

405700

29 S



405700

P.- 51.825

Nº P 17007
Case: J.R. Nixon
9 - HL 34594

Int. Cl.º: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de HERCULES INCORPORATED

entidad norteamericana

con domicilio en 910 Market Street, Wilmington, Delaware,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR UNO DE LOS CIMENOS
DE UNA MEZCLA DE FLUIDOS QUE CONSTA ESENCIALMENTE
DE p-CIMENO Y m-CIMENO"
(Clase Internacional C07c)

24.9.72

- 1 -

405700

29



Esta invención se refiere a técnicas químicas. Más particularmente, se refiere a la técnica química en relación con la purificación o recuperación de hidrocarburos aromáticos.

5 El problema para el que esta invención proporciona solución es la separación, a partir de una mezcla que consta esencialmente de p-cimeno y m-cimeno, de un producto que comprende uno de los dos isómeros, que está sustancialmente exento del otro isómero. El problema se
10 complica por el hecho de que los puntos de ebullición de los dos isómeros están tan próximos que no es práctica la separación por destilación, y por el hecho de que sus puntos de solidificación son tan bajos que tampoco es práctica la separación por cristalización.

15 En la Patente de los EE.UU. Nº 2.985.589, de Broughton y otros, se describe un procedimiento continuo de sorción en lecho fijo para efectuar la separación de componentes de una mezcla que son difíciles de separar por otros procedimientos, tales como destilación, cristalización y similares. Aunque en esta Patente se describe
20 la amplia posibilidad de aplicación del procedimiento a mezclas de dos o más compuestos, uno de los cuales es sorbido con tenacidad relativamente mayor sobre un sorbente sólido que otro u otros de los componentes presentes
25 en la mezcla, los ejemplos de estas mezclas descritas

24.9.72



en la patente no incluyen hidrocarburos aromáticos, y particularmente las mezclas de isómeros de hidrocarburos aromáticos.

5 Después de la expedición de la Patente de Broughton y otros, la aplicación del procedimiento de sorción de la Patente de los EE.UU. 2.985.589 a la separación de p-xileno y m-xileno fué descrita en las Patentes de los EE.UU. Nos. 3.558.730 y 3.558.732, concedida a Neuzil. Véase también "El procedimiento Parex para recuperar para-xileno", por Broughton y otros, Chem. Eng. Progress, Vol. 69
10 Sept. 1960, págs. 70-75, y "Extracción de p-xileno con Parex", por Thornton, que apareció en el número de noviembre de 1970 de Hydrocarbon Processing.

También después de ser expedida la Patente de Broughton y otros, aparecieron las Patentes de los EE.UU. Nos. 3.114.782 y 3.133.126, de Fleck y otros, que informan del tratamiento en fase de vapor, por sorción selectiva, seguida de desorción, de una mezcla de p-cimeno, m-cimeno y o-cimeno, para obtener un producto en el que se cambió
15 la relación volumétrica de p-cimeno y m-cimeno a o-cimeno. Estas Patentes describen que la proporción volumétrica de p-cimeno y m-cimeno a o-cimeno en la mezcla era de 65:35, mientras que la proporción volumétrica de p-cimeno y m-cimeno a o-cimeno en el producto era de 68:32. Como
20 sorbente se usó un tamiz molecular 10X. No obstante, la
25

405700

29



separación de p-cimeno y m-cimeno no se describe específicamente en las dos patentes.

Por lo tanto, hasta esta invención, y a pesar de las descripciones generales en todas las patentes anteriores,
5 el problema de esta invención ha permanecido sin resolver.

En resumen, esta invención comprende en líneas generales un procedimiento para separar p-cimeno y m-cimeno. El procedimiento comprende (1) introducir una mezcla flúida,
10 da, que consta esencialmente de p-cimeno y m-cimeno, en un lecho fijo de sorbente sólido caracterizado por una afinidad sustancialmente mayor para uno de dichos cimenos que para el otro de dichos cimenos, y capaz de recuperar su sorbencia o poder sorbente por desplazamiento del mismo
15 de la parte sorbida de la mezcla, y (2) hacer pasar después a través de dicho lecho un fluido de desplazamiento o desorbente, que extrae primero del lecho el cimeno relativamente menos sorbido y después el cimeno relativamente más sorbido.

20 En una realización preferida del procedimiento, el lecho fijo de sorbente sólido está dividido funcionalmente en al menos cuatro zonas comunicadas en serie entre sí, con flujo de fluido entre zonas adyacentes y entre el extremo de aguas abajo de la última zona y el extremo de
25 aguas arriba de la primera zona de la serie, para propor-

405700

29



cionar con ello un flujo cíclico de flúido a través de dichas zonas. Al mismo tiempo que se mantiene una corriente continuamente circulante de flúido que circula a través de dicha serie de zonas comunicadas entre sí, de modo sustancialmente simultáneo (1) una corriente de alimentación que comprende dicha mezcla es introducida en una de las zonas, (2) una corriente de dicho desorbente es introducida en otra zona que se encuentra aguas abajo con respecto a la zona en la que es introducida la corriente de alimentación, (3) una parte del flúido que entra en una zona intermedia entre la zona en que es introducida la corriente de alimentación y la zona en la que es introducido dicho desorbente, que comprende el cimeno relativamente menos sorbido, es descargada como corriente de material refinado, y (4) una parte del flúido que entra en una zona aguas abajo con respecto a la zona en que es introducido dicho desorbente, que comprende el cimeno relativamente más sorbido, es descargada como corriente de material extraído. Periódicamente se hacen avanzar aguas abajo, simultánea e igualmente, el punto de introducción de dicha corriente de alimentación en el lecho fijo, el punto de introducción de sorbente en el lecho, el punto de descarga de dicha corriente de material refinado de dicho lecho, y el punto de descarga de dicha corriente de material extraído de dicho lecho, con lo que se desplazan las zonas

24.9.72

405700



del lecho. Los caudales, la cantidad de sorbente en cada zona, y el período de tiempo entre los desplazamientos de las zonas del lecho, son seleccionados de modo que den la proporción deseada de p-cimeno a m-cimeno en las corrientes de material refinado y extraído. Con respecto a esta
5 realización, las descripciones de las Patentes de los EE.UU. Nos. 2.985.589, 3.201.491, 3.558.730 y 3.558.732, hasta el punto en que son aplicables, se incorporan aquí como referencia.

10 La mezcla de isómeros de cimeno que ha de ser tratada según el procedimiento de esta invención consta esencialmente de p-cimeno y m-cimeno. La proporción en peso de p-cimeno a m-cimeno puede encontrarse en un amplio intervalo. En general, el intervalo es desde aproximadamente
15 1:99 a aproximadamente 99:1. Sin embargo, en general, la proporción en peso de p-cimeno a m-cimeno está en un intervalo de desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:3. No obstante, las proporciones en peso superiores e inferiores se encuentran dentro de los conceptos de esta
20 invención.

Además de p-cimeno y m-cimeno, la mezcla de isómeros puede comprender o-cimeno, y así sucede usualmente. La proporción en peso de o-cimeno a p-cimeno está también en un amplio intervalo. En general, puede estar en el inter-
25 valo de desde aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1.

24.9.72

405700

29 S



En general, no obstante, la proporción en peso de o-cimeno a p-cimeno está en un intervalo de desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 30:1. No obstante, también las proporciones en peso inferiores y superiores están comprendidas en los conceptos de esta invención.

Los sorbentes empleados en el procedimiento de esta invención son tamices moleculares de zeolitas, tales como aluminosilicatos cristalinos seleccionados del grupo que consta de zeolitas de tipo X y tipo Y que contienen cationes seleccionados en puntos catiónicos cambiables. Los ejemplos de estos cationes incluyen el litio, potasio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, níquel, cobre, plata, manganeso, cadmio y similares. Estos sorbentes son descritos de modo más completo en las Patentes de los EE.UU. Nos. 3.558.730 y 3.558.732, y en las patentes apropiadas citadas en las mismas. Dos adsorbentes de aluminosilicato cristalino que llevan a efecto la separación deseada son el tamiz molecular 13X y el tamiz molecular 13X sometido a cambio de iones con sales de bario y de potasio. El tamiz molecular 13X tiene mayor afinidad para el m-cimeno que para el p-cimeno, mientras que el tamiz molecular 13X sometido a cambio de iones con sales de bario y de potasio tiene mayor afinidad para el p-cimeno que para el m-cimeno.

El desorbente se caracteriza por su capacidad para

405700



desplazar cimeno del sorbente, para ser desplazado del sorbente por el cimeno existente en la corriente de alimentación, y para formar con el cimeno desplazado una mezcla de la que el desorbente o el isómero pueden ser separados fácilmente, por ejemplo por destilación. El desorbente puede ser cualquiera de los usados hasta ahora para desplazar isómero de xileno de un sorbente de tamiz molecular de zeolita. Los ejemplos de este desorbente incluyen el benceno, tolueno y similares, siendo el tolueno particularmente preferido.

El procedimiento puede efectuarse estando una o más de las corrientes flúidas que entran en el lecho de adsorbente en estado líquido o de vapor cuando están en el lecho. Por consiguiente, la temperatura y la presión a las que se pone en práctica el procedimiento pueden variar en amplios intervalos. Sin embargo, en una práctica preferida del procedimiento, todos los componentes flúidos están en estado líquido en condiciones normales de trabajo. Por lo tanto, en esta práctica la temperatura está en un intervalo de desde aproximadamente 20 a aproximadamente 100°C, y la presión está en el intervalo de desde aproximadamente la atmosférica hasta aproximadamente 10 atmósferas. No obstante, las temperaturas y presiones ambientales superiores e inferiores están comprendidas en los conceptos más amplios de esta invención.

405700

29 

La mejor manera que por ahora se considera para efectuar esta invención es ilustrada por el dibujo, que forma una parte importante de estas descripciones, y que muestra un diagrama de procesos de una realización específica preferida de la invención.

Más particularmente, el diagrama de procesos del dibujo muestra esquemáticamente una columna 10 de sorbente, dividida horizontalmente en una serie vertical de secciones 12 superpuestas, en comunicación de circulación vertical de fluido, tal como se describe en la Patente de los EE.UU. Nº 2.985.589. Entre cada par adyacente de secciones 12 se encuentran unos medios 14, mostrados en el dibujo por las líneas de trazos, para descargar a una conducción 16 de servicio exterior parte del flujo vertical de fluido entre las secciones del par, o para introducir fluido desde esa conducción de servicio exterior al flujo de fluido generalmente vertical entre cada par. En los extremos de la columna 10 hay aberturas conectadas con una conducción 18 de reciclaje que comprende una bomba 20 para establecer y mantener un flujo de fluido vertical continuo a través de la columna 10 bajo condiciones normales de trabajo. Aunque en la realización mostrada en el dibujo la bomba 20 está situada en la conducción 18 de reciclaje para causar un flujo de fluido hacia abajo a través de la columna 10, en otras realizaciones está dis-

24.9.72

405700



puesta de modo que cause un flujo de flúido hacia arriba generalmente continuo a través de la columna 10. La conducción 18 de recicló está conectada también con una conducción 16 de servicio.

5 Cada una de las conducciones de servicio 16, algunas de las cuales están indicadas en el dibujo por medio de líneas continuas para indicar el flujo de flúido, y otras están indicadas por líneas de trazos o discontinuas para indicar que no hay flujo de flúido, están conectadas con aberturas correspondientes de una válvula giratoria 22 de aberturas múltiples, tal como se describe en la Patente de los EE.UU. Nº 2.985.589.

10 La válvula giratoria 22 tiene dos aberturas de entrada, una de las cuales está conectada con una conducción 24 de corriente de alimentación, y la otra está conectada con una conducción 26 de corriente de desorbente. La conducción 26 de corriente de desorbente está conectada con una conducción 28 de corriente de desorbente de nueva aportación y una conducción 30 de corriente de desorbente de recirculación. La válvula giratoria 22 comprende también dos aberturas de salida, una de las cuales está conectada con una conducción 32 de corriente de material refinado, y la otra está conectada con una conducción 34 de corriente de material extraído.

25 La conducción 32 de corriente de material refinado

405700

29



5 está conectada con la entrada de alimentación de un sistema 36 de destilación de material refinado. En este sistema la corriente de material refinado es separada en una corriente de fracción de cabezas y una corriente de fracción de colas. La corriente de fracción de cabezas es introducida por medio de una conducción 38 en la conducción 30 de corriente de desorbente de recicló. La fracción de colas, uno de los productos de cimeno deseados, es descargada del sistema de destilación de material refinado por medio de una conducción 40 de producto.

10 La conducción 34 de corriente de material extraído conduce a la entrada de un sistema 42 de destilación de material extraído, que separa la corriente de material extraído en una fracción de cabezas y una fracción de colas. La fracción de cabezas se introduce, por medio de una conducción 44, en la conducción 30 de corriente de desorbente de recirculación. La fracción de colas, el otro producto de cimeno del procedimiento, es extraída del sistema 42 de destilación del material extraído a través de la conducción 46 de producto.

15 En condiciones normales de trabajo, la válvula giratoria 22 actúa dejando entrar la corriente de alimentación en una conducción 16 de servicio, que lleva la corriente de alimentación al extremo de aguas arriba de una sección 12 del lecho de sorbente. Al mismo tiempo, la válvula

24.9.72

405700

29



giratoria 22 actúa comunicando una conducción de servicio
aguas abajo de esa sección con la conducción 32 de corrien-
te de material refinado. Como resultado, una parte del flu-
jo de fluido aguas abajo de la sección en la que es introdu-
cida la corriente de alimentación, es descargada de la colum-
5 na 10. Igualmente, y al mismo tiempo, la válvula giratoria
22 comunica la conducción 26 de corriente de desorbente con
otra conducción 16 de servicio, que hace pasar a la corrien-
te de desorbente al extremo de aguas arriba de una sección
10 12 situada aguas abajo de la sección de la que se descar-
ga la corriente de material refinado. Además, la válvula
giratoria 22 comunica con la conducción 34 de la corriente
de material extraído a una conducción de servicio 16, con
una sección 12 aguas abajo de la sección en la que es intro-
15 ducida la corriente de desorbente, pero aguas arriba de la
sección en la que es introducida la corriente de alimenta-
ción, con lo que de la columna 10 es descargada una corrien-
te de material extraído. Todas las demás conducciones 16 de
servicio son cerradas por la válvula giratoria 22. Una vez
20 que ha tenido lugar en la columna 10 el grado deseado de
sorción y desorción, la válvula giratoria 22 se hace girar
el grado necesario para poner al siguiente juego de conduc-
ciones de servicio 16 en comunicación con la conducción 24
de la corriente de alimentación, la conducción 26 de
25 corriente de desorbente, la conducción 32 de la corriente



de material refinado y la corriente 34 de material extraído, y para cerrar las conducciones 16 de servicio que han estado en uso. Esto causa el avance simultáneo e igual, aguas abajo, de los puntos de introducción de la corriente de alimentación y la corriente de desorbente en la columna 10, y de los puntos de descarga de la corriente de material refinado y la corriente de material extraído de la columna 10. Así, se efectúa una operación en lecho móvil simulado, permaneciendo estacionario el lecho de sorbente.

En la Tabla I se presentan caudales típicos en el diagrama de procesos del dibujo, tratando a un caudal de 18.000 kilogramos por hora una mezcla de cimenos que consta esencialmente de p-cimeno, m-cimeno y o-cimeno a una proporción en peso de 1:1,8:1,2. El sorbente son tamices moleculares 13X, y la columna 10 se hace funcionar a 60°C. En la Tabla los caudales son en kilogramos por hora. Los números que van detrás de las denominaciones de las corrientes indican las corrientes correspondientes en el diagrama de procesos del dibujo.

24.9.72

405700

29



TABLA I

	<u>p-</u> <u>cimeno</u>	<u>m-</u> <u>Cimeno</u>	<u>o-</u> <u>cimeno</u>	<u>Tolueno</u>	<u>Total</u>
Alimentación (24)	4.500	8.100	5.800	-	18.000
Desorbente de nueva aportación (26)	-	-	-	15,8	15,8
5 Desorbente total (26)	36	24	17	16.531	16.608
Material refinado(32)	4.401	11	7,2	8.284	12.703
Producto de p-cimeno (40)	4.360	11	7,2	4,5	4.400
Destilado de mate- rial refinado(38)	36	-	-	8.280	8.320
10 Material extraído(34)	135	8.113	5.410	8.245	21.900
Producto de m-cime- no (46)	135	8.090	5.393	11	13.630
Destilado de mate- rial extraído (44)	-	24	17	8.200	8.276

15 En la Tabla II se indican los caudales implicados en una instalación según el diagrama de flujo del dibujo, para tratar 15.490 kilogramos por hora de una mezcla de cimeno que consta esencialmente de p-cimeno, m-cimeno y

2 o-cimeno, en una proporción en peso de 1:2,4:0,042. Se em-

20 plean tamices moleculares 13X como sorbente en la columna 10, que se hace trabajar a 60°C. Los caudales indicados en la Tabla son en kilogramos por hora. Los números que siguen a las denominaciones de las corrientes corresponden a los números en el diagrama de flujo del dibujo.

405700

29



5 y m-cimeno. El objeto principal puede cambiarse también variando la distancia entre el punto de introducción de la corriente de alimentación en la columna y el punto de descarga de la fracción de material refinado en la columna, el periodo de tiempo entre giros o rotaciones de la válvula giratoria, y similar.

Así, se proporciona un procedimiento altamente versátil y eficiente para separar el p-cimeno y el m-cimeno.

10 Otras características, ventajas y realizaciones específicas de esta invención se pondrán fácilmente de manifiesto para los que trabajan usualmente en la técnica, una vez conocidas las descripciones anteriores. Estas realizaciones específicas están comprendidas en el objeto de las reivindicaciones, a no ser que se indique expresamente lo contrario. Además, aunque se ha descrito con detalle considerable una realización específica de esta invención, pueden efectuarse variaciones y modificaciones de
15 la realización sin apartarse del espíritu y objeto de la invención, tal como se describen y reivindican.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 10 de Agosto de 1971, bajo el Núm. 170.436, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

405700

29 S



- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento para separar uno de los cimenos de una mezcla de flúidos que consta esencialmente de p-cimeno y m-cimeno, caracterizado por poner en contacto dicha mezcla con un sorbente, estando caracterizado dicho sorbente por una afinidad sustancialmente mayor para uno de dichos cimenos que para el otro de dichos cimenos.

10

2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla flúida que se pone en contacto con dicho sorbente está en fase líquida.

15

3º.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho contacto se efectúa introduciendo dicha mezcla en un lecho fijo de dicho sorbente, que también se caracteriza por su capacidad de recuperar su sorbencia desplazando la parte sorbida de la mezcla del mismo, y pasando subsiguientemente un flúido de desplazamiento a través de dicho lecho, con lo que el cimeno relativamente menos sorbido es extraído del lecho.

20

4º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2

24.9.72

- 17 -

405700 298



6 3, caracterizado por extraer subsiguientemente del lecho el cimeno relativamente más sorbido.

5 5º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está adaptado en forma de procedimiento continuo para separar uno
10 de los cimenos de la mezcla flúida, caracterizado dicho procedimiento continuo por establecer y mantener un lecho fijo del sorbente sólido, lecho que está dividido funcionalmente en al menos cuatro zonas comunicadas entre sí en serie, con capacidad de flujo de flúido entre zonas adyacentes y entre el extremo de aguas abajo de la última zona y el extremo de aguas arriba de la primera zona de la serie, para permitir con ello que tenga lugar un flujo cíclico de flúido a través de dichas zonas; y, manteniendo
15 al mismo tiempo una corriente continuamente circulante de flúido que circula a través de dicha serie de zonas comunicadas entre sí, de modo sustancialmente simultáneo (1) introducir una corriente de alimentación que comprende dicha mezcla, en dicha zona, (2) introducir una corriente
20 de dicho desorbente en otra zona que está situada aguas abajo con relación a la zona en que es introducida la corriente de alimentación, (3) descargar como una corriente de material refinado que comprende un cimeno relativamente menos sorbido, una parte del flúido que circula a una zona
25 intermedia en la que es introducida la corriente de alimen-

24.9.72

405700



tación y la zona en la que es introducido dicho desorbente,
(4) descargar como una corriente de material extraído que
comprende el cimeno relativamente más sorbido una parte
del fluido que circula a una zona aguas abajo con rela-
5 ción a la zona en la que es introducido dicho desorbente,
y (5) hacer avanzar periódicamente, de modo simultáneo e
igual, aguas abajo, el punto de introducción de dicha
corriente de alimentación en el lecho fijo, el punto de
introducción de desorbente en el lecho, el punto de des-
10 carga de dicha corriente de material refinado de dicho
lecho, y el punto de descarga de dicha corriente de mate-
rial extraído de dicho lecho.

6º.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações anteriores, caracterizado porque el sorben-
15 te es tamices moleculares 13X.

7º.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações anteriores, caracterizado porque el sor-
bente es tamices moleculares 13X sometidos a cambio de
cationes con sales de bario y potasio.

8º.- Un procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizado porque el desorbente
20 es tolueno.

9º.- Un procedimiento para separar uno de los cimenos
de una mezcla de fluidos que consta esencialmente de p-cime-
25 no y m-cimeno.

24.9.72

- 19 -

405700

29



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 29 SET. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poderes

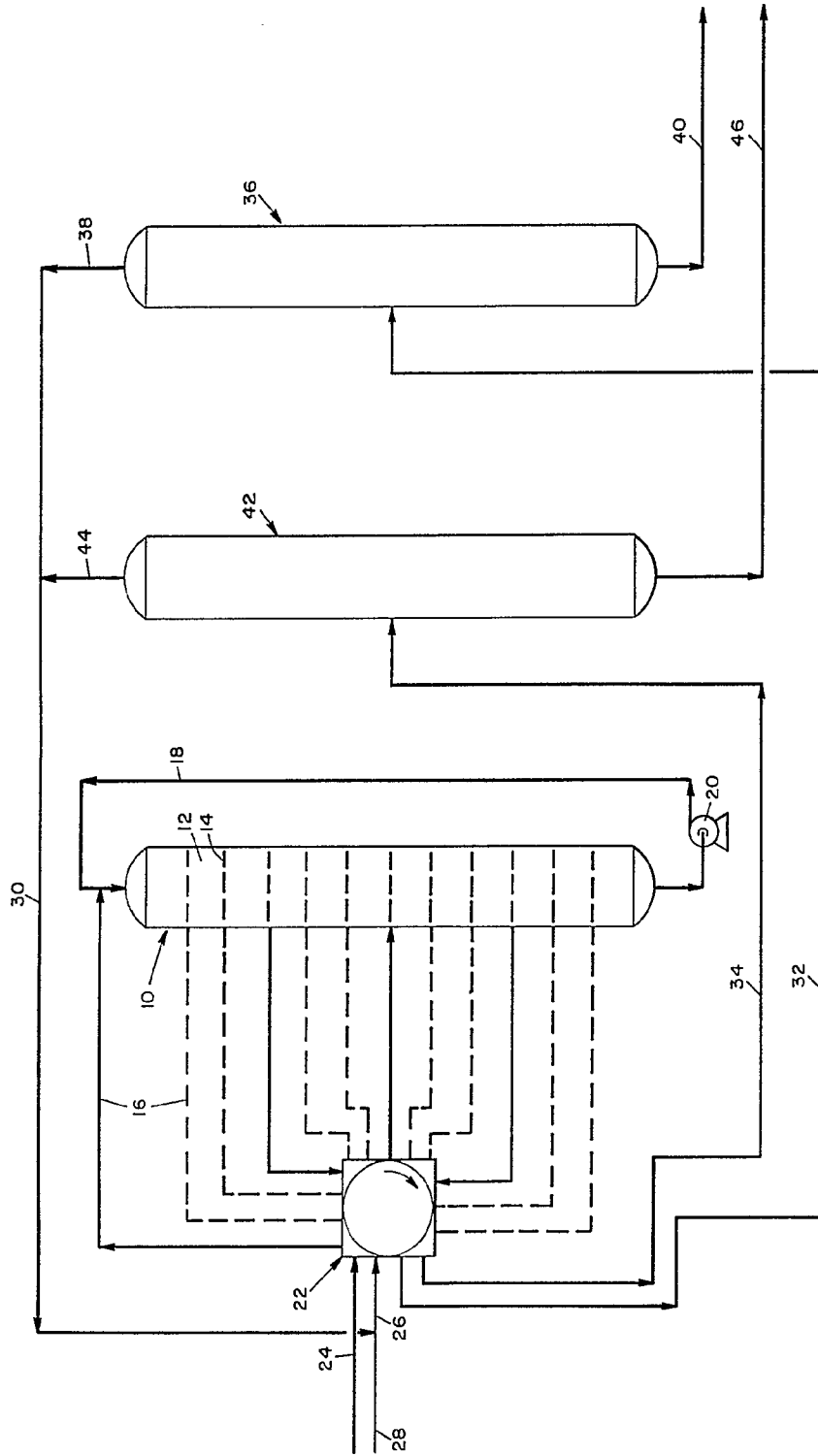
24.9.72.AVS.

- 20 -



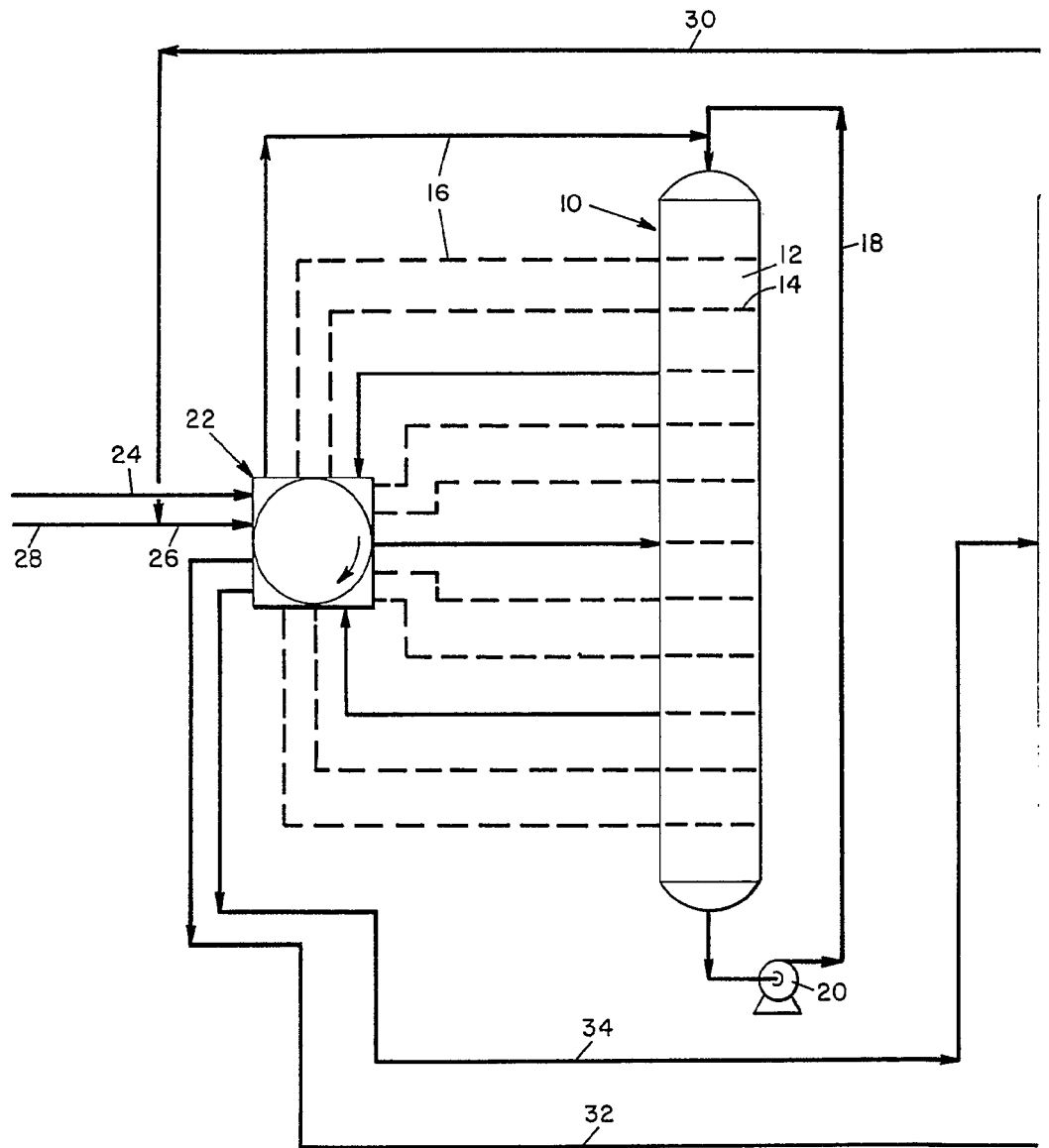
405700 29 S

405700



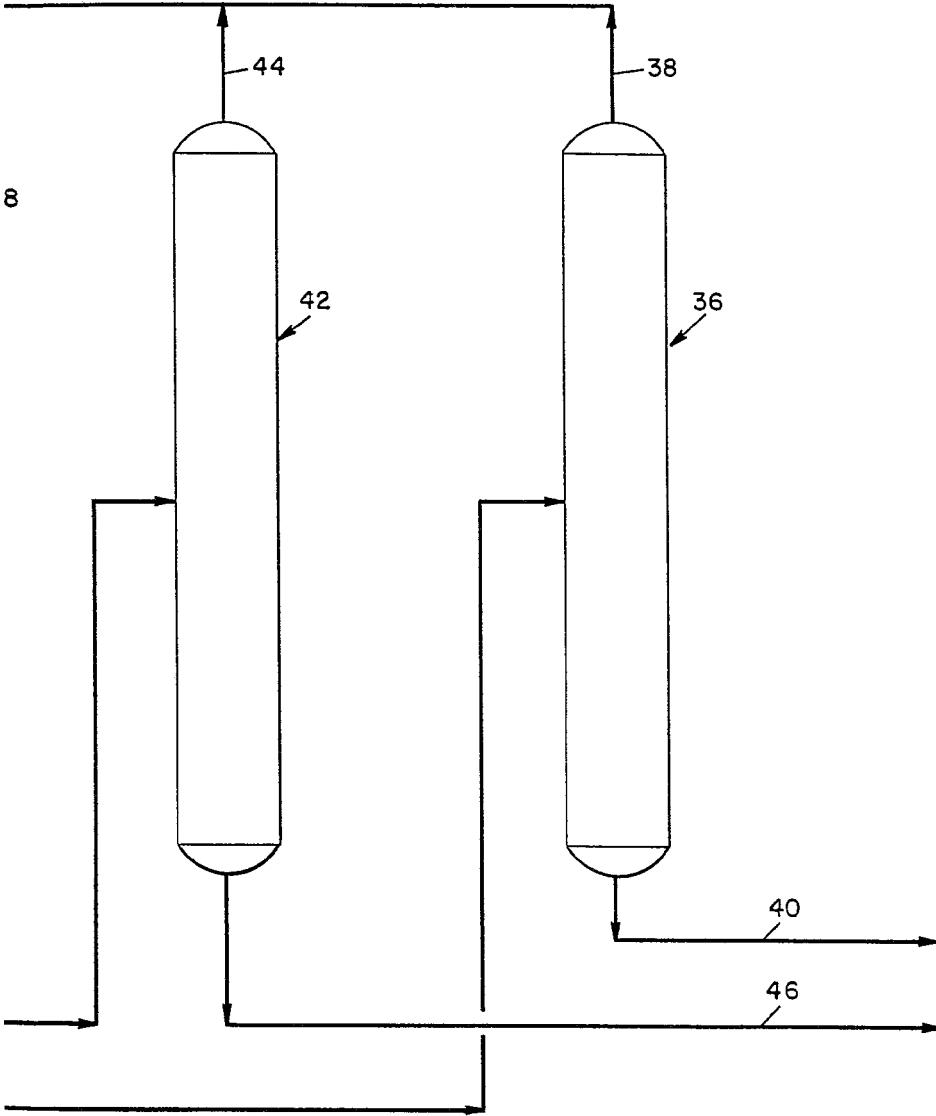
Alberto Eizaburu
 Per Foccar.
Alberto Eizaburu

405700



405700

29 SEP



Alberto de Eizburu
Per Foder. *[Signature]*