adsortiva es determinado por la
15 concentración de vapor de agua en el gas que pasa sobre el
lecho de tamiz molecular, por la temperatura del lecho y
por el tiempo total durante el cual el lecho está expuesto
al vapor de agua. Como la pérdida de capacidad adsortiva de-
bida al vapor de agua es permanente, cada regeneración suce-
20 siva del tamiz molecular da lugar a una pérdida adicional
de la capacidad adsortiva.

25 La frecuencia de regeneración de los tamices mole-
culares varía entre amplios límites con el proceso de sepa-
ración para el cual se emplean los tamices moleculares. Al-
gunos procesos de separación de hidrocarburos ligeros pue-
den requerir una regeneración tan poco frecuente como es la
realizada cada 6 meses. Los procesos de separación para re-
cuperar hidrocarburos de cadena lineal C_8-C_{14} de las mezclas
30 de los mismos con hidrocarburos de cadena no lineal pueden



31

403387

1 exigir una regeneración de los tamices moleculares con una
frecuencia tan alta como es la de cada 15 a 180 días. En
el último caso, cuando la frecuencia de regeneración puede
5 expresarse en días, la pérdida de capacidad adsortiva por
regeneración debe ser mínima. En estos casos, es convenien
te mantener la presión máxima del vapor de agua en el gas
en contacto con los tamices moleculares durante la regenera
ción por debajo de unos 0,15 psia (7,75 mm de mercurio ab-
solutos) y en ningún caso es práctico permitir que la pre-
10 sión del vapor de agua pase de unas 4 psia (206 mm de mer-
curio absolutos).

El vapor de agua puede proceder de dos fuentes
principales: (1) el gas utilizado en las fases de precalen-
tamiento y combustión y (2) el agua resultante de la reao-
15 ción del oxígeno y/o del dióxido de carbono con el material
hidrogenado del cok. La cantidad de vapor de agua en contac
to con el lecho de tamiz molecular puede ser medida conve-
nientemente determinando la concentración de vapor de agua
en la corriente gaseosa a la salida del lecho de tamiz mo-
20 lecular.

El vapor de agua resultante de la reacción del oxí-
geno con el material hidrogenado del cok puede ser controla
do regulando la concentración de oxígeno en el gas inerte
25 circulado a través del lecho de tamiz molecular durante la
fase de combustión del cok. Un método preferido para contro-
lar la presión parcial del vapor de agua en el gas inerte
en contacto con el lecho de tamiz molecular consiste en me-
dir la presión parcial del vapor de agua en la corriente
30 gaseosa a la salida del lecho de tamiz molecular y ajustar

403387

-15 -

31



1 la concentración de oxígeno que entra en el lecho para man-
tener la presión parcial medida del vapor de agua por deba-
jo de un valor preseleccionado, preferiblemente inferior
a unas 0,15 psia (7,75 mm de mercurio absolutos).

5 El vapor de agua en la corriente de gas inerte
que entra en el lecho de tamiz molecular puede ser controla-
do haciendo pasar la corriente de gas inerte recuperada del
lecho de tamiz molecular a través de una o más cajas de ad-
sorbente de agua deficiente en agua antes de que la corrien-
10 te de gas inerte sea reciclada a la entrada del lecho de ta-
miz molecular. Se dispone de suficientes cajas de adsorbente
de agua para que mientras algunas de las cajas están sien-
do utilizadas para adsorber el agua del gas inerte, otras
cajas están siendo tratadas para desorber el agua de las
15 mismas en preparación para su uso posterior en el proceso.
De esta forma, las cajas de adsorbente de agua son utiliza-
das para adsorber el agua del gas inerte y, una vez satura-
das, se interrumpe el uso de estas cajas y el agua es desor-
bida de las mismas preparándolas para su uso de nuevo para
20 adsorber el agua del gas inerte.

En esta invención, se describe un procedimiento
para quemar el cok de un lecho de tamices moleculares em-
pleado en la separación de hidrocarburos, en cuyo procedi-
miento se hace circular continuamente una corriente de gas
25 inerte a través del lecho de tamiz molecular en circuito ce-
rrado, en el cual la corriente de gas inerte circulante es
secada haciéndola pasar a través de un lecho de adsorbente
de agua deficiente en agua antes de hacer circular la co-
rriente de gas a través del lecho de tamiz molecular y en
30 el que se incorpora un método mejorado de regeneración de



403387.

1 un lecho de adsorbente de agua cargado de agua, cuyo método
consiste en hacer pasar una corriente derivada de la corriente
de gas inerte seco a través de una caja de adsorbente
cargado de agua para desorber el agua del mismo; condensar
5 una importante proporción del agua desorbida para separarla
de la corriente derivada y devolver la corriente derivada
parcialmente desaguada a la entrada del adsorbente
de agua deficiente en agua.

El método de esta invención emplea cajas de adsorbente
10 de agua dispuestas en paralelo. Las cajas de adsorbente
de agua deficientes en agua son utilizadas para secar el
gas inerte circulante mientras que las cajas de adsorbente
de agua cargadas de agua están siendo regeneradas. Puede
emplearse cualquier adsorbente de agua que se preste a la
15 regeneración con un gas caliente. Son ejemplos de estos
adsorbentes el gel de sílice, la alúmina anhidra y los tamices
moleculares. Preferiblemente se emplea un adsorbente formado
por un tamiz molecular zeolítico de aluminosilicato sustituido
con potasio, resistente a los ácidos. Es conveniente
20 la resistencia a los ácidos porque el dióxido de carbono
contenido en el gas recirculante y el agua adsorbida forman
ácido carbónico dentro del adsorbente. La sustitución por
potasio en el aluminosilicato proporciona un tamiz molecular
zeolítico con unas aperturas de poro del orden de tres unidades
25 Angstrom, que son adecuadas para la adsorción de agua.
Además, los tamices moleculares zeolíticos de aluminosilicato
resisten temperaturas relativamente altas (hasta unos
1150°F, 621°C), permitiendo con ello una regeneración más
rápida.

30 La operación del método de esta invención transcurre

403387

3



1 rre haciendo pasar una corriente de gas inerte circulante
que contiene agua desde la salida del lecho del tamiz mole-
cular en regeneración hasta la entrada de una caja de adsor-
bente de agua deficiente en agua, a una temperatura inferior
5 a unos 200°F (93°C), preferiblemente inferior a unos 140°F
(60°C) y a la presión de operación del sistema de regenera-
ción deseada, comprendida entre 1 atmósfera y 10 atmósferas
aproximadamente. El gas inerte circulante recuperado de la
salida del lecho de tamiz molecular es enfriado conveniente-
10 mente por cualquier medio cambiador de calor convencional,
por ejemplo un cambiador con ventilador de aletas. En la ca-
ja de adsorbente de agua deficiente en agua, esta última es
adsorbida de la corriente de gas inerte circulante. Cuando
el gas inerte circulante seco abandona la caja de adsorben-
15 te deficiente en agua, su contenido en vapor de agua es in-
ferior a unas 200 ppm. Una proporción principal del gas iner-
te circulante seco puede ser calentada entonces por cualquier
medio de calefacción conveniente, por ejemplo un mechero de
gas, a la temperatura de entrada deseada para el lecho de
20 tamiz molecular en regeneración; preferiblemente, como ya
se ha dicho, entre unos 800°F y unos 1000°F (427°C y 538°C).
Una corriente derivada del gas inerte circulante seco se ca-
lienta a una temperatura comprendida aproximadamente entre
25 400°F y 650°F (204°C y 343°C). Esta corriente derivada ca-
liente se hace pasar por la entrada de una caja de adsorben-
te de agua cargado de agua, en la que la corriente derivada
desorbe el agua del adsorbente. La corriente derivada, con-
teniendo el agua desorbida del adsorbente cargado de agua,
30 es retirada por la salida del adsorbente cargado de agua.



403387

1 Una proporción importante del agua es condensada separándola de la corriente derivada. Puede emplearse cualquier medio convencional para condensar el agua, por ejemplo enfriando la corriente derivada a una temperatura inferior a
5 unos 100°F (38°C) en un condensador enfriado por agua. El agua condensada se separa de la corriente derivada y la corriente derivada parcialmente desaguada es devuelta a la entrada del adsorbente deficiente en agua junto con la corriente de gas inerte circulante que contiene agua.

10 La mayor proporción del gas inerte circulante, caliente y seco, se hace pasar desde la salida del calentador a la entrada del lecho de tamiz molecular. El oxígeno necesario para quemar el cok del lecho del tamiz molecular en regeneración puede ser agregado a la corriente de gas inerte circulante en cualquier punto situado delante de la entrada del lecho del tamiz molecular. Sin embargo, cuando se
15 utiliza aire comprimido como fuente de oxígeno, es especialmente ventajoso agregar el aire comprimido a la corriente derivada fría que abandona el condensador. De esta forma, el agua condensada presente en el aire comprimido se separa junto con el agua condensada de la corriente derivada enfriada. Asimismo, el aire comprimido atravesará la caja de adsorbente de agua deficiente en agua, permitiendo con
20 ello que el vapor de agua contenido en el aire comprimido sea adsorbido.

25 Con preferencia, el caudal y la temperatura de la corriente derivada caliente y seca que entra en el adsorbente cargado de agua que está siendo regenerado son ajustados de forma que garantice la regeneración completa antes de
30 que el adsorbente deficiente en agua que está adsorbiendo



403387

1 agua de la corriente de gas inerte circulante se sature y
permita que el contenido en vapor de agua de la corriente
de gas inerte circulante seco pase de unas 200 ppm. El vo-
lumen exacto y la temperatura del gas requerido para rege-
5 nerar un adsorbente de agua cargado de agua variarán de
acuerdo con la situación particular y pueden ser estableci-
dos fácilmente por los expertos en la técnica. En un ejem-
plo, los requisitos para regenerar completamente una caja
de adsorbente cargado de agua antes de que el adsorbente
10 deficiente en agua alcance su capacidad de adsorción de
agua son los siguientes:

Un caudal de gas total de 8500 libras/hora (3855
kg/h) de gas inerte circulante a una temperatura de 100°F
(38°C) y una presión de 80 psia (5,4 atmósferas absolutas),
15 con una concentración de vapor de agua de 0,15 psia (7,75 mm
de mercurio absolutos) es tratado en una caja de adsorbente
deficiente en agua para reducir el contenido en agua del
gas inerte circulante hasta un valor inferior a 200 ppm.
Con objeto de regenerar una caja de adsorbente cargado de
20 agua antes de que la caja de adsorbente deficiente en agua
colocada en el ciclo de adsorción alcance su capacidad ad-
sortiva, fué necesario hacer pasar 2200 libras/hora (998 kg/
h) del gas circulante seco a una temperatura de 650°F (343°C)
a través de la caja de adsorbente cargado de agua. Ambas ca-
25 jas de adsorbente de agua empleaban 1200 libras (544 kg) de
tamices moleculares zeolíticos de aluminosilicato sustitui-
do con potasio como adsorbente.

Por consiguiente, en la realización preferida de
esta invención, cuando las cajas de adsorbente de agua si-
30 tuadas en el ciclo de adsorción alcanzan su capacidad de



403387

1 adsorción de agua, las cajas de adsorbente de agua en el
ciclo de regeneración ya estarán regeneradas. En este pun-
to, se invierten las funciones de las cajas de adsorbente
de agua, utilizándose las cajas regeneradas en el ciclo de
5 adsorción y regenerando las cajas cargadas de agua. Este ci-
clo de adsorción y regeneración de las cajas de adsorbente
de agua se prosigue durante toda la fase de combustión del
cok en el proceso de regeneración del tamiz molecular.

10 Durante la operación de la fase de combustión del
cok se ha observado que se producen depósitos carbonosos
sobre el adsorbente de agua. Estos depósitos reducen la ca-
pacidad adsortiva del adsorbente. Se desconoce el origen
exacto de estos depósitos carbonosos pero se supone que es-
tán constituidos por hidrocarburos volatilizables que no
15 han sido completamente separados antes de iniciar la fase
de combustión del cok y no han sido completamente quemados
durante el proceso de regeneración del tamiz molecular.

20 Por consiguiente, una realización de esta invención
proporciona un método para restaurar la capacidad de adsor-
ción de agua de un adsorbente eliminando estos depósitos
carbonosos del adsorbente de agua durante el ciclo de re-
generación. Este método consiste en quemar los depósitos
carbonosos del adsorbente de agua con oxígeno agregado a
la corriente derivada de gas inerte empleada para desorber
25 el agua del adsorbente cargado de agua después de que el
adsorbente ha sido regenerado para eliminar el agua. El oxí-
geno es convenientemente agregado a la corriente de gas
inerte circulante antes de sacar la corriente derivada. Por
lo tanto, la concentración de oxígeno en la corriente deri-
vada será igual a la concentración de oxígeno en la corrien-
30

403387



1 te de gas inerte circulante suministrada a la entrada del
lecho de tamiz molecular. Cuando se suministra oxígeno a
la corriente derivada de esta forma, la concentración de
5 oxígeno puede variar entre alrededor de 0,1 moles por cien-
to y 10 moles por ciento, de acuerdo con las demandas de
oxígeno del lecho de tamiz molecular que está siendo regenerado. El oxígeno puede ser suministrado independientemente
a la corriente derivada a concentraciones superiores a unos
10 moles por ciento, si así se desea, aunque no se obtiene
ninguna ventaja particular ya que se ha encontrado que una
concentración de oxígeno suficiente para quemar el cok del
lecho de tamices moleculares que está siendo regenerado es
adecuada para quemar los depósitos carbonosos de un lecho
de adsorbente de agua. Se ha encontrado que la temperatura
15 necesaria para iniciar la combustión de los depósitos carbo-
nosos es de unos 800°F (427°C). Por lo tanto, es necesario
calentar la corriente derivada que contiene oxígeno a unos
800°F (427°C) como mínimo para quemar los depósitos carbo-
20 nosos de una caja de adsorbente de agua. Preferiblemente,
la corriente derivada es calentada a una temperatura com-
prendida entre unos 800°F (427°C) y unos 850°F (454°C). No
son necesarias unas temperaturas superiores a unos 850°F
(454°C) para iniciar y mantener la combustión de los depó-
25 sitos carbonosos y estas temperaturas aumentan la probabili-
dad de que el adsorbente de agua sea dañado por el calor. Es
pecialmente, cuando se emplea como adsorbente de agua un ta-
miz molecular zeolítico cristalino como el formado por alu-
minosilicato sódico sustituido con potasio, deben evitarse
las temperaturas innecesariamente altas. La destrucción de
30 la estructura cristalina de este tamiz molecular por el agua



403387

1 es aumentada al aumentar la temperatura y la presión parcial del vapor de agua en contacto con el tamiz molecular. El adsorbente utilizado para separar el agua debe ser regenerado eliminando el agua que contiene para asegurarse de
5 que la presión parcial del agua en contacto con el tamiz molecular que está siendo regenerado se mantiene por debajo de unas 4 psia (206 mm de mercurio absolutos). Sin embargo, se ha encontrado que cuando se emplean temperaturas comprendidas dentro del intervalo preferido de unos 800°F a unos 850°F (427° a 454°C) y una presión parcial del vapor de agua comprendida entre menos de 0,15 y 4 psia (7,75 y 206 mm de mercurio absolutos), el daño causado por el vapor de agua a dicho tamiz molecular sustituido con potasio y sometido a regeneración es ligero. Siguiendo el método de regeneración de esta realización de la invención, la capacidad de adsorción de agua de un adsorbente cargado de agua y que contiene un material carbonoso puede ser restaurada sustancialmente.

20 Una ventaja de la mejora de esta invención sobre los métodos de secado de la corriente de gas inerte recirculante descritos en la técnica anterior es que es posible regenerar el adsorbente cargado de agua empleando el mismo equipo requerido para la fase de combustión del cok en el proceso de regeneración del lecho de tamiz molecular. El calentador adicional y el compresor de gas generalmente empleados para proporcionar el gas necesario para regenerar los desecadores son eliminados aquí.

25
30 Otra ventaja de la mejora de esta invención es que los depósitos carbonosos que se acumulan sobre el adsorbente de agua durante el ciclo de combustión del cok pueden ser

403387



1 eliminados convenientemente quemando estos depósitos carbo-
nosos durante una etapa de regeneración en la que el agua
es desorbida del adsorbente cargado de agua. Estos depó-
5 sitos carbonosos pueden ser quemados empleando el mismo
equipo necesario para quemar el cok del lecho de tamiz mo-
lecular.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA FIGURA

Esta invención será descrita ahora con más detalle
haciendo referencia al dibujo que acompaña a esta memoria,
10 que muestra un diagrama de flujo esquemático de una realiza-
ción específica representativa de la invención.

Una corriente de gas inerte circulante, a una tem-
peratura de unos 100°F (38°C), una presión de unas 61 psig
(4,1 atmósferas manométricas), conteniendo alrededor de
15 2200 ppm de vapor de agua y alrededor de 0,5 moles por cien-
to de oxígeno, pasa desde la línea 1 a una caja de adsorben-
te de agua deficiente en agua 2. Dentro de la caja de adsor-
bente deficiente en agua 2, el contenido en agua del gas
inerte circulante es reducido a menos de 200 ppm. Desde la
20 caja de adsorbente deficiente en agua 2, el gas inerte cir-
culante es recuperado por la línea 3. Desde la línea 3 una
gran proporción del gas inerte circulante seco pasa por la
línea 4 a un calentador de gas 5 donde el gas inerte circu-
lante es calentado a unos 975°F (524°C). Desde el calenta-
25 dor 5, el gas inerte circulante, caliente y seco, es recu-
perado por la línea 6. Desde la línea 6 una pequeña propor-
ción del gas inerte circulante caliente y seco pasa a la
línea 7. Desde la línea 3 una pequeña proporción del gas
inerte circulante frío y seco pasa a la línea 8. La corrien-
30 te de gas recirculante, caliente y seco, procedente de la

403387



1 línea 7 y la corriente de gas recirculante, frío y seco,
procedente de la línea 8 pasan a la línea 9 donde las dos
corrientes gaseosas se mezclan para formar una corriente
derivada de gas circulante seco a una temperatura de unos
5 650°F (343°C).

Desde la línea 9 la corriente derivada a 650°F
(343°C) pasa a una caja de desorbente cargado de agua 10,
donde la corriente derivada desorbe el agua del adsorbente
cargado de agua. Desde la caja de adsorbente cargado de
10 agua 10, la corriente derivada que contiene agua desorbida
es transferida por la línea 11 a un condensador 12. En el
condensador 12 la corriente derivada es enfriada a 100°F
(38°C) y una porción importante del agua desorbida es con-
densada. El agua condensada y la corriente derivada parcial-
15 mente desaguada pasan desde el condensador 12 por la línea
13 a una cámara extractora 14. El aire comprimido entra en
la cámara extractora 14 por la línea 15. En la cámara extrac-
tora 14 el agua condensada es separada y eliminada por la
línea 16. También en la cámara extractora 14 el aire compri-
20 mado se mezcla con la corriente derivada parcialmente des-
aguada para formar una corriente derivada que contiene oxí-
geno. Esta última es sacada de la cámara extractora 14 por
la línea 17 a la línea 18 donde se mezcla con un gas efluyen-
te de una fase de combustión de cok (como se describe más
25 adelante).

Desde la línea 6 la porción principal de la corrien-
te de gas inerte circulante, caliente y seco, entra en la
línea 21 como gas de regeneración de un lecho de adsorbente
a base de tamiz molecular. En la línea 21 el gas de regene-
30 ración pierde calor por convección y radiación. Desde la lí-



403387

1 nea 21 el gas de regeneración, a una temperatura de unos
825°F (440°C), pasa a una caja de tamices 22 que contiene
un lecho de adsorbente formado por un tamiz molecular. El
tamiz está constituido por tamices moleculares zeolíticos
5 cristalinos empleados en la separación de hidrocarburos ali-
fáticos de cadena lineal de los hidrocarburos de cadena no
lineal, que contiene cok depositado sobre las superficies
y en el interior de los poros de los tamices moleculares.
En la caja de tamices 22, el gas de regeneración se pone
10 en contacto con el lecho de tamiz molecular y allí el cok
es quemado con el oxígeno contenido en el gas de regenera-
ción. El aumento de temperatura a través de la zona de com-
bustión del cok es de unos 125°F (70°C) y, como el gas de
regeneración se pone en contacto con el lecho de tamiz mo-
15 lecular a 825°F (440°C), la temperatura en la zona de com-
bustión del cok es de 950°F (510°C).

De la caja de tamices 22 se saca por la línea 23
un gas efluyente que comprende los productos de combustión
de la zona de combustión del cok y gas inerte no quemado.
20 Desde la línea 23 el gas efluyente entra en el refrigerante
24 donde es enfriado a unos 140°F (60°C). El gas efluyente
enfriado se saca del refrigerante 24 por la línea 20. De la
línea 20 se evacua una pequeña porción del gas efluyente
25 por la línea 26 para mantener la presión del sistema que,
de otro modo, aumentaría debido al nitrógeno introducido
en la corriente de aire 15. Puede agregarse nitrógeno com-
plementario al proceso de regeneración, a medida que sea
requerido, por la línea 27. Desde la línea 20 la corriente
30 de gas efluyente entra en la línea 18, como se ha descrito
anteriormente. En la línea 18 la corriente de gas efluyente

403387



1 y la corriente derivada que contiene oxígeno se mezclan
para formar la corriente de gas inerte circulante. Desde
la línea 18 la corriente de gas inerte circulante pasa al
compresor reforzador 19. Desde el compresor reforzador 19
5 la corriente de gas inerte circulante entra por la línea 1.
Desde la línea 1 la corriente de gas inerte circulante en-
tra en la caja secadora 2 como se ha descrito anteriormente.

Se observará que la figura es esquemática y no es-
tán mostrados muchos elementos convencionales del equipo co-
múnmente utilizado en una planta, por ejemplo bombas, vál-
vulas, instrumentación, etc y el equipo adicional neces-
ario puede ser proporcionado por el experto en la técnica.

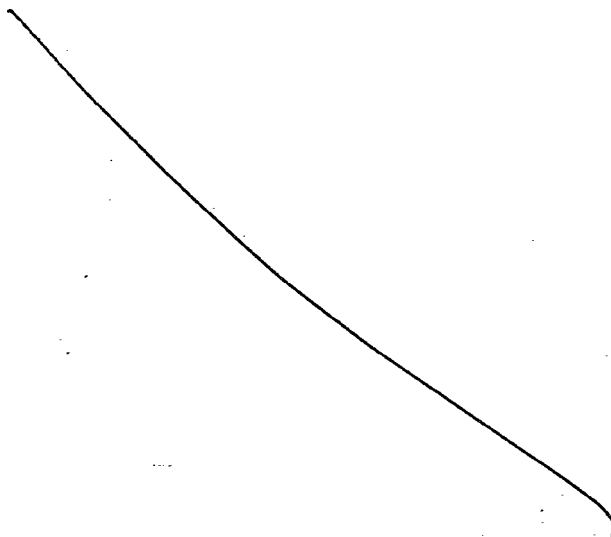
Resultará evidente para el experto en la técnica
que pueden introducirse muchas variaciones y modificacio-
nes a la vista de la descripción anterior que están compren-
didas dentro del espíritu y alcance de la invención.

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

20

25

30



403387



REIVINDICACIONES

1
5
10
15

1. Un procedimiento en el que se deposita cok sub-producto en un lecho de un tamiz molecular zeolítico cristalino, sensible al agua y sensible a la temperatura, durante una fase de extracción, el cok es periódicamente quemado para separarlo del lecho de tamiz molecular durante una fase de combustión mediante el paso continuo en circuito cerrado a través del lecho de tamiz molecular de una corriente de gas que a la entrada del mismo contiene alrededor de 0,1 a 10,0 moles por ciento de oxígeno y el agua de combustión es continuamente eliminada haciendo pasar el gas a través de una caja intercalada en el circuito de un adsorbente de agua deficiente en agua antes de reciclar la corriente de gas y en el que una caja no incorporada al circuito de adsorbente sólido cargado de agua es regenerada para su uso posterior en el proceso; cuyo procedimiento está caracterizado por:

20

A) Hacer pasar continuamente una corriente derivada del gas desaguado a través de una caja, no intercalada en el circuito, de adsorbente de agua sólido cargado de agua, para regenerar el mismo transfiriendo el agua a la corriente derivada;

25

B) condensar continuamente una proporción importante del agua para separarla de la corriente derivada y

C) devolver la corriente derivada parcialmente desaguada al citado lecho de adsorbente sólido intercalado en el circuito.

30

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el adsorbente sólido de agua comprende un tamiz molecular zeolítico cristalino, resistente a los ácidos.

403387



1

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el adsorbente sólido de agua comprende un tamiz molecular zeolítico cristalino, resistente a los ácidos, a base de aluminosilicato hidrógeno sustituido con potasio.

5

4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la caja de adsorbente cargado de agua, que no está intercalada en el circuito, es desaguada antes de que la caja de adsorbente intercalada en el circuito se cargue de agua.

10

5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se agrega oxígeno para quemar el cok del lecho del tamiz molecular a la corriente derivada parcialmente desaguada antes de devolver dicha corriente derivada al citado lecho de adsorbente sólido intercalado en el circuito.

15

6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la corriente derivada de gas desaguado es calentada a una temperatura comprendida entre unos 400°F (204°C) y unos 650°F (343°C) antes de hacer pasar dicha corriente derivada a través de la caja de adsorbente sólido cargado de agua que no está intercalada en el circuito.

20

25

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que el efluente de la corriente derivada que contiene agua es enfriado a una temperatura inferior a unos 100°F (38°C) antes de devolver dicha corriente derivada al citado lecho de adsorbente sólido intercalado en el circuito.

30

8. Un procedimiento según la Reivindicación 6 que comprende además las etapas de calentar una proporción importante de la corriente de gas circulante a una temperatu-



403387

1 ra suficiente para mantener la combustión del cok en el
lecho de tamiz molecular y mezclar gas circulante caliente
con una pequeña proporción no calentada de la corriente de
gas circulante para formar la corriente derivada.

5 9. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, en el que el contenido en agua
del gas circulante desaguado se mantiene entre 5 ppm y
200 ppm aproximadamente.

10 10. Un procedimiento según las Reivindicaciones 6
o 7 que comprende además la etapa de aumentar la temperatu-
ra de la corriente derivada hasta unos 800-850°F (427-454°C)
para quemar las materias carbonosas contenidas en la caja
de adsorbente de agua desaguado no intercalada en el cir-
cuito.

15 11. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, en el que la corriente de gas
empleada para la etapa de combustión tiene una temperatura
de unos 500°F (260°C) a unos 1000°F (538°C) y una presión
comprendida entre 1 y 10 atmósferas aproximadamente.

20 12. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
cedentes reivindicaciones, en el que dicha fase de extra-
cción es un proceso de separación de hidrocarburos.

25 13. Se reivindica por último, como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO EN EL QUE SE DEPOSITA COK SUBPRODUCTO EN
UN LECHO DE UN TAMIZ MOLECULAR ZEOLITICO CRISTALINO.

30

403387

- 30 -



1

Todo conforme cada descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de treinta páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 31 de Mayo de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

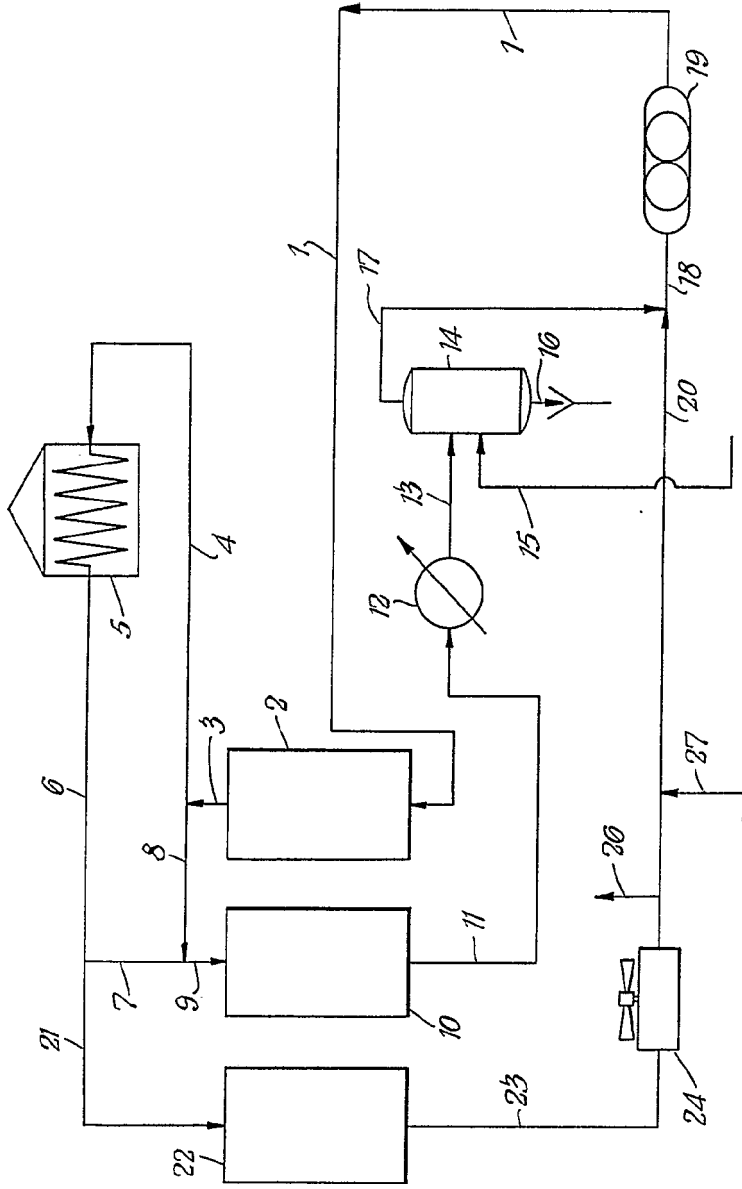
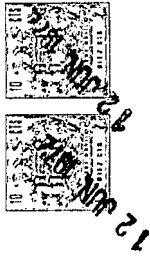
15

20

25

30

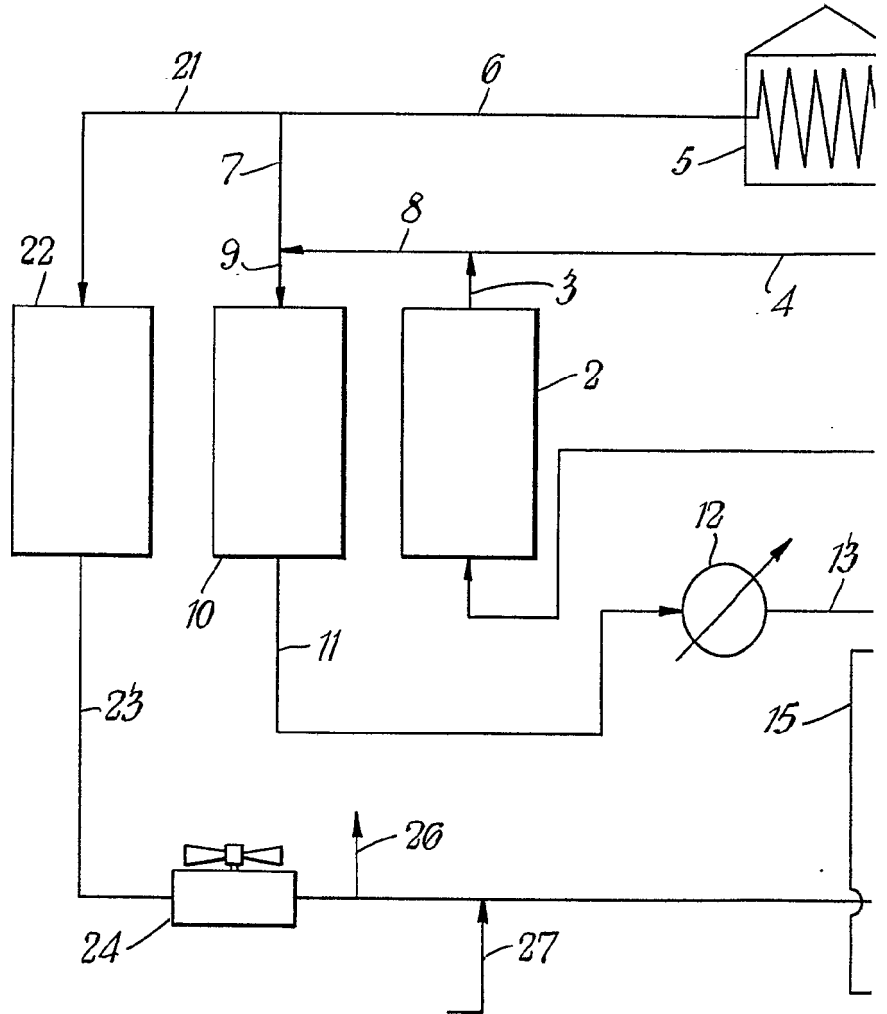
403387



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 31 DE Mayo DE 1972
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.

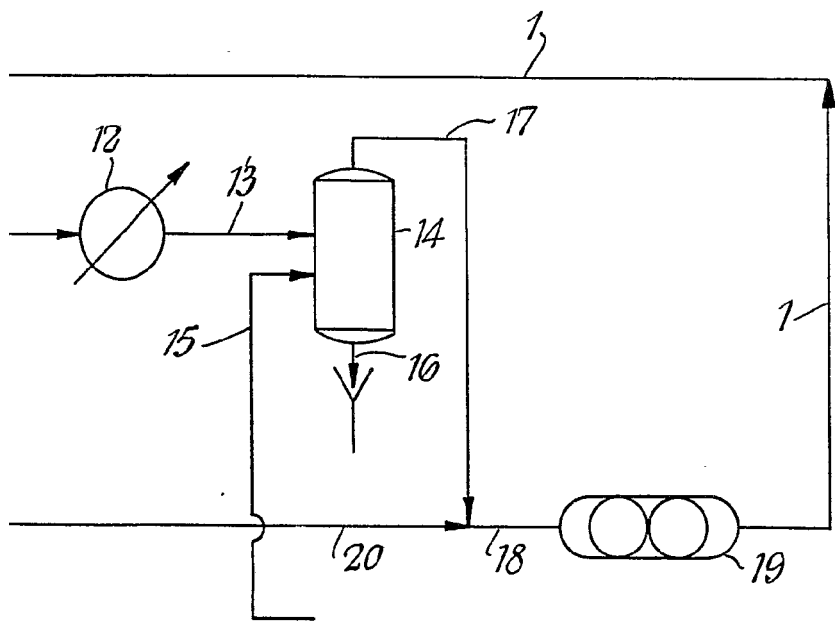
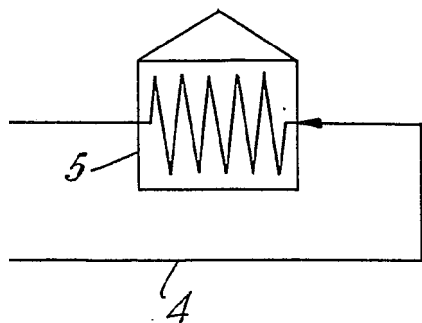
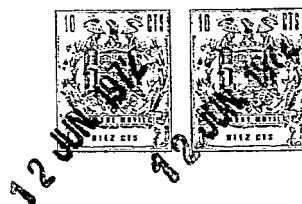
116

403387



403387

HOJA UNICA



ESCALA VARIABLE
MADRID, 31 DE Mayo DE 1972
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

[Handwritten signature]