

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 648**

51 Int. Cl.:

**G01N 21/65** (2006.01)

**G01N 33/24** (2006.01)

**C07C 7/12** (2006.01)

**B01D 15/18** (2006.01)

**G01N 21/84** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2014** **E 14305631 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019** **EP 2813840**

54 Título: **Dispositivo y método de análisis asociado para la realización de unidades de separación de xilenos en lecho móvil simulado utilizando un espectrómetro de Raman**

30 Prioridad:

**14.06.2013 FR 1355516**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**29.05.2020**

73 Titular/es:

**AXENS (100.0%)  
89 Bd. Franklin Roosevelt, B.P. 50802  
92508 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**HOTIER, GÉRARD**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 763 648 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Dispositivo y método de análisis asociado para la realización de unidades de separación de xilenos en lecho móvil simulado utilizando un espectrómetro de Raman

5

Campo de la invención

La presente invención se sitúa en el campo de los métodos de medida en línea y de los dispositivos de control y regulación de las unidades de separación de los xilenos en lecho móvil simulado (designadas brevemente como LMS) o de las unidades de separación por destilación.

10

Más precisamente, la presente invención se refiere a la medida en línea de las composiciones de los flujos de hidrocarburos que circulan en las diversas zonas de separación de dichas unidades. Esta medida de las concentraciones se obtiene a partir de los espectros Raman del flujo considerado, por medio de un método de tratamiento específico de dichos espectros que forma parte integrante de la presente invención.

15

Un caso de aplicación particularmente interesante del método según la presente invención es la separación de los diversos xilenos, estando constituidos los flujos que circulan en la unidad por mezclas de meta-xileno, orto-xileno, para-xileno y etilbenceno de composición variable según el punto de medida en la unidad de separación considerada.

20

Examen de la técnica anterior

La patente US 5.569.808 del presente solicitante describe un método y un dispositivo de análisis que comprende en combinación:

25

- una o varias fuentes emisoras láser (infrarrojo visible o próximo),
- al menos 2 fibras ópticas emisoras que dirigen dicha señal a dos puntos en el seno de la unidad,
- de separación de paraxileno,
- al menos dos optrodos apropiados para recoger la señal Raman retrodifundida por 2 muestras,
- representativas de los flujos que circulan en la unidad y para eliminar las señales parásitas,
- al menos 2 fibras ópticas que transmiten las señales recogidas por los optrodos hacia un
- espectrómetro que incluye un detector que incluye varios intervalos de análisis.

30

El método de análisis consiste en medir el espectro reemitido en una gama de longitudes de onda muy particular en la que cada uno de los seis constituyentes tolueno, etilbenceno, para- meta- y orto- xileno, paradietil benceno presenta un pico individual bien diferenciado de los de los otros 5 constituyentes.

35

El documento US 8194245 afina el método de análisis especificando principalmente cómo mejorar la precisión del análisis mediante la toma en consideración de la temperatura de la muestra y cómo eliminar la fluorescencia de ciertos compuestos presentes en forma de trazas utilizando una o varias fuentes láser que emiten a 785 nm.

40

Señalemos igualmente las patentes US 7.116.414 y US 7.548.310 que describen el muestreo y análisis RAMAN de una manera muy alejada de la presente invención.

45

El documento US 2013/0053610 A1 describe un procedimiento de separación de los xilenos que utiliza dos columnas de adsorción conectadas en serie.

Descripción somera de las figuras

La figura 1 describe un procedimiento de separación en lecho móvil simulado que comprende dos adsorbedores A y B y los diferentes puntos de muestreo que pueden utilizarse según la invención. Estos puntos de muestreo son los siguientes:

50

Para la vía de análisis 1 (VA1):

55

- líquido reenviado del adsorbedor B hacia el adsorbedor A (llamada corriente interna de recirculación del fondo del adsorbedor B hacia la cabeza del adsorbedor A),
- extracto procedente de uno u otro de los adsorbedores,
- refinado procedente de uno u otro de los adsorbedores.

60

Para la vía de análisis 2 (VA2):

- refinado destilado procedente de la columna de destilación C,
- carga de la unidad de entrada de uno u otro de los adsorbedores,
- líquido reenviado del adsorbedor A al adsorbedor B (llamada corriente interna de recirculación,
- del fondo del adsorbedor A hacia la cabeza del adsorbedor B).

65

La figura 2 detalla la cadena de los equipos encontrados siguiendo una vía de análisis según la rama principal destinada a la extracción con la finalidad de su análisis Raman. Al poseer las dos vías de análisis los mismos equipos, se ha representado solamente la vía VA1.

#### Breve descripción de la invención

El alcance de la presente invención se define por las reivindicaciones adjuntas. En particular, la presente invención se refiere a una unidad tal como se define en la reivindicación 1 adjunta y a unos procedimientos tal como se definen en las reivindicaciones 6 a 8 adjuntas.

La presente invención puede definirse como un dispositivo de medida de concentración mediante análisis de un espectro Raman que trata sobre unos puntos de extracción de una unidad de separación de los xilenos en lecho móvil simulado (llamada unidad LMS). La utilización de dichos espectros Raman para lograr una medida de las concentraciones de las especies presentes en la unidad es conocida por la técnica anterior y principalmente la metodología del paso del espectro bruto a las concentraciones mediante un método de inversión de matriz descrito en el documento US 8.194.245.

El presente dispositivo se aplica a una unidad de separación de los xilenos que recurre a dos adsorbedores A y B conectados en serie, es decir con la corriente de circulación procedente del pie del adsorbedor A reenviada a la cabeza del adsorbedor B, y con la corriente de circulación procedente del pie del adsorbedor B reenviada a la cabeza del adsorbedor A.

Más precisamente se designará en lo que sigue la invención como una unidad de separación de los xilenos en lecho móvil simulado (llamada LMS), que utiliza dos adsorbedores A y B conectados en serie en el sentido anterior, incluyendo dicha unidad un dispositivo de medida de concentración mediante análisis de un espectro Raman que trata sobre unos puntos de extracción, estando constituido dicho dispositivo por dos vías idénticas e independientes.

El dispositivo según la presente invención está constituido por tanto por dos vías de análisis idénticas e independientes, llamadas vía 1 y vía 2, poseyendo cada vía dos ramas, una llamada "principal" que funciona la mayor parte del tiempo, la otra llamada "anexa" que funciona una mucho menor parte del tiempo (es decir una proporción del tiempo inferior al 1 % sobre la duración total de funcionamiento).

Los puntos de extracciones de las muestras a analizar se definen de la siguiente manera:

- para la vía de análisis 1 (VA1) conectada a la corriente de circulación interna que va del adsorbedor B al adsorbedor A:
  - a) corriente de circulación interna reenviada del adsorbedor B al adsorbedor A,
  - b) extracto procedente de uno u otro de los adsorbedores,
  - c) refinado procedente de uno u otro de los adsorbedores.
- para la vía de análisis 2 (VA2) conectada al refinado destilado procedente de la columna de destilación C:
  - d) refinado destilado (a la salida de la columna de destilación C),
  - e) carga de la unidad a la entrada de uno u otro de los adsorbedores,
  - f) corriente de circulación interna del adsorbedor A hacia el adsorbedor B.

Cada vía de análisis (VA1) o (VA2) incluye 2. preferentemente la serie de elementos siguientes tomados en el sentido del flujo a analizar (figura 2):

- una válvula de parada (1),
- un cuerpo del filtro (2) en el que se inserta una membrana filtrante de umbral de corte comprendido entre 3 y 15 micras y preferentemente comprendido entre 5 y 7 micrómetros,
- un intercambiador (3) en el que circula el hidrocarburo del lado del tubo y el agua de refrigeración del lado de la calandra, intercambiador que incluye del lado de la calandra una circulación de agua de refrigeración de temperatura comprendida entre 5 °C y 40 °C y del lado del tubo una circulación de hidrocarburos en la que la temperatura de entrada está comprendida entre 135 °C y 175 °C y la temperatura de salida entre 20 °C y 60 °C,
- un regulador de presión (15) que permite regular la presión aguas abajo y un medio de medida de la presión tal que a partir de una presión aguas arriba comprendida entre 0,9 y 1,6 MPa, se obtiene una presión aguas abajo constante comprendida entre 0,2 y 0,5 MPa.

Cada vía de análisis incluye dos ramas distintas de funcionamiento exclusivo entre ellas, utilizándose la rama 1, llamada "principal" (indicada por BP) para análisis Raman y utilizándose la rama 2 llamada "anexa" (indicada por BA) para unas extracciones de muestras con la finalidad de su análisis para calibrar y/o eventualmente recalibrar los valores procedentes de la medición Raman.

La rama 1 de cada vía de análisis incluye los elementos principales siguientes tomados en el sentido del flujo a analizar:

- 5 - una válvula de parada (6) que permite forzar la circulación en la rama 2 en ciertas situaciones,
- un termopar (7) que permite una toma de temperatura de la muestra a analizar,
- una célula de análisis (8) que contiene un optrodo (10), que recibe una señal láser de entrada y envía una señal de salida hacia el espectrómetro Raman, siendo el volumen interno de dicha célula de análisis (8) del orden de  $1 \text{ cm}^3$ ,
- 10 - un segundo conjunto de válvulas de parada (9, 9') para aislar la célula de análisis (8) en caso de mantenimiento.

Según una variante de la presente invención, el dispositivo de medida de concentración mediante análisis de un espectro Raman es tal que la célula de análisis (8) y el optrodo (10) están contenidos en la misma célula de confinamiento.

- 15 Según otra variante del dispositivo de medida de concentración mediante análisis de un espectro Raman según la invención, el volumen de hidrocarburo a analizar contenido en la célula de análisis (8) se renueva entre 2 y 25 veces por segundo.

20 Según otra variante del dispositivo de medida de concentración mediante análisis de un espectro Raman según la invención, el optrodo (10) está unido a una fibra óptica de entrada que lleva una señal láser de longitud de onda comprendida entre 400 nm y 1080 nm, y preferentemente comprendida entre 520 nm y 785 nm (siendo nm la abreviatura de nanómetro es decir  $10^{-9} \text{ m}$ ).

- 25 Según una variante del método según la invención, para la parte más pequeña del tiempo correspondiente a situaciones transitorias, la vía de análisis 2 se conecta a la carga inyectada hacia uno u otro de los adsorbedores.

Según otra variante del método según la invención, en caso de mantenimiento en la vía de análisis 1 (VA1), la vía de análisis 2 (VA2) se conecta a la corriente de circulación interna del adsorbedor A hacia el adsorbedor B.

- 30 Según otra variante del método de análisis de las concentraciones según la invención, el volumen total del circuito entre el punto de extracción y el punto de medida es tal que el tiempo de circulación entre dichos puntos está comprendido entre 1 y 75 segundos, estando comprendida la velocidad lineal en la célula (8) entre 0,08 y 0,12 m/s.

- 35 Según otra variante del método de análisis de las concentraciones según la invención, los elementos del dispositivo se calculan para asegurar la combinación de condiciones operativas siguientes a nivel de la célula de análisis (8):

1) muestra sustancialmente exenta de partículas sólidas en suspensión (es decir conteniendo menos de 10 ppb, significando ppb partes por billón)

- 40 2) muestra cuya temperatura está comprendida entre  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $60 \text{ }^\circ\text{C}$

3) muestra cuya presión está comprendida entre 0,2 y 0,5 MPa ( $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$ )

- 45 4) velocidad lineal comprendida entre 0,02 y 0,25 m/s y preferentemente entre 0,05 y 0,2 m/s y de manera muy preferida entre 0,08 y 0,15 m/s.

Según otra variante del método de análisis de las concentraciones según la presente invención, en caso de funcionamiento degradado de la unidad en lecho móvil simulado, se desconecta la línea de muestreo de la primera vía de análisis (VA1) para conectarla en uno de los puntos siguientes:

- 50 - Extracto en la salida del adsorbedor A o B (según que A o B presente un funcionamiento degradado), justamente aguas arriba de la válvula de control de extracto, eligiéndose el par temperatura presión de la siguiente manera: presión variable de 0,9 a 1,4 MPa ( $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$ ), temperatura comprendida en el intervalo de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $185 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- 55 - Refinado a la salida del adsorbedor A o B (según que A o B presente un funcionamiento degradado): justamente aguas arriba de la válvula de control de refinado, eligiéndose el par temperatura presión de la siguiente manera: presión variable de 0,9 a 1,4 MPa, temperatura comprendida entre  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $185 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

- 60 Según otra variante del método de análisis de las concentraciones según la presente invención, la segunda vía de análisis (VA2) se aplica a uno de los puntos de extracción siguientes:

- Refinado destilado: localizado en la descarga de la bomba de carga de la unidad de isomerización, temperatura comprendida entre  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , presión comprendida entre 1 y 1,6 MPa,
- 65 - Carga: localizada entre la descarga de la bomba de carga y la válvula de control de carga, temperatura comprendida entre  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $185 \text{ }^\circ\text{C}$ , presión comprendida entre 1,6 y 2 MPa,

- líquido de recirculación reenviado del pie del adsorbedor A hacia la cabeza del adsorbedor B: temperatura comprendida entre 0 °C y 80 °C, presión comprendida entre 0,15 y 0,5 MPa.

Se describe igualmente un método de muestreo coordinado con el funcionamiento de la unidad en LMS, adecuado para proporcionar tantas muestras (N) como lechos (N) haya en la unidad de separación en lecho móvil simulado (LMS), realizándose el inicio de la extracción de cada una de las muestras N en los instantes t1, t2, t3...tN conectados entre sí por las relaciones:

$$t_2 = t_1 + T/N$$

$$t_3 = t_2 + T/N$$

designando T el tiempo del ciclo del procedimiento de separación en LMS, es decir el tiempo al cabo del que las posiciones de los puntos de inyección y de trasiego vuelven a su posición inicial, y siendo t1 un tiempo arbitrario elegido en el intervalo 5, (T/N)-5 expresado en segundos (la cifra 5 tiene por tanto la significación física de 5 segundos y es homogénea con T expresado igualmente en segundos) y estando comprendida la duración de cada extracción  $\theta$  entre 0,5 y 50 segundos y preferentemente comprendida entre 2 y 20 segundos.

Preferentemente, dicho método de muestreo se implementa con el dispositivo según la invención.

Se describe igualmente un procedimiento de muestreo (o de remuestreo) del espectrómetro Raman en conexión con el método de muestreo, caracterizado por las siguientes etapas:

- 1- se utilizan las N muestras extraídas desde la rama anexa (BA) según el método de muestreo anterior,
- 2- se analiza precisamente cada una de las N muestras mediante un método distinto de la espectrometría Raman, por ejemplo por cromatografía,
- 3- se comparan los resultados del análisis de la etapa 2 con los obtenidos mediante el espectrómetro Raman de manera que se reajusten los coeficientes de muestreo para cada uno de los constituyentes.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN PREFERIDOS DE LA INVENCIÓN

### 1) PRESENTACIÓN DEL DISPOSITIVO SEGÚN LA INVENCIÓN

La presente invención puede definirse como un dispositivo de medida de concentración mediante análisis de un espectro Raman que trata sobre unos puntos de extracción de una unidad de separación de los xilenos en lecho móvil simulado (llamada unidad LMS). Dicha unidad de separación en LMS está constituida por dos adsorbedores indicados por A y B conectados en serie, es decir que existe un primer flujo de recirculación que une el fondo del adsorbedor B a la cabeza del adsorbedor A y un segundo foco de circulación que une el fondo del adsorbedor A a la cabeza de la adsorbedor B.

El dispositivo según la presente invención está constituido por dos vías idénticas e independientes, llamadas vía de análisis 1 (VA1) y vía de análisis 2 (VA2), poseyendo cada una dos ramas, la una llamada principal (indicada por BP) que funciona la mayor parte del tiempo, la otra llamada anexa (indicada por BA) que funciona una menor parte del tiempo y siendo definidos los puntos de extracción de la siguiente manera:

- para la vía de análisis 1 (VA1) conectada a la corriente de circulación interna que va del adsorbedor B al adsorbedor A:
  - a) corriente de circulación interna reenviada del adsorbedor B hacia el adsorbedor A,
  - b) extracto procedente de uno u otro de los adsorbedores,
  - c) refinado procedente de uno u otro de los adsorbedores,
- para la vía de análisis 2 (VA2) conectada al refinado destilado procedente de la columna de destilación C:
  - d) refinado destilado (a la salida de la columna de destilación C),
  - e) corriente de circulación interna del adsorbedor A hacia el adsorbedor B,
  - f) carga de la unidad de entrada de uno u otro de los adsorbedores,

incluyendo cada vía de análisis dos ramas distintas de funcionamiento exclusivo una de la otra, utilizándose la rama 1, llamada "principal" (BP) para el análisis Raman, utilizándose la rama 2 llamada "anexa" (BA) para la extracción de la muestra e incluyendo la rama 1 de cada vía de análisis los elementos principales siguientes tomados en el sentido del flujo a analizar:

- una válvula de parada (6) que permite forzar la circulación en la rama 2 (BA) en ciertas situaciones,
- un termopar (7) que permite una toma de temperatura de la muestra a analizar,
- una célula de análisis (8) que contiene un optrodo (10), que recibe una señal láser de entrada y envía una señal

de salida hacia el espectrómetro Raman, siendo el volumen interno de dicha célula de análisis (8) del orden de 1 cm<sup>3</sup>,

- una segunda válvula de parada (9) para aislar la célula de análisis (8) en caso de mantenimiento.
- el circuito se separa en 2 ramas paralelas por medio de un empalme en Te

5

Rama n.º 1 llamada principal para análisis Raman (e indicada como BP):

Esta rama principal comprende los siguientes elementos:

- 10 - Una válvula de parada (6) que permite forzar la circulación en la rama N.º 2 (y aislar la célula de circulación),
- Un caudalímetro local (5) y una válvula de aguja manual que permite regular un caudal entre 5 y 60 l/h,
- un termopar (7),
- una célula de análisis (8) de volumen interno 1 cm<sup>3</sup>, de modo que el líquido circule entre 2 escotillas en zafiro,
- 15 - un par de válvulas de parada (9, 9') para aislar la célula de análisis (8) en caso de mantenimiento,
- reuniéndose las 2 ramas paralelas por medio de una Te

Según las normas de seguridad en vigor en los diferentes lugares, el conjunto constituido por el optrodo (10) y la célula de análisis (8) se aloja preferentemente en un recinto de confinamiento. En este caso, se encuentra además en la rama N.º 1 a la entrada y a la salida de la línea de circulación en el recinto un retentor de llama (no representado la figura 2).

20

Rama n.º 2 llamada anexa para la extracción de muestras (e indicada con BA):

La circulación en la rama N.º 2 se realiza muy excepcionalmente (típicamente menos del 1 % del tiempo de funcionamiento).

25

La rama anexa (BA) comprende los elementos siguientes:

- 30 - una válvula de aguja (11) que permite regular el caudal en la rama de muestreo,
- una válvula neumática de 3 vías-2 posiciones (12), estando dirigida la posición de muestreo hacia una válvula de aguja que permite ajustar exactamente la cantidad de muestra extraída al volumen de los envases disponibles.
- una válvula de parada (13) que permite forzar la circulación en la rama N.º 1 (BP)
- una válvula antirretorno (14) a la salida de la primera vía de análisis (VA1),

35 Permitiendo una te la reunión de la línea de retorno de las dos vías de análisis hacia un punto de más baja presión.

Según una variante preferente, el volumen total del circuito entre el punto de extracción y el punto de medida es tal que el retardo de circulación entre los dos puntos está comprendido entre 1 segundo y 75 segundos cuando la velocidad lineal en la célula de análisis (8) está comprendida entre 0,08 y 0,12 m/s.

40

En la unidad de separación de paraxileno en lecho móvil simulado, se manipulan generalmente líquidos altamente inflamables a temperatura y presión elevada. Los equipos deben por tanto ser en general antideflagrantes y respetar las normativas locales en materia de equipos susceptibles de entrar en contacto con atmósferas explosivas; (por ejemplo, la reglamentación ATEX procedente de las directivas europeas 94/9/CE o ATEX 137). En particular las alimentaciones eléctricas son generalmente de baja tensión y los cables están protegidos por unos manguitos metálicos.

45

Los equipos se dimensionan generalmente para soportar la presión y, por tanto, deben estar protegidos mediante unas válvulas de seguridad taradas para abrirse antes de la rotura mecánica de dicho equipo, es decir soportar la presión de descarga máxima de las bombas.

50

Los equipos de pequeño tamaño destinados a condicionar los flujos analíticos están generalmente protegidos por un armario metálico cerrado. Las fibras ópticas que transmiten la señal láser están confinadas generalmente en unas fundas metálicas.

55

2) ELECCIÓN DE LOS FLUJOS A ANALIZAR:

Como ya se ha indicado, en funcionamiento normal la vía de análisis 1 (VA1) trata la corriente de circulación interna reenviada desde el adsorbedor B hacia el adsorbedor A, y la vía de análisis 2 (VA2) trata el refinado destilado (a la salida de la columna de destilación C).

60

Sin embargo en ciertas circunstancias (arranque, situaciones de defecto), es posible tratar otros flujos que se indican a continuación.

65 1) La carga a separar contiene paraxileno:

La mayor parte del tiempo (funcionamiento en régimen establecido del grupo de unidades que constituyen el complejo aromático) la carga a separar en la unidad en LMS es de composición constante y no depende más que de las condiciones operativas y del funcionamiento de las unidades de reformado catalítico, de transalquilación y de isomerización de los C8 aromáticos.

5 Un análisis en tiempo real y continuo es por tanto de una gran utilidad.

10 Un muestreo una vez por día con un resultado suministrado algunas horas más tarde es ampliamente suficiente. Sin embargo, durante fases transitorias (puesta en marcha, cambios de carga a la entrada del complejo, cambio de las condiciones operativas de una de las unidades antes mencionadas), esta composición puede variar bastante rápidamente y, en este caso, el análisis en tiempo real y continuo de la carga permite anticipar regulaciones a efectuar en la unidad de separación en lecho móvil simulado.

15 2) La corriente interna de recirculación:

En la unidad de separación en LMS, se establece un cromatograma o perfil de concentración, cuya particularidad es desplazarse permanentemente alrededor de un bucle constituido por los lechos de tamiz molecular dispuestos en los adsorbedores. Este perfil realiza de 1,2 a 3 giros de bucle a la hora. En el interior del perfil se observan variaciones de gran pendiente y amplitud de las concentraciones en constituyentes (a una escala del orden del minuto).

20 La forma de este perfil de concentración es, para una temperatura constante y una carga de composición dada, únicamente función de los 4 caudales internos de líquido y del tiempo de permutación de los lechos de sólido adsorbente.

25 Diariamente el explotador de la unidad debe poder proceder a 2 tipos de regulaciones:

- aumento o disminución de la producción para adaptarse a la demanda y
- regulación del par pureza rendimiento en función de todas las pequeñas variaciones de temperatura
- o de composición de carga o también de deriva de los controladores de caudal.

30 La corriente interna de la circulación debe por tanto, según la invención, analizarse permanentemente en al menos un punto y en ciertos casos en 2 puntos. En funcionamiento normal, la corriente de recirculación del pie del adsorbedor B hacia la cabeza del adsorbedor A se analiza por medio de la vía de análisis 1 (VA1).

35 3) El refinado después de la destilación (carga de la unidad de isomerización situada aguas arriba):

La medida continua de la concentración residual en paraxileno de este flujo da la pérdida (o por diferencia el rendimiento) de la unidad de separación en lecho móvil simulado. La precisión del análisis es suficiente para medir unas concentraciones en paraxileno generalmente comprendidas entre 0,1 % y 2 % en peso y de manera preferida entre 0,2 % y 0,9 % en peso.

Esta información conectada a la anterior permite regular la unidad diariamente. Es muy difícil medir la pureza del paraxileno después de la destilación. El analizador Raman no es generalmente bastante preciso para medir las trazas de metaxileno, ortoxileno y etilbenceno del orden de 0,04 a 0,1 % en peso para cada uno de estos tres compuestos.

45 4) El extracto y/o el refinado:

En caso de defecto de la unidad de separación en LMS, puede ser interesante eventualmente medir la composición del extracto y/o del refinado directamente a la salida de los lechos de tamiz molecular con el fin de detectar una anomalía vinculada a un lecho particular.

El procedimiento de muestreo según la presente invención se caracteriza por el hecho de que los elementos del dispositivo se calculan para asegurar simultáneamente:

- 55 1) la coordinación con las permutaciones de los N lechos constituyentes de la unidad de separación en LMS,
- 2) una velocidad lineal de la muestra en la línea comprendida entre 0,02 y 0,25 m/s, y preferentemente entre 0,05 y 0,2 m/s, y de manera más preferida entre 0,08 y 0,12 m/s.

60 3) LOCALIZACIÓN DE LOS PUNTOS DE MUESTREO:

El objetivo es minimizar el trayecto entre los puntos de muestreo y el optrodo (10) por una parte y entre los puntos de muestreo y el punto de recogida de los flujos analizados, por otra parte.

Esta disposición de trayecto mínimo permite establecer un bucle de muestreo rápido.

65 Los flujos del procedimiento industrial de separación por adsorción circulan a temperatura (de 140 a 210 °C) y presión

(de 0,1 MPa a 2 MPa relativa) bastante elevadas y en unas canalizaciones de diámetro generalmente comprendido entre 0,1 y 0,5 m.

5 Se realiza, en el grueso de la canalización, una perforación de diámetro mucho más reducido (típicamente de 0,003 a 0,012 m) en un punto elegido para tener la presión mayor disponible.

Para la primera vía de análisis (VA1), la perforación se localiza preferentemente entre una de las bombas de recirculación y una válvula de control de los caudales internos o de la presión de recirculación.

10 El par temperatura presión se elige de la siguiente manera: 150 °C a 185 °C, 1,6 a 2 MPa.

La presión máxima de descarga de la bomba con caudal nulo: 4 MPa.

15 En caso de funcionamiento degradado de la unidad en lecho móvil simulado se desconecta la línea de muestreo de la vía de análisis 1 (VA1) para conectarla en uno de los 2 puntos siguientes:

- Extracto a la salida del adsorbedor, justo aguas arriba de la válvula de control de extracto:  
El par temperatura presión se elige de la siguiente manera: presión variable de 0,9 a 1,4 MPa, temperatura comprendida en el intervalo de 150 °C a 185 °C,
- 20 - Refinado a la salida del adsorbedor: justo aguas arriba de la válvula de control de refinado:  
El par temperatura presión se elige de la siguiente manera: presión variable de 0,9 a 1,4 MPa, temperatura comprendida en el intervalo de 150 °C a 185 °C, para la segunda vía de análisis (VA2), se realizan 3 perforaciones, terminada cada una por una válvula y desembocando en un punto común:
- 25 - Refinado destilado: localizado en la descarga de la bomba de carga de la unidad de isomerización, eligiéndose el par temperatura presión de la siguiente manera: temperatura de 120 °C a 160 °C, presión de 1 a 1,6 MPa,
- Carga: localizada entre la descarga de la bomba de carga y la válvula de control de carga, eligiéndose el par temperatura presión de la siguiente manera: temperatura de 150 °C a 185 °C, presión de 1,6 a 2 MPa,
- Líquido de recirculación reenviado desde el pie del adsorbedor A hacia la cabeza del adsorbedor B. El par temperatura se elige de la siguiente manera: temperatura comprendida entre
- 30 0 °C y 80 °C presión comprendida entre 0,15 a 0,5 MPa relativa.

#### EJEMPLOS SEGÚN UNOS MODOS DE REALIZACIÓN PREFERIDOS DE LA INVENCION

##### 35 1) EJEMPLO DE FUNCIONAMIENTO DE UNA VÍA DE ANÁLISIS (VA1)

- Filtrado de las partículas en suspensión (común a las 2 ramas):

40 La separación del paraxileno a partir de los cortes aromáticos en C8 se efectúa sobre un sólido adsorbente generalmente una zeolita de la familia de las faujasitas.

Este sólido se presenta en la forma de bolas de tamaño generalmente comprendido entre 0,3 y 0,8 mm de diámetro. Estas bolas están constituidas a su vez por cristalitas.

45 Durante la carga inicial del sólido adsorbente en la unidad, a pesar de todas las precauciones tomadas, unas cristalitas se separan de las bolas, por ejemplo por desgaste o a causa de la altura de caída de la bola.

50 Es en el momento de la puesta en marcha inicial durante el período de regulación de la unidad cuando la concentración de cristalitas en la corriente interna de reciclado y en los efluentes (extracto y refinado) es la mayor. Conviene por tanto filtrar los flujos a analizar, para evitar falsear la medida óptica y ensuciar las piezas del dispositivo descrito más adelante.

55 Se utilizan preferentemente unos filtros que presentan un umbral de corte comprendido entre 3 y 15 micrómetros que se cambian regularmente con una frecuencia variable entre 6 horas en el arranque de los adsorbedores a una semana cuando los adsorbedores funcionan en régimen estabilizado.

Se eligen preferentemente unas membranas realizadas en metal sinterizado que presentan la ventaja de poder reutilizarse después de la limpieza en baño de ultrasonidos.

60 - Caudal y velocidad de la muestra antes del optrodo (rama n.º 1):

Este criterio se establece mediante 2 consideraciones:

- 65 1) retardo máximo de encaminamiento entre el punto de extracción y el punto de análisis igual a 75 segundos (correspondiente al período de permutación de los lechos de sólido),
- 2) tiempos de colocación de cada medida en el espectrómetro igual a un segundo.



El armario metálico que contiene el dispositivo de análisis se encuentra posicionado lo más cerca posible del punto de extracción del flujo de recirculación interna. El diámetro mínimo de la tubería soldada sobre la canalización principal para extraer la muestra se sitúa entre media pulgada y 15 mm, con una sección de paso de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>, la longitud de esa tubería es de 5 metros,

Se realiza a continuación una reducción de diámetro para conectarse a la válvula de entrada del armario metálico que contiene el analizador, desde esta válvula se utiliza una tubería de diámetro de 6 mm o de un cuarto de pulgada, con una sección de paso de aproximadamente 0,125 cm<sup>2</sup>. Teniendo en cuenta unos elementos presentes en el armario de análisis, la longitud equivalente a la tubería de esta sección es de 20 metros.

Para respetar el primero de los 2 criterios de 75 segundos de retraso, se recibe un caudal de 10 cm<sup>3</sup>/s (50 segundos entre la canalización principal y la entrada en el armario de análisis y 25 s en el dispositivo de análisis en sí mismo) es decir un caudal de 36 l/h.

El segundo criterio permite elegir el volumen de la célula a colocar enfrente del optrodo: para un tiempo de análisis de un segundo y un caudal de 10 cm<sup>3</sup>/s un volumen de 1 cm<sup>3</sup> permite renovar 10 veces el volumen, lo que permite la realización de un aclarado perfecto.

### Elección de la temperatura y de la superficie de refrigeración del intercambiador (3):

Se dispone en general de agua de refrigeración a temperatura comprendida entre 5 °C y 40 °C según los diferentes lugares y las diferentes estaciones. En el caso más desfavorable, (agua de refrigeración a 40 °C con un caudal de al menos 10 veces más elevado que el de la muestra a refrigerar), temperatura de la muestra a analizar de aproximadamente 150 °C a la entrada del armario de análisis, temperatura máxima de la muestra de 60 °C en el recinto de confinamiento, es necesaria una superficie de intercambio de 0,2 m<sup>2</sup> teniendo en cuenta un coeficiente de intercambio de 500 W/m<sup>2</sup>/°C es decir 12,5 m de longitud de tubería de diámetro 6 mm, para un serpentín con una circulación de agua exterior.

Para los lugares en los que la temperatura invernal puede descender muy por debajo de 0 °C es necesario un dispositivo de descongelación para evitar que la parte de calandra del intercambiador pueda estallar a causa del hielo.

Teniendo en cuenta el tamaño del intercambiador de refrigeración y los caudales y temperatura del agua de refrigeración, la temperatura de la muestra en el punto de análisis es de 15 °C a 60 °C.

Esta temperatura se mide por supuesto justamente antes del punto de análisis y se tiene en cuenta para el cálculo de las composiciones de mezcla.

### Elección de la presión de prueba del dispositivo de análisis:

El cálculo de la presión de prueba en el seno del dispositivo de análisis se efectúa con relación a los valores de la presión de descarga máxima de la bomba de recirculación con un coeficiente de seguridad de 2, la célula de circulación sufre una prueba hidráulica a 8 MPa.

La presión de servicio del dispositivo es equivalente a la de la válvula de protección de la capacidad que contiene el sólido adsorbente es decir 1,9 MPa.

Una válvula de retención permite regular la presión aguas abajo entre 0,2 y 0,5 MPa.

Así dimensionada y funcionando, la vía VA1 de análisis del dispositivo según la invención permite realizar unos análisis en línea mediante espectroscopia RAMAN, ya sea de la corriente de circulación interna reenviada del adsorbedor B hacia el adsorbedor A, ya sea del extracto o del refinado procedente de uno u otro de los adsorbedores.

## 2) EJEMPLO DE FUNCIONAMIENTO DE LA RAMA (BA) DE UNA VÍA DE ANÁLISIS

Como complemento del análisis Raman, se procede ocasionalmente a una serie de análisis mediante cromatografía en fase de vapor.

Esta extracción se automatiza para una serie de N+1 muestras coordinadas con las permutaciones de los N lechos (N es el número de lechos de sólido adsorbente).

El supervisor abre y vuelve a cerrar una electroválvula que envía aire comprimido hacia la válvula neumática para dirigir la muestra hacia un envase de extracción. Una secuencia típica de muestreo se sincroniza con la permutación de los lechos de adsorbente:

T = 0 permutación del 1<sup>er</sup> lecho, el flujo circula en la rama n.º 2 del armario de análisis Raman,

## ES 2 763 648 T3

- 5 T = 5 segundos apertura durante 5 s (símbolo de segundo) hacia el muestreo exterior: aclarado de las líneas,  
T = 10 s cierre durante 5 s del muestreo, el flujo circula en la rama n.º 2 del armario de análisis Raman,  
T = 15 s apertura durante 10 s hacia el muestreo exterior: extracción de 100 cm<sup>3</sup> del envase n.º 1,  
T = 25 s cierre, el flujo circula en la rama n.º 2 del armario de análisis Raman,  
T = 75 s permutación del 2º lecho, el flujo circula en la rama n.º 2 del armario de análisis Raman,  
T = 80 s apertura durante 5 s hacia el muestreo exterior: aclarado de las líneas,  
T = 85 s cierre durante 5 s del muestreo,  
T = 90 s apertura durante 10 s hacia el muestreo exterior: extracción de 100 cm<sup>3</sup> del envase n.º 2,  
T = 100 s cierre, el flujo circula en la rama n.º 2 del armario de análisis Raman

10

Este proceso se repite sucesivamente para cada uno de los lechos del bucle. Si hay 24 se llega a:

- 15 T = 1725 s permutación del 24º lecho, el flujo circula en la rama n.º 2 del armario de análisis Raman,  
T = 1730 s apertura durante 5 s hacia el muestreo exterior: aclarado de las líneas,  
T = 1735 s cierre durante 5 s del muestreo,  
T = 1740 s apertura durante 10 s hacia el muestreo exterior: extracción de 100 cm<sup>3</sup> del envase n.º 24,  
T = 1750 s cierre, el flujo circula en la rama n.º 2 del armario de análisis Raman.

20

Para verificar que el muestreo se desarrolla de manera satisfactoria, se extrae una segunda vez una muestra del primer lecho (frasco N.º 25 si hay 24 lechos), los 2 análisis deben ser idénticos.

A partir de que se termine este muestreo, se restablecen las condiciones normales de circulación de la vía de análisis (paso por la rama n.º 1 del circuito).

25

Cuando están disponibles todos los resultados de análisis por cromatografía de las 25 muestras (generalmente aproximadamente 24 horas después de las tomas de las muestras), aparte de las medidas de los constituyentes presentes en la forma de trazas (constituyentes no aromáticos de 8 y 9 átomos de carbono y constituyentes aromáticos de 9 y 10 átomos de carbono) es posible comparar para el tolueno, los tres xilenos (orto, meta, para), el etilbenceno y el paradietil benceno, los valores obtenidos mediante espectroscopia Raman justamente antes y justamente después de este muestreo. Esto permite detectar una eventual deriva de los resultados que haga necesaria una nueva calibración del espectrómetro Raman.

30

35

Los análisis en línea mediante espectroscopia Raman así calibrados permiten, utilizando por ejemplo todo o parte del método de análisis RAMAN descrito en la patente US 8.194.245, seguir continuamente el funcionamiento de los adsorbedores por medio del dispositivo según la invención y detectar cualquier mal funcionamiento con una muy reducida desviación en el tiempo.

## REIVINDICACIONES

1. Unidad de separación de xilenos en lecho móvil simulado, llamada unidad LMS, que incluye dos adsorbedores (A) y (B) conectados en serie, es decir con la corriente de circulación procedente del pie del adsorbedor (A) reenviada a la cabeza del adsorbedor (B), y con la corriente de circulación procedente del pie del adsorbedor (B) reenviada a la cabeza del adsorbedor (A), incluyendo dicha unidad una columna a destilar (C) alimentada por el refinado (REF B) procedente del adsorbedor (B) e incluyendo dicha unidad un dispositivo de medida de concentración mediante análisis de un espectro Raman, incluyendo dicho dispositivo de medida un espectrómetro Raman para la medida de las concentraciones en diferentes puntos de extracción, caracterizado por que
- al estar constituido dicho dispositivo de medida por dos vías idénticas e independientes (VA1, VA2), llamadas vía de análisis 1 (VA1) y vía de análisis 2 (VA2), poseyendo cada vía de análisis (VA1, VA2) dos ramas (BP, BA), estando configurada la llamada rama principal (BP) para funcionar la mayor parte del tiempo, estando configurada la otra llamada anexa (indicada por BA) para funcionar una menor parte del tiempo y siendo definidos los puntos de extracción de la siguiente manera:
- para la vía de análisis 1 (VA1) conectada a la corriente de circulación interna que va del adsorbedor (B) al adsorbedor (A),
    - a) corriente de circulación interna reenviada del adsorbedor (B) al adsorbedor (A),
    - b) extracto (EX A, EX B) procedente de uno u otro de los adsorbedores (A, B),
    - c) refinado (REF A, REF B) procedente de uno u otro de los adsorbedores (A, B),
  - para la vía de análisis 2 (VA2) conectada al refinado destilado (REF DEST) procedente de la columna de destilación (C),
    - d) refinado destilado (REF DEST), a la salida de la columna de destilación (C),
    - e) corriente de circulación interna del adsorbedor (A) hacia el adsorbedor (B),
    - f) carga de la unidad de entrada de uno u otro de los adsorbedores (A, B),
- siendo distintas dichas dos ramas (BP, BA) y configuradas para funcionar de manera exclusiva entre ellas, siendo utilizada la rama 1 (BP), llamada "principal" (BP) para el análisis Raman y siendo utilizada la rama 2 (BA) llamada "anexa" (BA) para la extracción de la muestra,
- e incluyendo la rama 1 (BP) de cada vía de análisis (VA1, VA2) los elementos principales siguientes tomados en el sentido del flujo a analizar:
- una válvula de parada (6) que permite forzar la circulación en la rama 2 (BA) en ciertas situaciones,
  - un termopar (7) que permite una toma de temperatura de la muestra a analizar,
  - una célula de análisis (8) que contiene un optrodo (10), que recibe una señal láser de entrada y envía una señal de salida hacia el espectrómetro Raman, siendo el volumen interno de dicha célula de análisis (8) del orden de  $1 \text{ cm}^3$ ,
  - una segunda válvula de parada (9) para aislar la célula de análisis (8) en caso de mantenimiento.
2. Unidad de separación de xilenos en lecho móvil simulado, llamada unidad LMS, según la reivindicación 1, en la que la célula de análisis (8) y el optrodo (10) están contenidos en la misma célula de confinamiento.
3. Unidad de separación de xilenos en lecho móvil simulado, llamada unidad LMS, según la reivindicación 1, que comprende una fibra óptica de entrada en la que el optrodo (10) se conecta a dicha fibra óptica de entrada que lleva una señal láser de longitud de onda comprendida entre 400 y 1080 nm y preferentemente comprendida entre 520 y 785 nm.
4. Unidad de separación de xilenos en lecho móvil simulado, llamada unidad LMS, según la reivindicación 1, en la que en caso de mantenimiento en la vía de análisis VA1, la vía de análisis VA2 se configura para conectarse a la corriente de circulación interna del adsorbedor (A) hacia el adsorbedor (B).
5. Unidad de separación de xilenos en lecho móvil simulado, llamada unidad LMS, según la reivindicación 1, en la que el volumen total del circuito entre el punto de extracción y el punto de medida es tal que el tiempo de circulación entre dichos puntos está comprendido entre 1 y 75 segundos, estando comprendida la velocidad lineal en la célula (8) entre 0,02 y 0,25 m/s.
6. Método de análisis de las concentraciones en una unidad de separación de xilenos en lecho móvil simulado, llamada unidad LMS, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por el hecho de que los elementos del dispositivo se calculan para asegurar la combinación de condiciones operativas siguientes a nivel de la célula de análisis (8):
- 1) muestra sustancialmente exenta de partículas sólidas en suspensión (conteniendo menos de 10 ppb,

## ES 2 763 648 T3

- 2) muestra cuya temperatura está comprendida entre 20 °C y 60 °C,
- 3) muestra cuya presión está comprendida entre 0,2 y 0,5 MPa,
- 4) velocidad lineal comprendida entre 0,02 y 0,25 m/s, preferentemente entre 0,05 y 0,2 m/s y, de manera muy preferente, entre 0,08 y 0,12 m/s.

5  
7. Método de análisis de las concentraciones en una unidad de separación de xilenos en lecho móvil simulado, llamada unidad LMS, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que en caso de funcionamiento degradado de la unidad en lecho móvil simulado se puede desconectar la línea de muestreo de la primera vía de análisis para conectarla en uno de los puntos siguientes:

- 10
- el extracto a la salida del adsorbedor, justo aguas arriba de la válvula de control de extracto: eligiéndose el par temperatura presión de la siguiente manera: presión variable de 0,9 a 1,4 MPa, temperatura en el intervalo de 150 °C a 185 °C.
  - 15 - el refinado a la salida del adsorbedor: justo aguas arriba de la válvula de control de refinado: eligiéndose el par temperatura presión de la siguiente manera: presión variable de 0,9 a 1,4 MPa, temperatura comprendida entre 150 °C y 185 °C.

20 8. Método de análisis de las concentraciones en una unidad de separación de xilenos en lecho móvil simulado, llamada unidad LMS, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la segunda vía de análisis (VA2) se aplica a uno de los puntos de extracción siguientes:

- Refinado destilado (REF DEST): localizado en la descarga de la bomba de carga de la unidad de isomerización, temperatura comprendida entre 120 °C y 160 °C, presión comprendida entre 1 y 1,6 MPa,
- 25 - Carga: localizada entre la descarga de la bomba de carga y la válvula de control de carga, temperatura comprendida entre 150 °C y 185 °C, presión comprendida entre 1,6 y 2 MPa,
- Líquido de recirculación reenviado del pie del adsorbedor (A) hacia la cabeza del adsorbedor

(B), temperatura comprendida entre 0 °C y 80 °C, presión comprendida entre 0,15 y 0,5 MPa relativa.

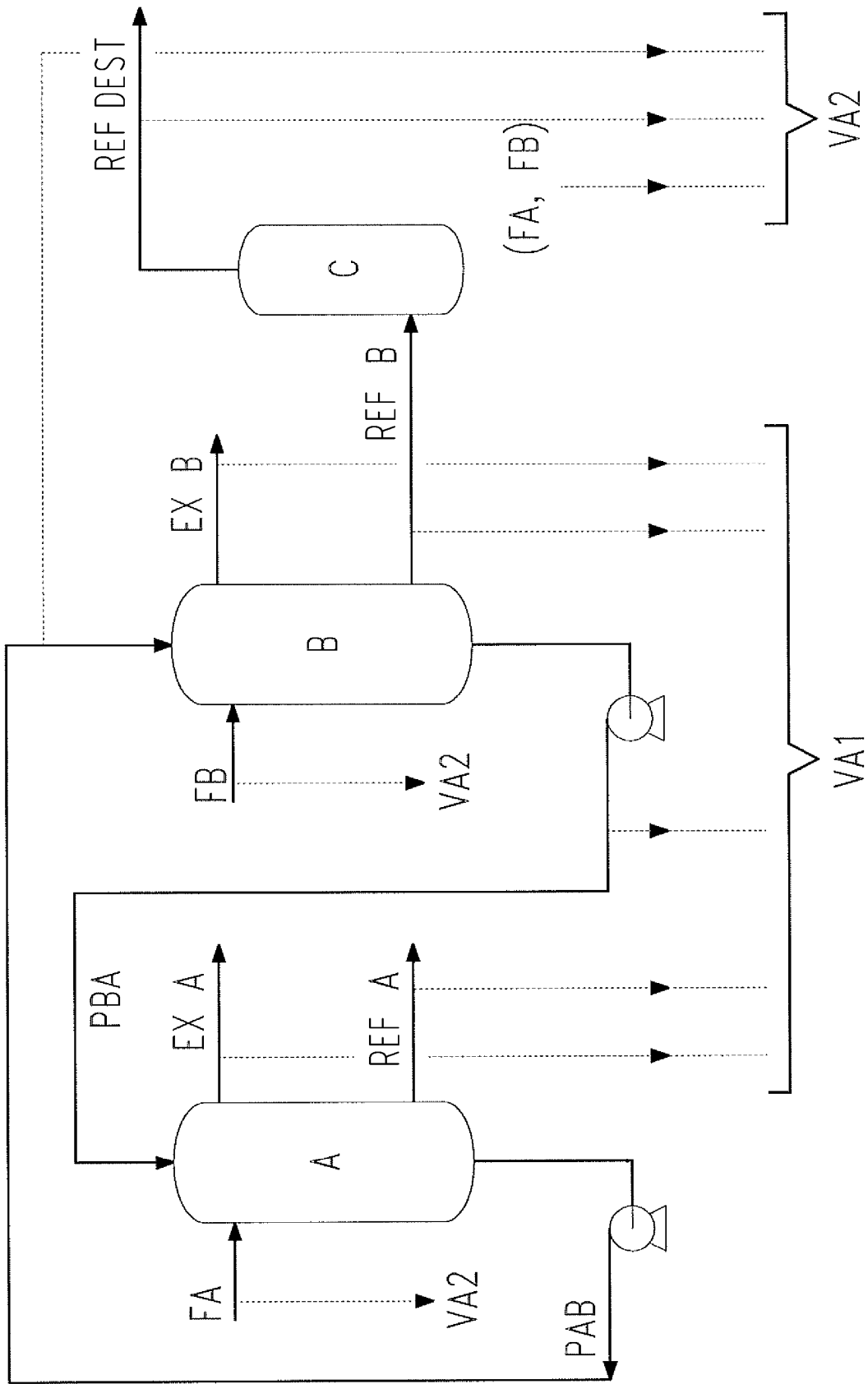


FIGURA 1

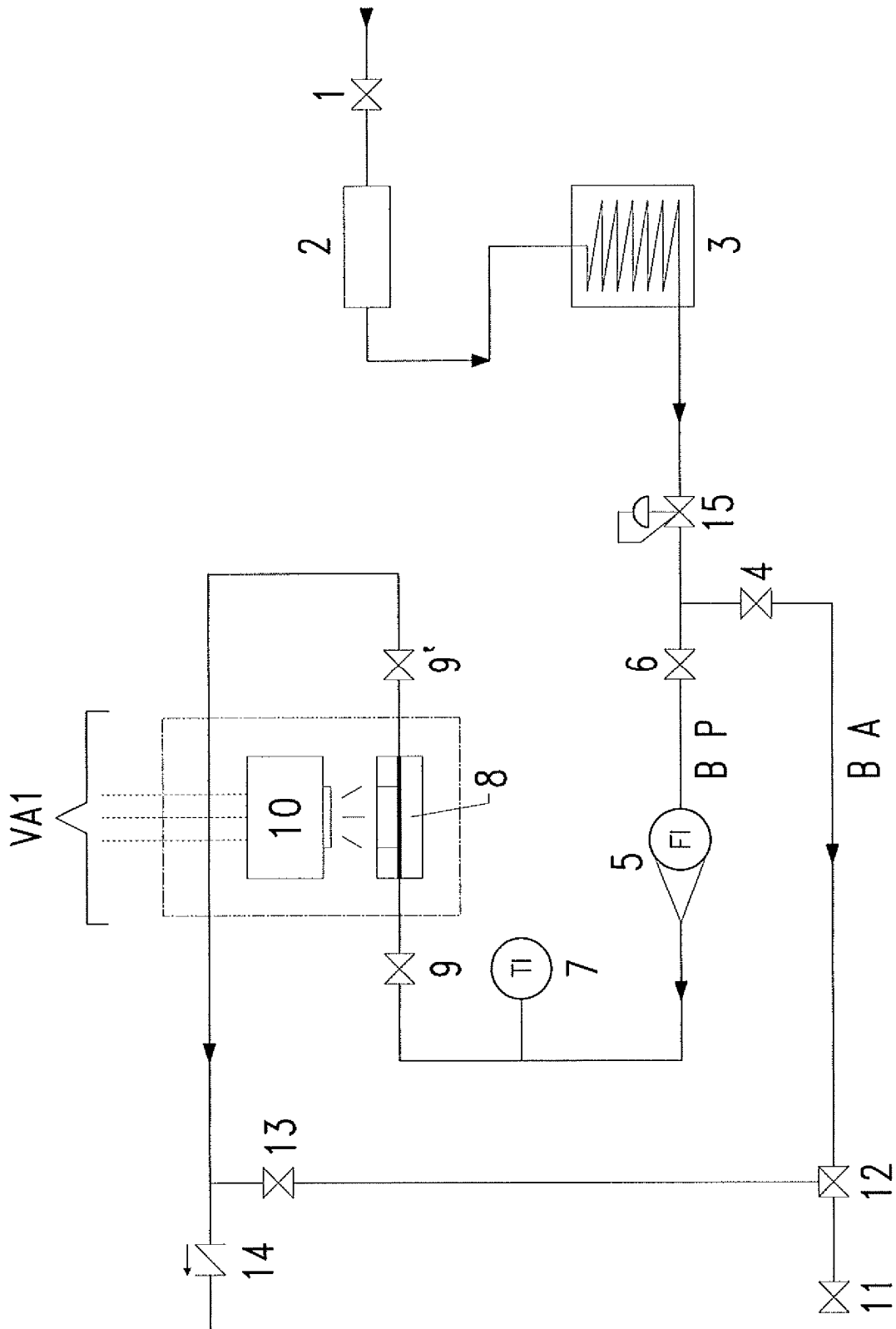


FIGURA 2